

DESARROLLO DE PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ MEDIANTE OXIDACIÓN
ELECTROLÍTICA POR PLASMA (PEO), SOBRE EL SUSTRATO Ti6Al4V ELI
PREVIAMENTE NITRURADA POR DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR PVD

CRISTIAN YESID CHAPARRO GARNICA
FRANCY CATALINA GARCÍA RUEDA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN
BUCARAMANGA

2014

DESARROLLO DE PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ MEDIANTE OXIDACIÓN
ELECTROLÍTICA POR PLASMA (PEO), SOBRE EL SUSTRATO Ti6Al4V ELI
PREVIAMENTE NITRURADA POR DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR PVD

CRISTIAN YESID CHAPARRO GARNICA
FRANCY CATALINA GARCÍA RUEDA

Trabajo de Grado para optar por el título de
Ingeniero Metalúrgico

Director

CUSTODIO VASQUEZ QUINTERO
Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.

Codirector

HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN
Ingeniero metalúrgico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
GRUPO DE INVESTIGACIONES EN CORROSIÓN
BUCARAMANGA

2014

DEDICATORIA

Especial dedicatoria para Dios y mi familia, los cuales han estado junto a mi en todos los momentos de mi vida. Con su apoyo y dedicación han logrado inspirarme y motivarme para enfrentar las adversidades de la vida. A mis padres Luis Chaparro y Sonia Garnica que se han esforzado por brindarme una educación de calidad, a mi abuela Emma por su dedicación todos los días y brindarme lo mejor de ella en cada momento. A mis hermanos que siempre han estado apoyándome y aconsejándome en los buenos y no tan buenos momentos. A Natalia Toloza, esa mujer que lleva mucho a mi lado brindándome amor, cariño y comprensión, una de las principales fuentes de motivación; los momentos compartidos a su lado han sido de los mejores que he vivido en mi etapa como estudiante.

De igual forma dedico este logro a los profesores que han pasado durante mi preparación como profesional, a los profesores del bachillerato y especialmente a los profesores de la escuela de ingeniería metalúrgica los cuales han brindado gran parte de sus conocimientos a mi formación.

A mis compañeros con los que he compartido muy buenas experiencias en esta etapa tan fructífera de mi vida.

Cristian Yesid Chaparro Garnica.

DEDICATORIA

Con todo mi cariño para Diosito, mi papá Luis, mi mamá Fermina y mi hermanito Diego que hicieron lo posible en la vida para que yo pudiera lograr mis metas, por motivarme y darme la mano cuando sentía que el camino se estrechaba, a ustedes por siempre mi corazón y mi agradecimiento. A Edguitar, por su paciencia, comprensión, bondad, amor y sacrificio, cada día me enseñas a ser mejor persona, gracias por estar siempre a mi lado.

A mis maestros que con sus lecciones y experiencias me formaron como una persona de bien y preparada para los retos que pone la vida. Especialmente al profesor Custodio Vásquez Quintero por guiarme en mi vocación de la docencia y la investigación.

Francy Catalina García Rueda

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a la empresa Tratar S.A con sede en Medellín por la preparación preliminar de las probetas que se utilizaron como elementos de estudio.

Agradecimiento muy especial para el Grupo de Investigaciones en Corrosión por permitir desarrollar la presente investigación en sus instalaciones y disponer de los equipos y reactivos necesarios para el desarrollo de la misma.

Agradecimiento al profesor Ángel Meléndez por su disposición y colaboración en la implementación de equipos del laboratorio de electroquímica, tales como el equipo de mediciones de Ángulo de Contacto, el Potenciostato / Galvanostato AUTOLAB y el baño de recirculación.

Agradecimientos a los docentes Custodio Vásquez Quintero, Hugo Armando Estupiñán y Darío Yesid Peña por su orientación durante el desarrollo de la investigación.

Agradecimientos a los Ingenieros metalúrgicos Javier Rojas y Jhon Harrison Sierra Uribe, Físico Anderson Sandoval Amador.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	17
OBJETIVOS	19
1.ESTADO DEL ARTE	20
2.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.RESULTADOS Y ANÁLISIS	33
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO Ti6Al4V ELI	33
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO OBTENIDO POR PROCESO ELECTROLÍTICO DE ANODIZADO	34
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA POR PLASMA O ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO APQ	36
3.3.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido	37
3.3.2 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica	39
3.3.3 Caracterización por mediciones de mojabilidad o ángulo de contacto.....	40
3.3.4 Caracterización por Espectroscopía de Energía Dispersiva.....	41
3.3.5 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.....	43
3.3.6 Evaluación tribológica mediante ensayos de Pin On Disk.....	44
3.3.7 Caracterización de la microdureza en los sustratos Ti6Al4V ELI.....	50
3.3.8 Caracterización por Difracción de Rayos X.....	50
3.3.9 Evaluación del comportamiento electroquímico	52
3.3.9.1 Circuitos equivalentes correspondientes a la simulación del comportamiento electroquímico del Ti6Al4V ELI recubierto por APQ	59
3.3.10 Análisis estadístico por el programa STATGRAPHIC.....	63
4. CONCLUSIONES.....	66
5.RECOMENDACIONES.....	68
CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
BIBLIOGRAFÍA	74
ANEXOS.....	76

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Espectro de energía dispersiva de rayos X del sustrato metálico Ti6Al4V ELI sin modificación superficial	33
Figura 2. Espectro de energía dispersiva de rayos X del sustrato metálico Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruración)	33
Figura 3. Espectro infrarrojo obtenido del óxido de titanio producto del proceso electrolítico de anodizado	34
Figura 4. Cronoamperograma comparativo del anodizado potencioestático en H_2SO_4 sobre diferentes condiciones superficiales del sustrato Ti6Al4V ELI	35
Figura 5. Curvas cronopotenciométricas comparativas de los procesos galvanostático de Anodizado por Plasma Químico	36
Figura 6. Micrografías por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI; a) 0.05M de silicio sin tratamiento térmico, b) 0.1M de silicio sin tratamiento térmico.	37
Figura 7. Micrografías por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI; a) 0.05M de silicio con tratamiento térmico a 450°, b) 0.05M de silicio con tratamiento térmico a 650°C.	37
Figura 8. Micrografías por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI; a) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 450°, b) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 650°C	38
Figura 9. Topografía por MFA del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI modificadas superficialmente (nitruradas) a) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 450°; b) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 650°C	39
Figura 10. Espectros infrarrojos comparativos de las muestras recubiertas por APQ sin y con tratamiento térmico	44
Figura 11. Curvas típicas representativas del coeficiente de fricción; a) Ti6Al4V ELI Vs. Ti6Al4V ELI modificada superficialmente, b) Ti6Al4V ELI con y sin recubrimiento, c) Ti6Al4V ELI modificada superficialmente con y	46

	sin recubrimiento	
Figura 12.	Topografía por AFM tomada de las muestras de Ti6Al4V ELI; a) sin modificación superficial; b) con tratamiento de deposición de nitrógeno	49
Figura 13.	Micrografías de la probeta Ti6Al4V-ELI modificada superficialmente por nitruración y recubierta por la técnica APQ, después de la prueba de pin sobre disco. a) Micrografía a 50X aumentos; b) Micrografía SEM a 2500X aumentos	49
Figura 14.	Difractogramas de rayos x de los sustratos con recubrimiento mediante APQ a [Si]=0,1M; a) sin TT; b) Tratamiento Térmico a 450°C; c) Tratamiento Térmico a 650°C. (HA=hidroxiapatita, W=whitoklita, A=anatasa y R=rutilo)	51
Figura 15.	Diagramas de Nyquist para los sustratos Ti6Al4V ELI; a) Condiciones iniciales, b) Sin modificación superficial, c) Con modificación superficial (nitruración)	53
Figura 16.	Diagramas de módulo de Bode para los sustratos Ti6Al4V ELI; a) Condiciones iniciales, b) Sin modificación superficial, c) Con modificación superficial (nitruración)	55
Figura 17.	Diagramas del ángulo de fase de Bode para los sustratos Ti6Al4V ELI; a) Condiciones iniciales, b) Sin modificación superficial, c) Con modificación superficial (nitruración)	57
Figura 18.	Circuitos equivalentes para el análisis de los datos; a) sustrato Ti6Al4V ELI, b) sustrato Ti6Al4V ELI anodizado, c) Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial (nitrurados) recubiertos por APQ.	61
Figura 19.	Diagramas de Pareto y gráficas de efectos estandarizados para las variables respuestas; a) Rp inicial, b) Rp después de 2 ½ horas, c) Mojabilidad.	64

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.	Metodología experimental implementada para el desarrollo de la investigación	25
Tabla 2.	Composición del electrolito para la aplicación del APQ	28
Tabla 3.	Variaciones en la concentración de silicio para la aplicación del APQ	28
Tabla 4.	Diseño factorial de experimentos 2 ³	29
Tabla 5.	Composición elemental del sustrato metálico Ti6Al4V ELI sin modificación superficial	33
Tabla 6.	Composición elemental del sustrato metálico Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruración)	33
Tabla 7.	Mediciones promedias de ángulos de contacto para diferentes condiciones de preparación superficial de los sustratos metálicos Ti6Al4V ELI	40
Tabla 8.	Composición química de los recubrimientos obtenidos por APQ y su respectiva relación Ca/P	42
Tabla 9.	Fases del fosfato de calcio como base del hueso mineral [2]	42
Tabla 10.	Resultados de la medición de desgaste adquiridos por la prueba de Pin sobre disco	45
Tabla 11.	Mediciones de microdureza del sustrato Ti6Al4V ELI sin modificación superficial y el sustrato Ti6Al4V ELI modificado superficialmente (nitrurado)	50
Tabla 12.	Datos de los circuitos equivalentes correspondientes a la simulación del comportamiento electroquímico del Ti6Al4V ELI recubierto por APQ.	62
Tabla 13.	Indicativos del diagrama de Pareto	63
Tabla 14.	Análisis de varianza para mojabilidad por el programa STATGRAPHICS	65

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Micrografías por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI sin modificación superficial; a) 0.05M de silicio con tratamiento térmico a 650°; b) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 450°C, c) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 650°	76
Anexo B. Ángulos de contacto para las diferentes condiciones superficiales del sustrato Ti6Al4V ELI; a) Ti6Al4V ELI, b) Ti6Al4V ELI anodizado, c) Ti6Al4V ELI recubierto por APQ [Si]: 0.05 M sin tratamiento térmico, d) Ti6Al4V ELI recubierto por APQ [Si]: 0.1 M sin tratamiento térmico, e) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 450°C, f) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 650°C, g) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.1 M con tratamiento térmico 450°C, h) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.1 M con tratamiento térmico 650°C, i) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 450°C, j) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 650°C, k) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.1M con tratamiento térmico 450°C, l) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.1M con tratamiento térmico 650°C,	76
Anexo C. Tabla de composición elemental por EED y micrografías por MEB de los recubrimientos obtenidos por APQ a) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ con [Si]: 0.1 M y tratado térmicamente a 450°C, b) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ con [Si]: 0.1 M y tratado térmicamente a 650°C.	78
Anexo D. Regresiones lineales de ajuste para las variables respuesta	79
Anexo E. Optimización de las múltiples variables respuesta	79

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE PELÍCULAS DE $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA POR PLASMA (PEO), SOBRE EL SUSTRATO Ti6Al4V ELI PREVIAMENTE NITRURADA POR DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPOR PVD.*

AUTORES: CHAPARRO GARNICA, Cristian Yesid

GARCÍA RUEDA, Francy Catalina.**

PALABRAS CLAVES: Sustrato Ti6Al4V ELI, nitruración por PVD, APQ o PEO, Pin on disk, EIS, biocompatible.

DESCRIPCIÓN: Estudios previamente realizados indican que el sustrato Ti6Al4V ELI clasifica como una de las aleaciones más atractivas para las actuales aplicaciones biomédica principalmente por su carácter biocompatible, sin embargo presenta pobres propiedades tribológicas como consecuencia de su reducida resistencia al desgaste, baja dureza e inestabilidad del coeficiente de fricción. En este estudio se desarrollaron películas de $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ implementando como técnica de deposición el Anodizado por Plasma Químico APQ u Oxidación Electrolítica Por Plasma PEO; los recubrimientos se depositaron en superficies de Ti6Al4V ELI sin y con previa modificación superficial (nitruración por PVD a 520°C). Las variables en estudio consideradas son: la condición superficial de los sustratos, la concentración molar de silicio en el electrolito usado para obtener los recubrimientos por APQ ($[\text{Si}]=0.05\text{M}$ y 0.1M) y el tratamiento térmico aplicado a los mismos ($T^\circ=450^\circ\text{C}$ y 650°C). Se caracterizó morfológicamente la superficie por Microscopía Electrónica de Barrido MEB. Los enlaces generados, cristalinidad y composición de los recubrimientos se determinaron bajo el uso de las técnicas FTIR, DRX y EED. Las modificaciones aplicadas al material en cuanto a propiedades mecánicas como dureza y resistencia al desgaste se definieron por las técnicas de Microdureza y Pin on Disk, respectivamente. Y finalmente mediante EIS se evaluó las propiedades electroquímicas del material en cuestión.

* Trabajo de grado

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

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF TiO₂-CaO-P₂O₅-SiO₂ PRINTS USING ELECTROLYTIC OXIDATION WITH PLASMA (PEO), ON Ti6Al4V ELI SUBSTRATE PREVIOUSLY NITRIDING BY PHYSICS DEPOSITION OF PVD VAPOR.*

AUTHORS: CHAPARRO GARNICA, Cristian Yesid

GARCÍA RUEDA, Francy Catalina.**

KEY WORDS: Ti6Al4V ELI Substrate, PVD nitriding, APQ or PEO, Pin on disk, EIS, biocompatible.

DESCRIPTION: Previous studies made shows that Ti6Al4V ELI substrate classifies as one of the more attractive alloys for the current biomedical applications because of its biocompatibility. However it has little tribological proprieties as consequence of its little wear resistance, low hardness level and friction coefficient instability. TiO₂-CaO-P₂O₅-SiO₂ prints are developed in this study as deposition technique. Chemical Plasma Anodized or Electrolytic Plasma Oxidation; the coatings were deposited on Ti6Al4V ELI surfaces with or without previous surface modification (Nitriding with PVD up to 520 °C). The variables studied are: substrate's surface condition, molar silicon concentration in the electrolytic used for APQ surface obtaining ([Si]=0.05M y 0.1M) and the heat treatment applied (T°=450°C y 650°C). The surface was morphologically characterized by Scanning electron microscopy (SEM). The generated links, The surface crystallinity and composition were determined using FTIR, DRX and EED techniques. The modifications applied to on the material talking about mechanic proprieties such as harness and wear resistance were defined by microhardness and Pin on Disk techniques. Finally, the electrochemical proprieties of the material where evaluated using EIS.

* Trabajo de grado

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

INTRODUCCIÓN

A través de la historia, diversas áreas del conocimiento científico y tecnológico se han dedicado a la resolución de problemas y el mejoramiento de la condición humana mediante el emprendimiento de acciones para la promoción del bienestar y la salud. De esta manera, elementos tales como los implantes, se han desarrollado y mejorado constantemente como respuesta a las diversas complicaciones que se pueden generar en los pacientes para suplir algunas necesidades como el soporte del ambiente biológico, promoción de interacción funcional, condiciones de carga y desgaste.

La selección de los materiales para la fabricación de implantes se basa en las necesidades del paciente y todas aquellas características o propiedades superficiales que conllevan a respuestas específicas en la regeneración de cada uno de los tejidos biológicos. Los metales, cerámicas, polímeros y materiales compuestos, encierran los grupos donde se encuentran los materiales comúnmente usados para la fabricación de implantes.

Para aplicaciones biomédicas el Ti6Al4V ELI clasifica como la aleación más atractiva por sus baja densidad, buenas propiedades mecánicas, elevada resistencia frente a la corrosión y biocompatibilidad; sin embargo presenta dos grandes preocupaciones, la primera se constituye por la generación de partículas de abrasión en la superficie de las articulaciones artificiales, por lo tanto, su reducida resistencia al desgaste, baja dureza, inestabilidad del coeficiente de fricción resumen el pobre comportamiento tribológico. En este sentido para mejorar las propiedades superficiales del Ti6Al4V ELI se utilizan técnicas de modificación como la nitruración por plasma o la nitruración por Deposición Física de Vapor; la segunda preocupación es la inercia química del Ti6Al4V ELI que lo hace carente de capacidad bioactiva, por ende se han implementado diversas técnicas para tratar de mejorar sus características superficiales, ya sea por patronamiento, método del Sol-Gel, polimerización superficial, electrodeposición y recubrimientos superficiales [1].

Mientras tanto los fosfatos de calcio basados en biocerámicas son reconocidos por su éxito en aplicaciones biomédicas debido a su semejanza al componente inorgánico del hueso lo que resulta prometedor para aplicaciones ortopédicas menos invasivas. El silicio se implementa comúnmente en estas biocerámicas como sustituyente o como dopante ya que mejora algunas propiedades como la estructura química, resistencia mecánica y biocompatibilidad de la superficie y la bioactividad de la hidroxiapatita obtenida [2]. La gran desventaja de estos materiales se basa en sus insuficientes propiedades mecánicas cuando se trata de sustituir un tejido duro [3].

La idea de los recubrimientos cerámicos sobre aleaciones de titanio nace como un enfoque a la resolución de las desventajas en los biomateriales cerámicos y metálicos; de esta manera se busca mejorar en conjunto el funcionamiento de la prótesis. **La oxidación electrolítica por plasma** también es conocida como **Anodizado por Plasma Químico APQ** es una técnica cómoda y eficaz para depositar recubrimientos de cerámicas en la superficie del Titanio, Aluminio, Magnesio y sus aleaciones. Introduce variadas especies o elementos a los óxidos de titanio producidos, generando recubrimientos porosos, con buena unión interfacial y adecuada para modificar sustratos con geometría complicada [4].

En la presente investigación se obtuvo recubrimientos vitrocerámicos de $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ conformados por técnicas de Anodizado por Plasma Químico APQ y tratadas térmicamente sobre un sustrato metálico de Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial (nitrurado) para estudiar de manera comparativa las propiedades morfológicas, composicionales, electroquímicas, tribológicas y la mojabilidad; de esta manera, deducir finalmente si la nitruración sobre el sustrato metálico de Ti6Al4V ELI ofrece resultados favorables para su aplicación como implante óseo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar películas de $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ mediante Oxidación Electrolítica por Plasma PEO, sobre el sustrato Ti6Al4V-ELI previamente nitrurada por Deposición Física de Vapor PVD.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Obtener películas de $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ mediante PEO, variando la concentración de silicio en el electrolito, sobre la aleación Ti6Al4V-ELI previamente nitrurada por Deposición Física de Vapor PVD.
- ❖ Aplicar un tratamiento térmico a los recubrimientos de $\text{TiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ obtenidos, variando la temperatura de exposición.
- ❖ Evaluar la estabilidad de las superficies obtenidas, mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.
- ❖ Determinar el coeficiente de fricción (propiedad tribológica) y la mojabilidad de las superficies de Ti6Al4V ELI previamente nitrurada por PVD y tratadas por PEO.

1. ESTADO DEL ARTE

La columna vertebral es la estructura que soporta, estabiliza y permite mover el cuerpo; faculta actividades como caminar, inclinarse y sentarse; está compuesta por vertebras apiladas una sobre otra, separadas por discos intervertebrales o cartílagos fibrosos que actúan como amortiguadores y permiten el constante movimiento. Cerca de 40 años ha tomado investigar el reemplazo de disco artificial, además de ser poco común y el número de pacientes satisfechos es reducido; el reto se ha enfocado en ofrecer un reemplazo seguro, confiable, duradero y con capacidad de imitar complejos rangos de movimiento [5], [6].

Entre las opciones de tratamiento quirúrgico implementadas a lo largo de la historia se encuentran: la disectomía, estabilización dinámica interespinosa, terapia electrotermal intradiscal, artrodesis, nucleoplastía y reemplazo total del disco lumbar RTDL. La artrodesis ha sido utilizada por décadas, sin embargo elimina el movimiento y puede causar degeneración temprana. El RTDL fue desarrollado para evitar las desventajas de la artrodesis y se considera una opción de tratamiento viable. En enero de 2000 a diciembre de 2007 se realizó un estudio comparativo por parte del Instituto de Rehabilitación de México entre los 3 tipos de RTDL más desarrollados: Prodisc-L, Maverick y Charité; se observó que las tres prótesis son adecuadas para el tratamiento de la enfermedad degenerativa de disco lumbar, el seguimiento actual arroja buenos resultados, aunque la movilidad se mantuvo más en la prótesis Charité que en la Prodisc-L y la Maverick [7].

Así mismo, las investigaciones sobre liberación de partículas de abrasión generadas en la superficie de las articulaciones artificiales sometidas a constantes cargas y movimientos, conllevó a la aplicación de técnicas prometedoras que mejoran la dureza y resistencia al desgaste, tales como: Deposición Física de Vapor PVD, implantación iónica, plasma spray y nitruración mediante láser. En los últimos 20 años, la deposición en fase vapor de tipo físico PVD ha tenido su mayor auge tanto a nivel académico como industrial. Implica la deposición de átomos, moléculas e iones de nitrógeno sobre el sustrato, donde se condensan y se equilibran energéticamente en la superficie, se difunden, forman núcleos que luego crecen y acaban formando el recubrimiento; las

temperaturas manejadas comúnmente se encuentran entre 150°C y 500°C para controlar los gases contaminantes y evitar la interacción con el aire y presiones bajas cercanas a 1 Pa [8].

En 2010 M. Mubarak Ali, realizó una investigación sobre la influencia de la nitruración por PVD bajo atmósferas puras de nitrógeno y mixtas de nitrógeno e hidrógeno en relación 3:1 en aleaciones de Ti6AL4V; se encuentra que las durezas obtenidas son mayores en las muestras tratadas en atmosferas mixtas a tiempos cortos y así mismo disminuye el coeficiente de fuerza tangencial [9].

Antes de 1960 el principal objetivo en el área de las cerámicas era la caracterización; así pues en la década de 1920, Jong observó por primera vez las similitudes entre los patrones de difracción de rayos X del mineral óseo y del fosfato de calcio conocido como hidroxiapatita. Más tarde Posner y compañeros de trabajo identificaron la estructura cristalográfica de mineral óseo y hidroxiapatita. Sin embargo durante los últimos 30 a 40 años se han presentado los más importantes avances en el desarrollo del campo de las biocerámicas para la reparación y reconstrucción del esqueleto [10].

Entre los más importante contribuyentes se incluye a profesores como Bonfield, Hench, DeGroot y Kokubo con los profesores Zhang, Aoki y Jarcho, todos ofreciendo avances importantes en el Reino Unido, Europa, EE.UU, Japón y China. A principios de la década de 1970, Hench informó que las composiciones particulares con la Sistema $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ con adiciones de B_2O_3 y CaF_2 formaban un enlace fuerte y adherente con el hueso. Hench, también formuló unos niveles de comparación para la sílice que permitían conocer las velocidades de enlace directo al hueso; por ejemplo, entre el 42% y 53% se forma un vínculo rápido con el hueso, entre 54% y 60% se requieren 2 a 4 semanas para enlazarse, mientras que a más del 60% de sílice no lograba un enlace directo. Y finalmente Hench clasifica los materiales de acuerdo a la osteoconducción y osteoproducción [10].

El silicio en la reparación ósea es un nutriente esencial, desde sus iniciales aplicaciones Carlisle en 1970 identificó la formación anormal del hueso por deficiencia de silicio. Más tarde Schwarz confirmó la influencia del silicio como un agente de reticulación en los

tejidos conectivos. Varios estudios han demostrado que el silicio mejora la bioactividad, es decir, la capacidad que tiene un material de interactuar químicamente con los tejidos del organismo [2].

En 1982, Kokubo desarrolla un nuevo material vitrocerámico conocido como Apatita-Wollastonita A-W, caracterizada por ser una agrupación de pequeñas partículas de apatita reforzaron efectivamente por Wollastonita. La resistencia a la flexión, resistencia a la fractura y el módulo de Young son los más altos valores entre vitrocerámicos y las cerámicas activas, que le permite ser utilizado en algunas de las aplicaciones de mayor carga a compresión, tal como las prótesis de columna vertebral. Además, Kokubo y compañeros de trabajo desarrollaron una solución de iones similares en composición a la del plasma sanguíneo humano. Se encontró que, cuando las muestras eran sumergidas en fluido corporal simulado, una capa de hidroxiapatita carbonatada se formaba sobre la superficie y la velocidad a la que ésta se producía podría estar correlacionada con la actividad probable de la muestra en vivo [10].

Posteriormente se estableció la familia de fosfatos de calcio con las diferentes relaciones calcio a fósforo; la Hidroxiapatita con relación molar de 1.667 presenta la mejor estabilidad respecto a otros fosfatos, los fosfatos tricálcicos son biodegradable, si las relaciones de calcio a fósforo Ca/P sufren desequilibrios leves puede conducir a la aparición de fases extrañas, si las relaciones Ca/P son inferiores a 1.67 puede haber fosfatos de calcio tipo alfa o beta, si la relación Ca/P es mayor a 1.67 óxidos de calcio pueden estar presentes junto a la Hidroxiapatita. Los compuestos con una relación Ca/P menor que 1 no son adecuados para la implantación biológica debido a su alta solubilidad [10].

Más recientemente, el interés se ha dirigido hacia las ventajosas propiedades de la cerámica, incluyendo sus excelentes niveles de resistencia química, resistencia a la compresión y resistencia al desgaste. Por ello se han implementado técnicas de deposición de recubrimientos como el Anodizado por Plasma Químico APQ que opera a potenciales por encima de la tensión de ruptura de una película de óxido que crece en la superficie de un ánodo de metal pasivado y se caracteriza por múltiples arcos que se mueve rápidamente sobre la superficie tratada. Los principales compuestos depositados se componen de óxidos, tanto del sustrato como elementos de modificación presentes en

el electrolito. Las temperaturas locales durante la generación del arco son extremadamente altas aunque la temperatura del sustrato comúnmente está por debajo de 100 °C. Los recubrimientos finalmente obtenidos se caracterizan por capas resistentes, de buen grosor y excelente adhesión; además, los costos de producción resultan competitivos respecto a los procesos de anodizado convencionales [11].

Los procesos de deposición de recubrimientos se empezaron a estudiar hace más de un siglo, cuando Sluginov descubrió los fenómenos de descarga asociados con las electrolisis y en 1930 Günterschultze y Betz lo estudiaron a detalle, pero solo hasta 1960 McNiell y Gruss depositaron niobato de cadmio sobre un ánodo de cadmio mediante una descarga de arco en un electrolito que contiene Niobio. En la década de 1970 se realizó la deposición de óxido sobre un ánodo de aluminio por parte de Markov y colaboradores. Más tarde esta técnica se mejoró y tempranamente se denominó "oxidación por micro-arco". En la década de 1980 se estudió con más detalle la deposición de óxidos en varios metales usando descarga de arco superficial, en Rusia por Snezhko y colaboradores, Markov y colaboradores, Fyedorov, Gordienko y colaboradores, también en Alemania se investigó por parte de Kurze y colaboradores. Éste se constituyó el punto de partida para introducir la oxidación por micro-arco como una técnica de aplicación industrial. Además, los investigadores en los EE.UU. y China también se involucraron en este campo [11].

Los procesos de Anodizado por Plasma Químico APQ u oxidación por micro-arco también han sido estudiados por Mazza y colaboradores en 1978, los cuales mostraron que la densidad de corriente crítica para el inicio del proceso depende de varios factores como forma, tamaño y orientación del electrodo. Además, demostraron que la geometría de la celda y la vibración mecánica proporcionada al electrodo y electrolito tienen efecto sobre la densidad de corriente crítica para la formación del plasma. Por otro lado, Sengupta y colaboradores (1997) en sus estudios revelaron que al aumentar el diámetro del ánodo se requiere aplicar un mayor voltaje y densidad de corriente para formar un plasma estable [12]. Klavkiv en 1995 también realizó trabajos sobre los procesos de plasma electrolítico y sugiere que la temperatura del plasma se ubica en un rango de 6 a 7×10^3 grados Kelvin. Las burbujas del plasma que se encuentran a alta temperatura se rodean del electrolito relativamente frío (aproximadamente el punto de ebullición del agua), esto produce un enfriamiento en el plasma. Y como último llega la implosión de la

burbuja sobre la superficie del material tratado introduciendo así los iones presentes en el electrolito [13].

En 1995, se realizaron pruebas a un recubrimiento de hidroxiapatita en un modelo animal. Caulier y colaboradores confirmaron que los recubrimientos post-tratados térmicamente muestra una menor reducción en el espesor de recubrimiento que los revestimientos de HA no tratados [14]. En un artículo publicado por S.J. Ding, T.H. Huang, C.T. Kao en 2003, se dio a conocer que los recubrimientos de HA que contienen SiO₂, CaO, P₂O₅ o Na₂O tratados térmicamente a 650°C dan lugar a la recristalización de fosfato de calcio amorfo y la conversión de fases de no apatita en apatita [15]. Otras investigaciones sobre la cristalinidad de los recubrimientos fueron realizados en 1996 por M. Nagano y colaboradores, donde evaluaron la adherencia y resistencia a la degradación de recubrimientos de fosfato de calcio amorfo, los cuales fueron comparados con hidroxiapatita cristalina. Se encontró que los recubrimientos cristalinos son más resistentes a la corrosión, pero presentan menores propiedades de osteointegración con respecto a los de fosfato de calcio amorfo [16].

Nie y colaboradores en el año 2000 realizaron un estudio sobre un recubrimiento de HA/TiO₂ depositado en un sustrato de Ti (Ti6Al4V) por un proceso híbrido de oxidación por micro-arco (proceso de plasma electrolítico anódico) y electroforesis. Determinaron que el recubrimiento HA/TiO₂ presentó mayor fuerza de adhesión en comparación con un recubrimiento de HA depositado mediante los otros procesos, tales como pulverización catódica o de sol-gel. El proceso de oxidación por micro-arco o plasma electrolítico es un proceso de fusión localizada el cual conlleva a la sinterización del recubrimiento de HA [17].

En 2012, el ingeniero metalúrgico Javier Rojas perteneciente al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC de la Universidad Industrial de Santander dio inicio a la tesis de maestría titulada "Relación entre el comportamiento nanomecánico y las propiedades nanotribológicas del sustrato Ti6Al4V-ELI con recubrimientos Duplex TiN/TiO₂-CaO-P₂O₅-SiO₂ obtenidos por nitruración PVD y anodización por plasma electroquímico PEO", bajo la dirección del profesor Darío Yesid Peña y Hugo Armando Estupiñán.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla1. Metodología experimental implementada para el desarrollo de la investigación

ETAPA	DESCRIPCIÓN DE LA ACTIVIDAD	
1	Consulta bibliográfica	
2	Organización de actividades y pruebas	
3	Caracterización del sustrato metálico con y sin modificación superficial	
4	Preparación superficial de las probetas	Sustrato sin modificación superficial (8 muestras) y con modificación (8 muestras)
5	Proceso electrolítico de Anodizado Potencioestático	
6	Proceso de Anodizado por Plasma Químico APQ	Variables: 2 concentraciones de silicio en el electrolito entre 0.05 y 0.1 M.
7	Tratamiento térmico a los recubrimientos obtenido por APQ	Variables: temperaturas entre 450 °C y 650 °C. Tiempo de 2 horas.
8	Caracterización por: MEB, EED, DRX, IR FT, MFA, Microdureza, Tensión superficial , PIN ON DISK Y EIE	
9	Inmersión en SBF (2 horas y media)	
10	Caracterización por MEB, EED, y EIE	
11	Análisis de resultados, conclusiones y elaboración del informe final	

Etapa 1: Consulta bibliográfica

Diversas fuentes de consulta tales como artículos de revistas especializadas, bases de datos y tesis permiten ampliar la base del conocimiento teórico y los aportes prácticos más recientes acerca de los temas de relevancia para el proyecto, finalmente para fundamentar el análisis y discusión de resultados.

Etapa 2: Organización de actividades y pruebas

Se establece las fases de acción del proyecto (revisión bibliográfica, preparación de muestras y equipos, técnicas de caracterización morfológica y composicional, evaluación de las estabilidad electrolítica y electroquímicas, análisis, discusión y presentación del informe final) permitiendo así controlar, organizar y ejecutar de forma eficiente el progreso y desarrollo de cada una de las etapas de esta investigación.

Etapa 3: Caracterización del sustrato metálico

Se señala las dimensiones de la probeta e implementa la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva para caracterización por composición elemental de los sustratos metálicos Ti4Al4V sin modificación superficial y con modificación superficial (nitruración).

Etapa 4: Preparación superficial del sustrato metálico

El proceso de limpieza superficial para las probetas metálicas Ti6Al4V ELI sin modificación superficial incluye varias etapas. Primero, desbastar con papel de carburo de silicio en medio húmedo desde el número 180 hasta 1200 para eliminar gran parte de las rayas producidas en el corte según la norma ASTM E3-01, como segunda etapa pulir en el paño con alúmina 0.5 μm durante 10 minutos para eliminar las posibles rayas ocasionadas por el desbaste y obtener una superficie con apariencia de espejo, la tercera etapa consiste en decapar o pulir químicamente en solución (10% HF, 45% HNO₃ y 45% agua destilada) durante 4 segundos de acuerdo a la norma ASTM E 407-E07 para eliminar los óxidos y partículas metálicas, luego mantener en el baño ultrasónico con etanol durante 15 minutos para finalmente secar con aire caliente y almacenar en el

deseCADOR. Para las probetas metálicas de Ti6Al4V ELI modificadas superficialmente (nitruadas), es necesario omitir la primera etapa e invertir el orden de aplicación del pulido y el decapado con la finalidad de facilitar la remoción de la cascarilla negra producto de la nitruración.

Etapa 5: Proceso electrolítico de anodizado potencioestático

Mediante la aplicación de un proceso de anodizado potencioestático en solución de H_2SO_4 al 0.05M y $25^\circ C$ es posible obtener una capa de óxido sobre la aleación Ti6Al4V ELI, la cual permite disminuir las diferencias de potencial que constituyen el efecto galvánico producido por las inclusiones de nitrógeno. La potencia se suministra mediante la fuente reguladora Termo EC referencia EC570-90, la cual permite ajustar un voltaje de trabajo de 29 V, aplicado durante 12 minutos con un amperaje abierto de 200 mA. Con base en investigaciones realizadas por otros autores las condiciones anteriormente mencionadas generan recubrimientos óptimos con altos valores de resistencia a la polarización; a voltajes superiores las películas presentan distribuciones no homogéneas con algunas porosidades comprometiendo sus propiedades electroquímicas protectoras mientras el aumento de la variable tiempo conlleva a coloraciones oscuras lo cual indica deterioro de la capa. Los electrodos dispuestos para el montaje de la celda corresponden a: una lámina cilíndrica de acero inoxidable AISI 316 de 3.5 cm de diámetro y 9 cm de altura (cátodo), el sustrato metálico Ti6Al4V ELI (ánodo) ubicado en el centro del cátodo propicia un anodizado uniforme sobre la totalidad de su superficie.

Etapa 6: Proceso de Anodizado por Plasma Químico APQ

La aplicación de un plasma químico galvanostático permite la obtención de un recubrimiento a base de $CaO-P_2O_5-SiO_2$ sobre las superficies del sustrato metálico Ti6Al4V ELI previamente anodizadas. Así mismo, la fuente reguladora Termo EC referencia EC570-90 permitió aplicar una corriente de trabajo de 270 mA durante 3 minutos con un voltaje abierto de 380 V. Los electrodos corresponde a los mismos del proceso de anodizado con un único ajuste correspondiente al cambio de geometría del cátodo. La composición y orden de disolución de las especies del electrolito se muestra en la tabla 4, por último se agregar el silicato de calcio ($CaSiO_3$) en diferentes

concentraciones molares como se muestra en la tabla 5. Los pHs de las soluciones son muy cercanos a 4 por ello es preciso agregar NaOH a la mezcla final para llegar a un pH básico de 8.

Tabla 2. Composición del electrolito para la aplicación del APQ¹

Reactivos	Concentración (g/l)	Concentración (g/l) , grado de pureza incluido
Calcio bis (di-hidrogeno-fosfato)- monohidratado (Ca(H ₂ PO ₄) ₂ H ₂ O)	6.3	6.428
Acetato de calcio – X hidrato (Ca (CH ₃ COO) ₂ H ₂ O)	12.76	12.888
Ácido etilen – diamino – tetra-acético Sal disodica Dihidratada (Na ₂ EDTA)	44.67	45.12

Tabla 3. Variaciones en la concentración de silicio para la aplicación del APQ¹

Reactivo	Molaridad	Concentración (g/L) con grado de pureza incluido
Silicato de calcio (CaSiO ₃)	0.05M Si	5.808
	0.1M Si	11.616

¹ Tomado de la tesis en curso "RELACIÓN ENTRE EL COMPORTAMIENTO NANOMECAÁNICO Y LAS PROPIEDADES NANOTRIBOLÓGICAS DE Ti6Al4V ELI CON RECUBRIMIENTOS DUPLEX DE TiN / TiO₂-CaO-P₂O₅-SiO₂ OBTENIDOS POR NITRURACIÓN POR PVD Y ANODIZADO POR PLASMA ELECTROQUÍMICO" a cargo del Ingeniero Javier Rojas.

Etapa 7: Tratamiento térmico a los recubrimientos obtenidos por APQ

La realización de los Tratamientos térmicos se hace en un horno de cámara CARBOLITE. Inicialmente se introducen en el horno los sustratos metálicos recubiertos por APQ a temperatura ambiente, se aplica una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta las diferentes temperaturas de sostenimiento 450°C o 650°C, se realiza el sostenimiento 2 horas y finalmente se enfría lentamente en el horno hasta temperatura ambiente.

Tabla 4. Diseño factorial de experimentos 2³

Condición	Sustrato metálico Ti6Al4V sin y con modificación (nitruración)	Concentración de Silicio en el electrolito de APQ [M]	Tratamiento Térmico °C
1	Sin	0.05	450
2	Sin	0.1	450
3	Sin	0.05	650
4	Con	0.05	450
5	Sin	0.1	650
6	Con	0.1	450
7	Con	0.05	650
8	Con	0.1	650

Etapa 8: Caracterización por: MEB, EED, DRX, FTIR, MFA, Microdureza, Mojabilidad, PIN ON DISK Y EIE

Los sustratos metálicos de Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial (nitruración) recubiertos por APQ y tratados térmicamente proceden a caracterizarse por diferentes técnicas. Morfológicamente por Microscopía Electrónica de Barrido MEB y Microscopía de Fuerza Atómica MFA. Composicionalmente la Espectroscopía de Energía Dispersiva EED, la Difracción de Rayos X DRX, Infrarrojo FTIR. Electroquímicamente por

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIE; tribológicamente por PIN ON DISK y Microdureza; y la mojabilidad por Ángulo de contacto.

El equipo de Microscopia electrónica de barrido (MEB) modelo Quanta 650 FEG permitió realizar el estudio morfológico para las diversas condiciones de anodizado por plasma químico; las condiciones implementadas por el equipo corresponden a: magnificación de 10000 X, presión de 70Pa, kilovoltaje de 10.00 y señal de electrones secundarios. Para el análisis de composición química elemental de cada condición del recubrimiento y su respectiva relación Ca/P se implementó la técnica de caracterización por Espectroscopía de Energía Dispersiva.

Para la determinación de la topografía superficial del Ti6Al4V ELI antes y después de recubrir por APQ se dispuso del equipo AFM di-CPII marca VEECO, operada al aire. El software de control es el ProScan 1.9 y el software para el tratamiento de la imagen es SPMLab ver. 6.02.

La caracterización por DRX se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci usando una radiación $\text{CuK}\alpha 1$ a 40 kV y 30 mA con un tiempo de muestreo de 0.4 segundos, barriendo un rango de medición de 10° a 90° . Las muestras fueron montadas en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. Se realizó el análisis cualitativo de las fases mediante la comparación de perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

El Espectrofotómetro Infrarrojo Bruker Tensor 27, con una celda Platinum ATR se implementó para obtener los respectivos perfiles espectrales a partir de la medida de la intensidad en función del tiempo de las diferentes muestras recubiertas por APQ antes y después de tratamiento térmico. El rango de estudio se establece entre 4000 cm^{-1} y 400 cm^{-1} , el recubrimiento se lima y el polvo obtenido es usado para cada análisis.

Para la evaluación electroquímica de los fenómenos in vitro se implementa la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIE que permite la investigación de los recubrimientos protectores de forma cualitativa y cuantitativa, esta última mediante la

interpretación de circuitos equivalentes análogos. Se utiliza un montaje que consta de un potencióstato/galvanostato AUTOLAB controlado por un ordenador, el baño de recirculación PolyScience y la celda de corrosión. Las condiciones de trabajo bajo las que operó el sistema corresponden a un potencial sinusoidal 30 mV, tiempo de estabilización de la celda 1 hora, rango de frecuencias [100000 – 0.01] Hz, densidad de datos 10 puntos por década, temperatura de la solución SBF 37°C, área expuesta de 0.64 mm². Los elementos anexos al montaje son: el electrodo de grafito (contraelectrodo), electrodo de referencia Ag/AgCl, termómetro y el electrodo de trabajo, en nuestro caso con las diferentes probetas de Ti6Al4V ELI.

La aplicación de la prueba de desgaste se realizó en una máquina que cuenta con un motor BALDOR GPP3344, una celda de carga Totalcomp TMB-10 con capacidad de 10 Lb. Los datos fueron obtenidos mediante un ejecutable de LABVIEW. Para cada ensayo la carga utilizada fue 500 gr aplicada a una velocidad de 0.05 m/s durante 30 minutos con frecuencia de 77 rpm. Los pines trabajados eran de la aleación Ti6Al4V al igual que el material base de las probetas, estos tenían dimensiones de 3 mm de diámetro y 12 mm de largo. Las mediciones de los pesos antes y después de la prueba de pin sobre disco se realizaron con una balanza Sartorius CP225 D, cuya sensibilidad es de 0.00001 g para masas menores a 80 g. Se llevó a cabo una limpieza ultrasónica antes y después de la prueba para disminuir al máximo cualquier error generado por partículas o suciedad adheridas en la superficie de las probetas.

Se realizó la medición de microdureza utilizando un microdurómetro INNOVATEST, la recopilación de los datos se genera por medio del software Innovaview Vector. Para la aplicación de la prueba se ajustó una carga de 0.5 Kgf con un tiempo de aplicación de 5 segundos. Las medidas de microdureza están relacionadas con el tamaño de la huella dejada por el indentador, por tal motivo se dificultó realizar las medidas de microdureza en los recubrimientos ya que estos se deforman y no producen una huella bien definida. Se tomaron tres mediciones por cada probeta, teniendo en cuenta que estas deben estar a distancias mayores a 2.5 veces la distancia de la diagonal más grande de la huella. Esta prueba se realizó según la norma ASTM E348.

Para la cuantificación de la tendencia a la hidrofobicidad como parámetro importante para analizar los mecanismos de interacción entre las fases sólida y líquida se implementó el equipo de medida para Ángulo de Contacto, marca Dataphysics, modelo OCA15 y software SCA20. Bajo operación automática se dejó caer una gota de volumen correspondiente a 2 μL de solución SBF, a una velocidad de 1 $\mu\text{L/s}$ sobre una superficie de 3 cm^2 , lo suficiente para permitir la expansión de la gota, para efectos de validez se promedia 3 valores y se espera la estabilización del ángulo para cada condición estudiada.

Etapa 9: Inmersión en SBF (2 horas y media)

Con el fin de simular las condiciones fisiológicas del cuerpo humano, se sumergen en Simulated Body Fluid SBF los sustratos metálicos de Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial (nitruración) recubiertos por APQ y tratados térmicamente, el tiempo de exposición corresponde a 2 horas y media a temperatura de 36.5°C con el fin de evaluar a manera innovadora en estudios in vitro los fenómenos electroquímicos en los primeros minutos de exposición mediante SEM, EDS y EIS.

Etapa 10: Caracterización por MEB, EED, y EIE

La caracterización por MEB y EED se hace para medir las posibles variaciones de morfología y composición elemental del recubrimiento, por ello es necesario secar en el horno a 105°C durante 2 horas las probetas previamente sumergidas en SBF. Mientras que la caracterización se realiza con el mismo montaje e indicaciones mencionadas en la Etapa 8.

Etapa 11: análisis de resultados, conclusiones y elaboración del informe final

Finalmente es necesario analizar de forma comparativa los resultados obtenidos en las diferentes pruebas de caracterización, evaluación y análisis estadístico para elaborar el informe final y concluir el efecto de la modificación previa del sustrato metálico Ti6Al4V ELI mediante nitruración respecto a los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO METÁLICO Ti6Al4V ELI

Se dispone de discos metálicos de Ti6Al4V ELI, sin y con modificación superficial (nitruración). La composición elemental se determinó y cuantificó por Espectroscopía de Energía Dispersiva como se indica en la tabla 5 y 6, las cuales guardan semejanza a la composición mencionada en la norma ASTM F136. Las dimensiones de las probetas corresponden a 13 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

Tabla 5. Composición elemental del sustrato metálico Ti6Al4V ELI sin modificación superficial

Elemento	Wt%	At%
Al	07.20	12.13
Ti	90.08	85.45
V	02.72	02.43

Tabla 6. Composición elemental del sustrato metálico Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruración)

Elemento	Wt%	At%
Ti	73.23	49.03
N	11.03	25.24
Al	03.80	04.52
V	01.78	01.12
Fe	3.36	1.93
C	6.80	18.16

Figura 1. Espectro de energía dispersiva de rayos X del sustrato metálico Ti6Al4V ELI sin modificación

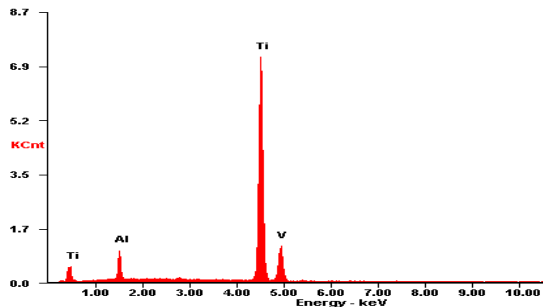
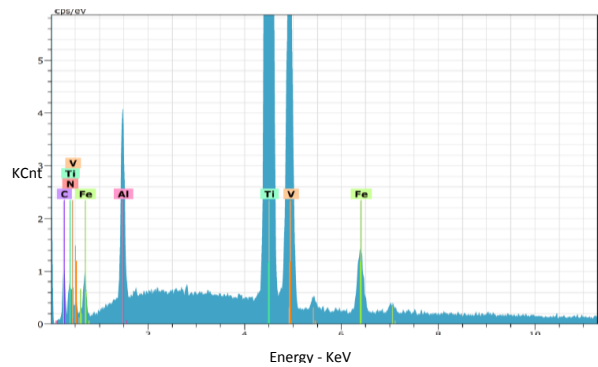


Figura 2. Espectro de energía dispersiva de rayos X del sustrato metálico Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruración)²



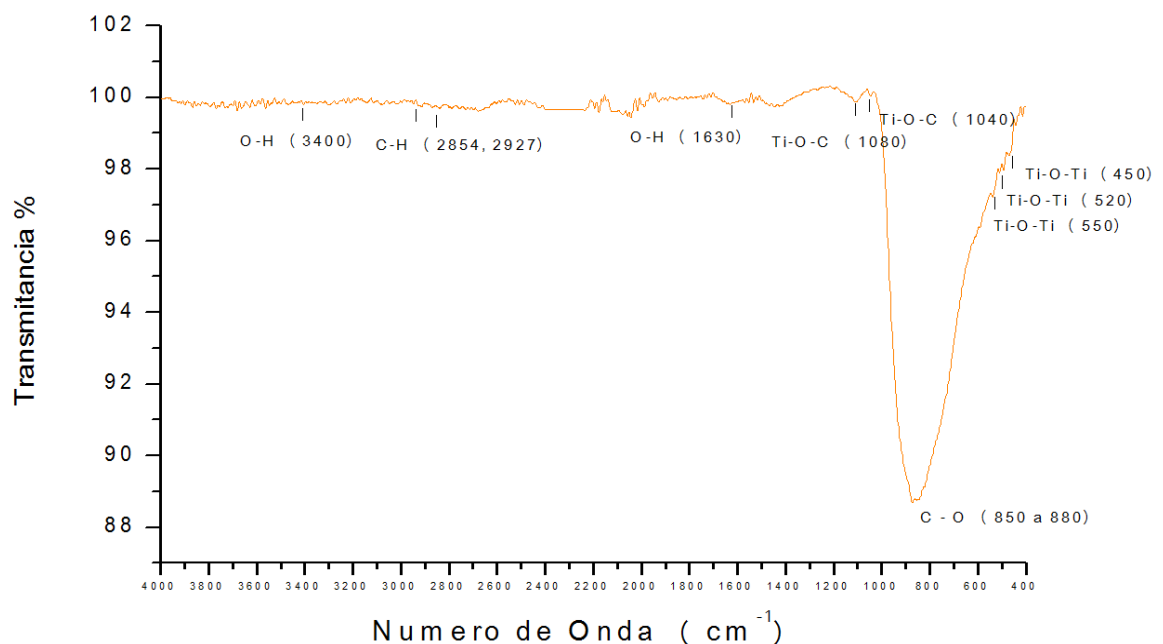
² Universidad Nacional de Medellín UNALMED, laboratorio de SEM.

La nitruración se realizó por deposición física de vapor (PVD) NitrEos en una atmósfera controlada rica en Hidrógeno, Nitrógeno y Argón a una temperatura de 520°C, durante 4 horas, desarrollado por la empresa antioqueña Tratar S.A.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO OBTENIDO POR PROCESO ELECTROLÍTICO DE ANODIZADO

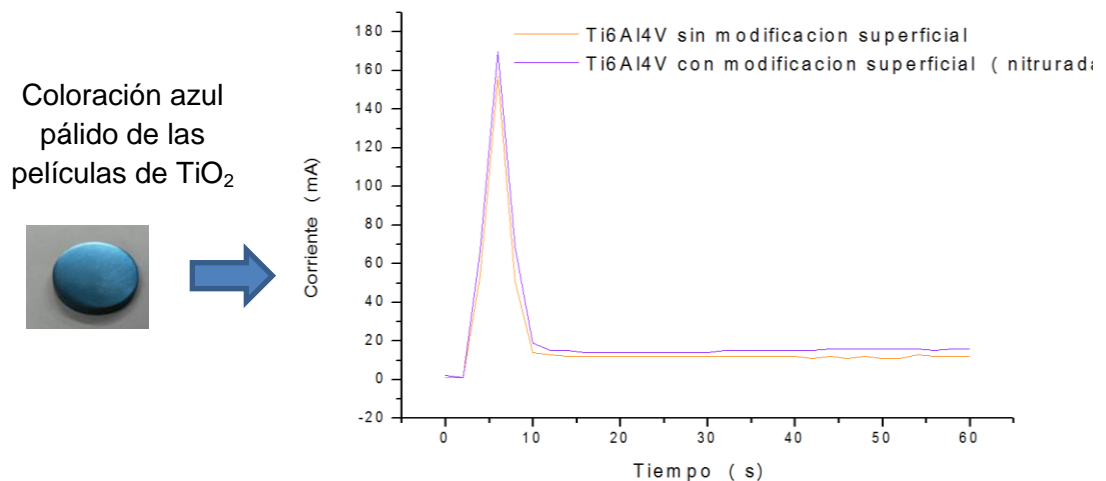
El anodizado potencioestático permitió el crecimiento de películas de TiO_2 de coloración azul pálido característico de la aplicación de un voltaje cercano a 30 V, además el color es un indicativo aproximado del espesor debido a fenómenos tales como la absorción y/o reflexión de la luz incidente que varía la composición espectral de acuerdo al espesor de capa de óxido, teóricamente el espesor de capas anodizadas azul pálido se aproxima a 80 nm [18]. Otra explicación para los diferentes colores de óxido de titanio del mismo espesor puede ser atribuido a las diferentes estructuras cristalinas del óxido anódico, sea en la forma de anatasa o rutilo, lo cual implica cambios en la densidad de la película de óxido anódico [19].

Figura 3. Espectro infrarrojo obtenido del óxido de titanio producto del proceso electrolítico de anodizado



El óxido de titanio se caracterizó por medio de la técnica de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier. En la figura 3 se observa el espectro con las diversas vibraciones; las señales alrededor de 3400 cm^{-1} son atribuidas a estiramientos vibracionales de grupos -OH , la banda de 1630 cm^{-1} se relaciona con vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida, las señales a 2927 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} pueden asignarse tensiones C-H e indicar la presencia de materia orgánica, las bandas a 1080 cm^{-1} y 1040 cm^{-1} pueden relacionarse con el grupo funcional Ti-O-C, las señales a 850 cm^{-1} y 880 cm^{-1} pueden atribuirse a modos vibracionales del C-O y las bandas con número de onda más bajo en este caso identificados como 450 cm^{-1} , 520 cm^{-1} y 550 cm^{-1} caracterizan los enlaces de tipo Ti-O-Ti correspondientes a un óxido de titanio (anatasa) producto del proceso electrolítico de anodizado [20], [21].

Figura 4. Cronoamperograma comparativo del anodizado potenciostático en H_2SO_4 sobre diferentes condiciones superficiales del sustrato Ti6Al4V ELI.

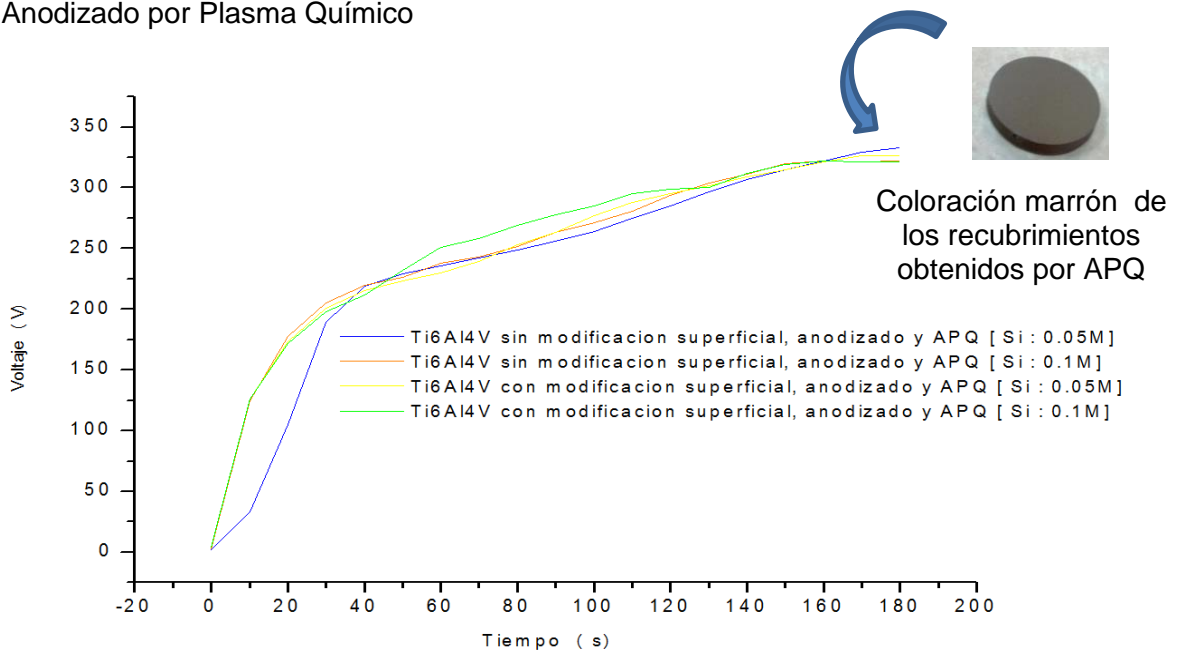


En el Cronoamperograma de la figura 4 se aprecia que hay una mayor facilidad de conducción de corriente en las superficies metálicas Ti6Al4V ELI modificadas superficialmente (nitrurada); durante los primeros segundos mientras se alcanza los 29 V correspondientes a la condición potenciostática de trabajo la corriente de anodizado asciende hasta el pico máximo para posteriormente descender exponencialmente como consecuencia de la formación de la película de óxido y el aumento de la resistencia

eléctrica de la capa, los valores de corrientes próximos a 20 mA que representa la estabilización se mantienen durante los 12 minutos de corresponden al proceso de anodizado, durante este intervalo de estabilidad el crecimiento de la capa es bajo.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR PROCESO DE OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA POR PLASMA O ANODIZADO POR PLASMA QUÍMICO APQ

Figura 5. Curvas cronopotenciométricas comparativas de los procesos galvanostático de Anodizado por Plasma Químico



Las curvas de la figura 5 evidencian una cinética de crecimiento parabólico, las diferencias de régimen para la generación del plasma son determinadas por la naturaleza y la concentración del electrolito para el mismo sustrato previamente anodizado, aun así la composición en el electrolito difiere únicamente en la cantidad de silicio. El proceso de Anodizado por Plasma Químico puede dividirse en dos etapas simples: la primera es cuando el voltaje asciende rápidamente hasta el valor de voltaje de chispa o ruptura dieléctrica de la capa de óxido aproximadamente a 220 voltios en 30 segundos; la segunda el voltaje aumenta lentamente con las chispas generándose en la superficie por 180 segundos hasta su extinción. Debido a que previamente se homogenizó la superficie

de probetas con y sin modificación superficial mediante anodizado se favoreció un comportamiento similar en las curvas cronopotenciométricas [22]. El PosiTector 6000 modelo NAS3 detectó espesores promedios de 10 a 11 μm para los recubrimientos obtenidos por APQ.

3.3.1 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Figura 6. Micrografías por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI; a) 0.05M de silicio sin tratamiento térmico, b) 0.1M de silicio sin tratamiento térmico.

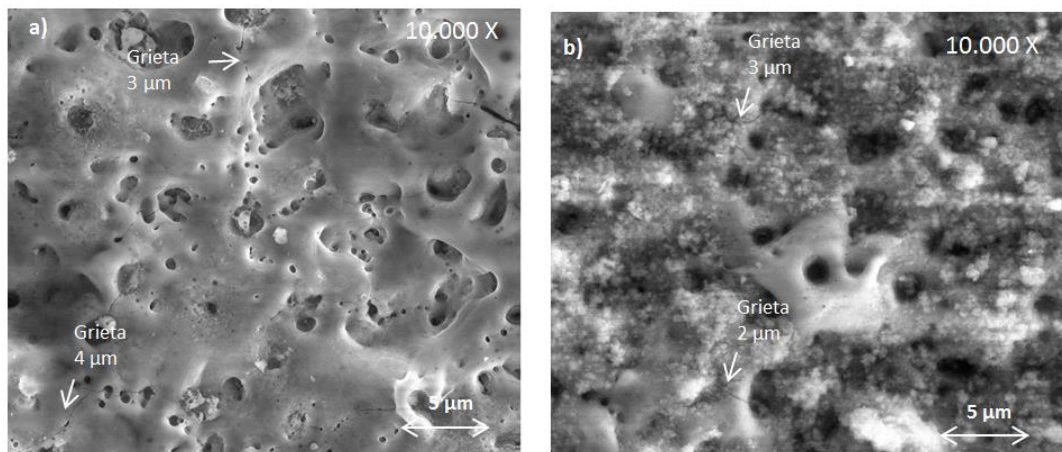


Figura 7. Micrografías por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI; a) 0.05M de silicio con tratamiento térmico a 450°, b) 0.05M de silicio con tratamiento térmico a 650°C.

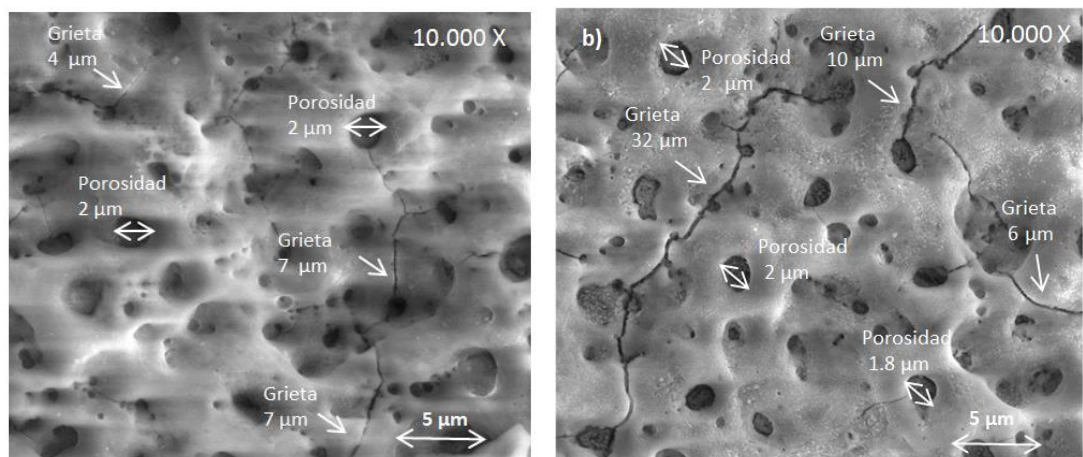
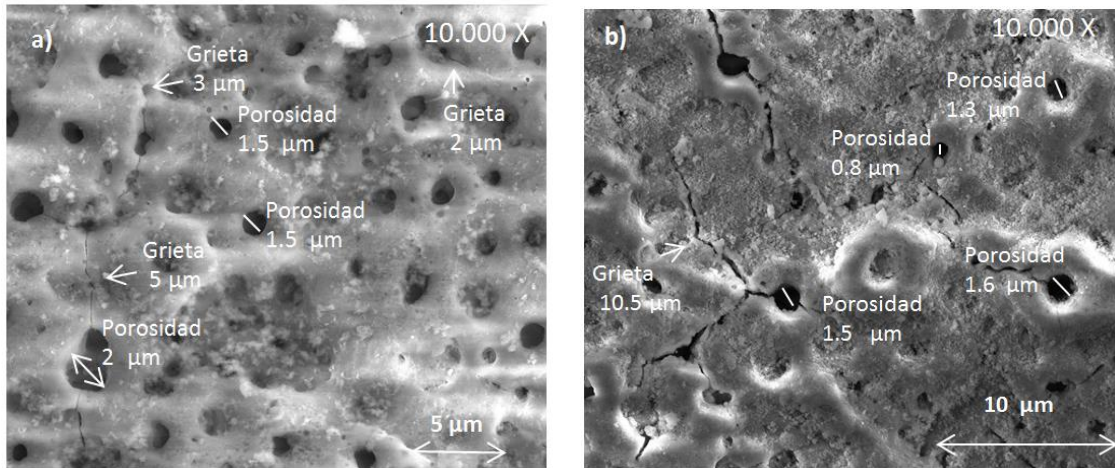


Figura 8. Micrográficas por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI; a) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 450°, b) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 650°C

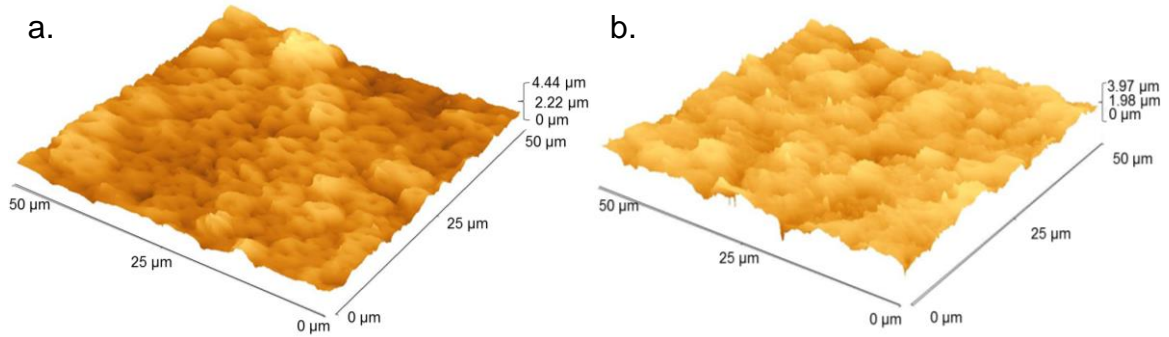


La figura 6, 7 y 8 muestran la morfología de los diferentes recubrimientos obtenidos por APQ sobre superficies modificadas (nitruradas) sin y con tratamiento térmico. Se observa estructuras porosas (micro-agujeros) producto de la polarización anódica del sustrato en un electrolito que a nivel de osteointegración es favorable, permitiendo la conexión estructural directa y funcional entre el hueso vivo y la superficie del implante. Los recubrimientos obtenidos por APQ sobre superficies sin modificación, obtuvieron morfologías con un grado de porosidad mayor, más homogéneas, y tamaños de poro muy similares a las muestras las figuras 6, 7 y 8 con su respectiva condición de trabajo. (Anexo 1)

Los recubrimientos sin tratamiento térmico presentan baja cantidad de propagación de grietas por rompimiento dieléctrico, distribución de porosidades de tamaño amplio, carentes de homogeneidad, aspecto superficial liso (figura 6 a) y grumoso (figura 6 b); difiere en gran medida respecto a los recubrimientos tratados térmicamente debido a que las porosidades se organizan de una forma más homogénea y que por efectos de cristalización del recubrimiento se acentúa finalmente la propagación de grietas por dilatación térmica, donde la falta de coincidencia en la expansión térmica de las fases de composición constituyen este fenómeno.

3.3.2 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica

Figura 9. Topografía por MFA del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI modificadas superficialmente (nitruradas) a) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 450°, b) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 650°C.



Para las condiciones de 650 °C de tratamiento térmico (figura 7 b) y (figura 8 b) se observan micro-grietas pronunciadas en longitud y número, mientras la cantidad de micro-agujeros disminuye y se cierran respecto a los recubrimientos tratados térmicamente a 450°C (figura 7 a) y (figura 8 a) y los recubrimientos no tratados térmicamente (figura 6 a) y (figura 6 b); por esto en la condición de 450°C de tratamiento térmico la diferencia entre crestas y valles en la superficie es mayor, varía entre 0 μm y 4.44 μm (figura 9 a); mientras a la condición de 650°C de tratamiento térmico varía entre 0 μm y 3.97 μm (figura 9 b), por lo cual los recubrimientos tratados a menor temperatura presentan rugosidades mayores.

Por otro lado, a mayor temperatura se observa claramente en la superficie de la capa cerámica la formación de cristales posiblemente asociados a fosfatos de calcio (figura 7 b) y (figura 8 b) [4], [23], [24]. El aumento en la cantidad de silicio en el electrolito también facilitó la formación de pequeños cristales sobre el recubrimiento cuyo efecto parece ser más significativo dado que para la condición de tratamiento térmico a 450°C ya son visibles los cristales (figura 8 a).

3.3.3 Caracterización por mediciones de mojabilidad o ángulo de contacto

Tabla 7. Mediciones promedias de ángulos de contacto para diferentes condiciones de preparación superficial de los sustratos metálicos Ti6Al4V ELI

Condición Superficial			Medición de ángulo de contacto
Sustrato Ti6Al4V ELI sin modificación superficial			50.90
Sustrato Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitrurada)			94.70
Condición superficial		Sustratos sin modificación superficial	Sustratos con modificación superficial (nitruración)
Silicio (molar)	Tratamiento Térmico		
0.05M	450°C	38.60	49.70
0.05M	650°C	24.95	64.30
0.1M	450°C	16.25	67.65
0.1M	650°C	32.30	82.6

La caracterización de la mojabilidad de los sustratos metálicos Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial arrojó un efecto influyente de la nitruración que hace perder mojabilidad a la superficie inicial, de esta manera el fluido en contacto superó los 90° que teóricamente indican la diferencia entre superficies hidrofílicas ($\Theta < 90^\circ$) e hidrofóbicas ($\Theta > 90^\circ$), ver tabla 7. Ésto se debe a que la superficie se hace más lisa como lo indica la figura 12. Tal y como lo sugirió Wenzel mediante la ecuación $r_a (\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) = \gamma_{lv} \cos \theta$, donde γ_{sv} (energía de la superficie sólida), γ_{sl} (energía de la superficie líquida) y γ_{lv} (energía de la interfase sólido líquido), el factor de rugosidad está relacionado con el ángulo de contacto de forma inversa, por lo tanto si r_a es grande, la superficie sólida es áspera lo que significa θ es pequeño para una humectabilidad mejor [19].

Los sustratos metálicos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial presentaron valores de mojabilidad más cercanos al 0° y mejoraron respecto a la superficie con mojabilidad inicial de 50.90°; de igual manera las superficies con modificación superficial (nitrurada) obtuvieron valores de mojabilidad superiores a 49.70° y menores a la mojabilidad superficial inicial de 94.7°, ver tabla 7; aun así el resultado obtenido era de esperarse por

las condiciones superficiales de los recubrimientos que se estudiaron previamente mediante SEM y AFM, dado que las superficies nitruradas tendieron a ser menos porosas y rugosas, lo cual contribuye a tener un área menor expuesta que disminuye el efecto de humectabilidad. (Anexo 2)

Otro factor determinante en la mojabilidad podría ser la perspectiva química de la superficie, es decir, se ha demostrado que la presencia de oxígeno en la composición superficial puede aumentar la mojabilidad, por ello se espera que la presencia de óxido en el caso de recubrimiento con APQ presenten mejor humectación que el sustrato sin modificar y que a su vez la presencia de fases cristalinas generen una mayor humectabilidad como se observó para el caso particular de la superficie metálica blanca con recubrimiento por APQ a 0.05M de silicio con tratamiento térmico a 650°C cuya mojabilidad mejoró respecto a su equivalente tratada a 450°C como se ve en la tabla 7, lo cual según el resultado de DRX refuta el tener 2 fases cristalinas adicionales tales como la Hidroxiapatita y a Whitlockita; en las demás condiciones el comportamiento inverso de la temperatura sobre la mojabilidad pudo deberse a un efecto marcado de la porosidad [19].

3.3.4 Caracterización por Espectroscopía de Energía Dispersiva

Los principales componentes superficiales encontrados para el recubrimiento de APQ son: titanio, aluminio, vanadio, calcio, fósforo, oxígeno, carbono, sodio y silicio; especialmente el calcio y el fósforo se depositaron en cantidades relevantes y homogéneas dado que se ejerció un control estricto seleccionando las mejores condiciones externas al diseño de experimentos como: el tiempo de aplicación del APQ, la agitación del electrolito y las corriente de trabajo por medio de un análisis preliminar [25].

En la tabla 8 se especifican las cantidades de sodio en el recubrimiento, las cuales se mantuvieron en un rango de 0.49 a 1.78, en gran parte se debe a la adición de Hidróxido de Sodio durante la preparación del electrolito para llevar el pH a un estado de basicidad lo cual puede incidir en la obtención de recubrimientos más adherentes y con hidroxiapatita pura [26]

Tabla 8. Composición química de los recubrimientos obtenidos por APQ y su respectiva relación Ca/P

Superficies modificadas (nitruradas)											
Condición		% At									
Silicio (molar)	Tratamiento Térmico	C	O	Na	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Ca/P
0.05M	No	3.41	56.87	1.52	1.80	0.67	8.48	11.44	15.42	0.39	1.35
0.1M	No	5.26	51.55	0.92	1.42	0.72	10.52	14.73	14.42	0.46	1.40
0.05M	450°C	3.83	52.45	1.49	1.90	0.98	9.28	13.39	16.20	0.48	1.44
0.05M	650°C	2.45	59.76	0.77	1.65	0.56	9.25	12.38	12.40	0.78	1.33
0.1M	450°C	2.94	55.88	0.87	1.49	0.54	10.82	14.98	11.81	0.44	1.38
0.1M	650°C	6.50	58.07	0.67	1.37	0.63	10.57	13.00	7.62	0.32	1.22
Superficies sin modificación											
Condición		% At									
Silicio (molar)	Tratamiento Térmico	C	O	Na	Al	Si	P	Ca	Ti	V	Ca/P
0.05M	450°C	3.69	53.13	1.78	1.68	0.77	9.58	13.72	15.31	0.34	1.43
0.05M	650°C	2.22	54.75	0.87	2.05	0.57	10.23	10.85	17.61	0.85	1.06
0.1M	450°C	2.67	58.80	1.15	1.42	0.54	9.68	13.44	11.79	0.51	1.38
0.1M	650°C	2.49	57.78	0.49	1.40	0.59	10.57	14.19	12.48	-	1.34

Las diferentes concentraciones de 0.05M y 0.1M de silicio en el electrolito no muestran un efecto marcado según el análisis puntual por EDS.

Tabla 9. Fases del fosfato de calcio como base del hueso mineral [2]

Nombre Químico	Formula	Relación molar Ca/P
Fosfato Dicálcico Dihidratado	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.00
Fosfato Octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$	1.33
Fosfato de Calcio Amorfo	$\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y$	1.3 a 1.5
Fosfato Tricálcico	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.50
Hydroxiapatita	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67

Las relaciones de calcio a fósforo (Ca/P) determinan en gran medida propiedades como la estabilidad, reactividad, degradabilidad y propiedades mecánicas [26], [27]. Las condiciones de trabajo proporcionaron relaciones Ca/P entre 1.06 y 1.43, este rango indica que las fases de fosfato de calcio obtenidos son: Fosfato Dicálcico Dihidratado, Fosfato de Calcio Amorfo y algún tipo de fase extraña debido al desequilibrio de las relaciones Ca/P (tabla 9) [2]; lo anterior puede deberse a las condiciones de voltaje implementadas para el APQ, dado que la concentración de iones de Ca y P en la capa de óxido depende fuertemente del voltaje aplicado, así a mayor voltaje, los iones presentes en el electrolito aumentarían

su incorporación [23], [28]. Aún bajo estas circunstancias se sabe que los implantes pueden unirse directamente al hueso si su superficie está provista de grupos activos de silicio, calcio y fósforo en un entorno de pH alcalino, la superficie que contiene Ca y/o P conduce a la osteoinducción de nuevos huesos y se convierte en bioactiva [29] [18].

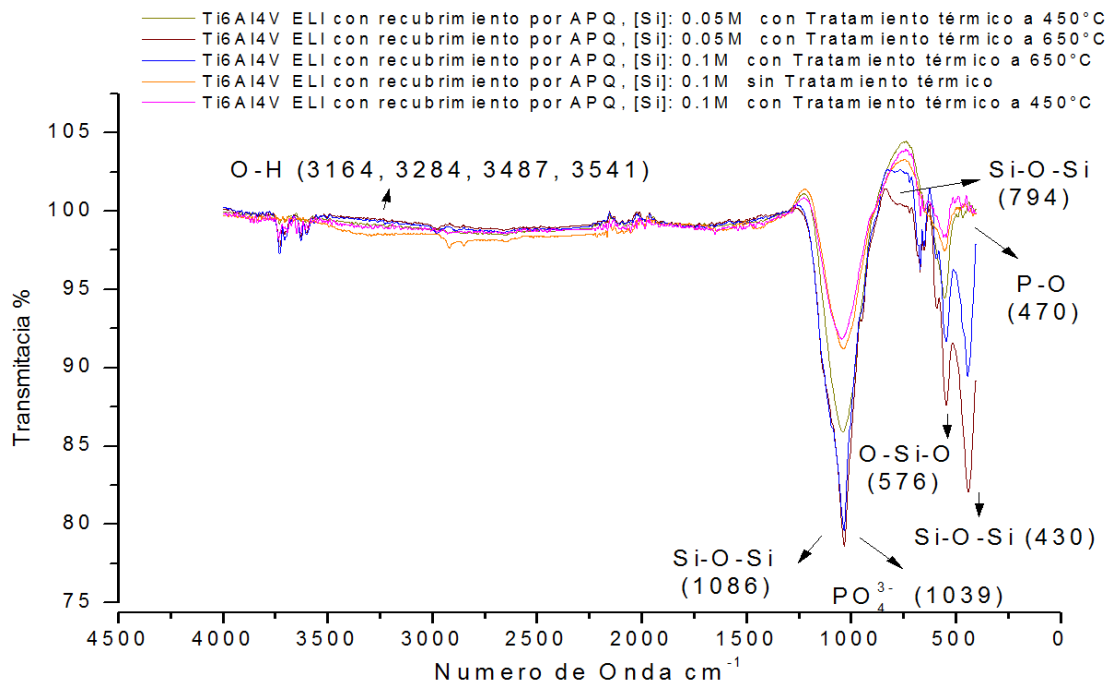
3.3.5 Caracterización por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

Un vitrocerámico inmerso en SBF propicia el intercambio iónico entre los iones (Na^+ , K^+ ó Ca^{2+} , Mg^{2+}) provenientes del recubrimiento y iones (H^+ o H_3O^+) del SBF; la disolución interfacial provoca ruptura de los enlaces Si-O-Si para crear enlaces de tipo silanol Si-OH, que al ordenarse forman una capa rica en silicio, típico de un material bioactivo. El intercambio al sumergir un material vítreo en solución SBF da paso a la migración de iones Ca^{2+} y PO_4^{2-} desde el interior del recubrimiento a través de la capa rica en silicio, hacia la zona más externa, para formar apatita, que posteriormente se convertirá en hidroxiapatita [30]. De esta manera, los iones calcio y los grupos silanol (Si-OH) son componentes esenciales para la formación de capas de apatita biológicamente activas; corroborado por variados estudios sobre los mecanismos de unión entre el hueso y el implante esta capa semejante a la composición mineral del hueso favorece los procesos de osteointegración [31].

En la figura 10 se observa que el espectro presenta vibraciones muy similares para las condiciones sin y con tratamiento térmico. Las bandas a 576 cm^{-1} son representativas de las vibraciones O-Si-O. Las vibraciones a 1086 y 430 cm^{-1} son típicas del enlace Si-O-Si. Bandas de flexión a 470 cm^{-1} que corresponde al enlace P-O, pudo estar presente en el caso del sustrato metálico Ti6Al4V ELI recubierto por APQ a los dos concentraciones molares de silicio (0.05M y 0.1) tratadas térmicamente a 650°C y solaparse con el enlace Si-O-Si a 430 cm^{-1} , debido a que la vibración identificada corresponde a un pico de gran anchura, mientras que para las condiciones del sustrato metálico Ti6Al4V ELI recubierto por APQ a los dos concentraciones molares de silicio (0.05M y 0.1) tratadas térmicamente a 450°C y sin tratar térmicamente se presentan pequeñas vibraciones cerca de esta zona que pueden corresponder a al enlace P-O a 470 cm^{-1} . Los enlaces, Si-O-Si a 1086 cm^{-1} y PO_4^{3-} a 1039 cm^{-1} pudieron solaparse dada la cercanía en los valores de Número de Onda cm^{-1} . Se encontraron bandas entre 1641 y 3433 cm^{-1} , que corresponden

a vibraciones o estiramientos del grupo O-H, abarca en forma general pequeñas vibraciones a 3164, 3284, 3487, 3541, de alargamiento del enlace O-H del grupo OH- [31].

Figura 10. Espectros infrarrojos comparativos de las muestras recubiertas por APQ sin y con tratamiento térmico



3.3.6 Evaluación tribológica mediante ensayos de Pin On Disk

En la tabla 10 se observa los datos correspondientes a los pesos de las probetas antes y después de la prueba de desgaste, así como la pérdida de material en cada condición trabajada. La prueba designada como 1 (sustrato sin modificación superficial) y 2 (sustrato nitrurado o con superficie modificada) hacen referencia al sustrato sin recubrimiento, a partir de la prueba tres se encuentra los ensayos para cada una de los sustratos con recubrimiento aplicado por la técnica de anodizado por plasma químico (APQ).

Se evidenció que no todas las probetas y pines pierden masa, esto se dio ya que las partículas de desgaste se adhieren a alguna de las dos piezas que se encuentran en contacto. Las probetas y pines que presentaron el comportamiento anteriormente

mencionado fueron los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial con recubrimientos, por lo tanto al poseer un menor coeficiente de fricción la pérdida de masa es mínima y estas partículas pueden adherirse a la superficie en el momento del desgaste por fricción; por otra parte, en la prueba 3 se encontró que tanto el pin como el sustrato recubierto ganan masa y esto hace parte de un posible error en las mediciones realizadas. Los sustratos Ti6Al4V ELI modificados superficialmente (nitruado) con recubrimiento por APQ se desgastaron y perdieron una cantidad apreciable de masa al igual que los pines utilizados en cada uno de sus ensayos. En este ensayo de pin sobre disco se realizó una prueba por cada condición de trabajo y debido a esto no se trabajaron errores en cuanto a los datos; el error a tener en cuenta es la sensibilidad de los equipos utilizados para las mediciones realizadas.

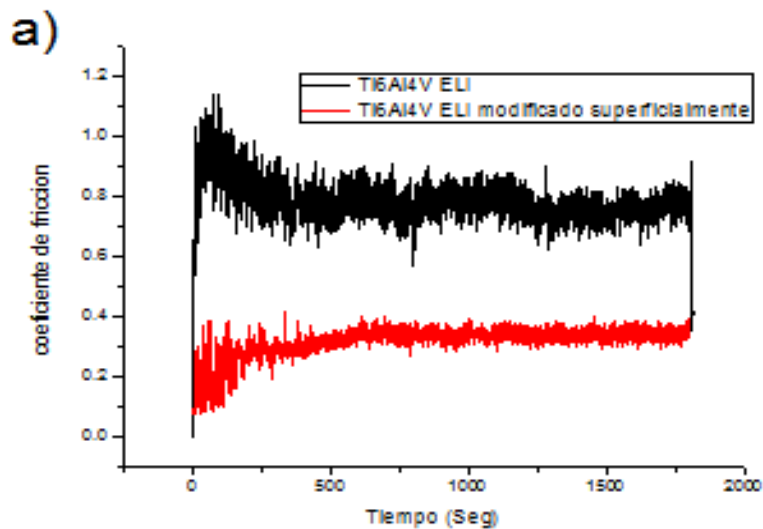
Tabla 10. Resultados de la medición de desgaste adquiridos por la prueba de Pin sobre disco.³

	PRUEBA	ESPECIFICACIÓN	PESO INICIAL (gr)	PESO FINAL (gr)	MATERIAL PERDIDO (gr)
Sustratos metálicos	1	Ti6Al4V ELI	1.35334	1.35255	0.79E-3
		Pin Ti6Al4V	0.42703	0.42683	0.20E-3
	2	nitruada a 520°C	1.31151	1.31092	0.59E-3
		Pin Ti6Al4V	0.42591	0.42560	0.31E-3
Sustratos metálicos sin modificación superficial	3	[Si]=0.05 M; TT=450°C	1.37149	1.37152	0.03E-3
		Pin Ti6Al4V	0.42879	0.42885	0.05E-3
	4	[Si]=0.05 M; TT=650°C	1.29963	1.29958	0.05E-3
		Pin Ti6Al4V	0.42747	0.42751	0.04E-3
	5	[Si]=0.1M; TT=450°C	1.29880	1.29881	0.01E-3
		Pin Ti6Al4V	0.42742	0.42741	0.01E-3
6	[Si]=0.1M; TT=650°C	1.30613	1.30618	0.05E-3	
	Pin Ti6Al4V	0.43256	0.43253	0.03E-3	
Sustratos metálicos con modificación superficial	7	[Si]=0.05M; TT=450°C	1.29990	1.29810	1.80E-3
		Pin Ti6Al4V	0.43014	0.42978	0.36E-3
	8	[Si]=0.05M; TT=650°C	1.26305	1.26194	1.11E-3
		Pin Ti6Al4V	0.42814	0.42715	0.99E-3
	9	[Si]=0.1M; TT=450°C	1.31270	1.31115	1.55E-3
		Pin Ti6Al4V	0.42719	0.42688	0.31E-3
10	[Si]=0.1M; TT=650°C	1.32636	1.32505	1.31E-3	
	Pin Ti6Al4V	0.42185	0.42108	0.77E-3	

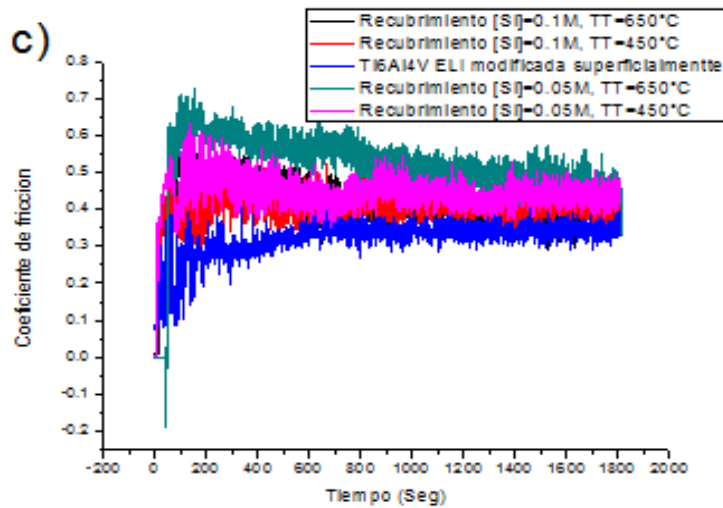
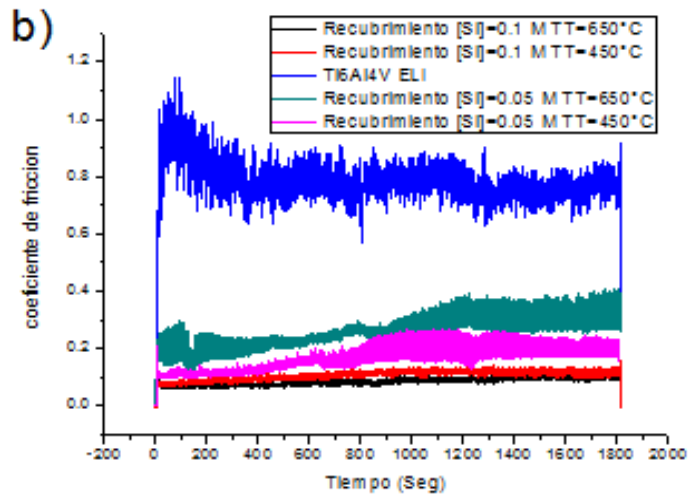
³ Ibid., p. 28

El sustrato Ti6Al4V ELI sin recubrimiento perdió más peso comparada con el sustrato Ti6Al4V ELI nitrurado a 520°C, esto se dio ya que el proceso de deposición de nitrógeno en el sustrato produjo una disminución notoria en el coeficiente de fricción del material, tal como se observa en la figura 11 a. Sin embargo al aplicar el recubrimiento por la técnica de APQ se generó una disminución significativa en el coeficiente de fricción para los sustratos sin modificación superficial (figura 11 b), mientras para los sustratos nitrurados aumentó levemente. Al realizar una comparación entre la figura 11 b y la figura 11 c se observó que el coeficiente de fricción del sustrato Ti6Al4V ELI con recubrimiento sin modificación superficial se ubicó en un rango aproximado de valores entre 0.08 y 0.3, justo por debajo de los sustratos modificados superficialmente y recubiertos por APQ cuyo rango fue de 0.3 a 0.5; justificando así la mayor pérdida de masa que se obtuvo en los probetas nitruradas. La probeta con el mayor coeficiente de fricción es el sustrato Ti6Al4V ELI sin ningún tipo de modificación superficial; corroborando así lo expuesto en la literatura, donde se indica que el material tiene muy baja resistencia al desgaste y por eso la aplicación de este en los discos intervertebrales está siendo estudiada con mayor cuidado.

Figura 11. Curvas típicas representativas del coeficiente de fricción; a) Ti6Al4V ELI Vs. Ti6Al4V ELI modificada superficialmente, b) Ti6Al4V ELI con y sin recubrimiento, c) Ti6Al4V ELI modificada superficialmente con y sin recubrimiento.⁴



⁴ Ibid., p. 28



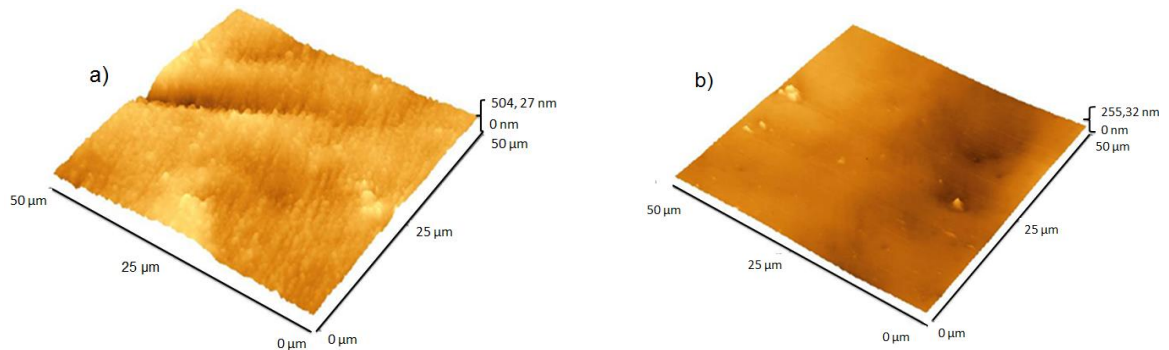
Aunque la probeta Ti6Al4V ELI sin modificación superficial y sin recubrimiento posee el coeficiente de fricción más alto comparado con las demás probetas expuestas en la tabla 10, esta no fue la que perdió mayor cantidad de masa. Los sustratos modificados superficialmente con recubrimiento sufrieron un mayor grado de desgaste (pérdida de recubrimiento) y esto pudo ocurrir debido a la poca adherencia del recubrimiento a la superficie modificada superficialmente.

Mediante un estudio de rugosidad realizado a la superficie Ti6Al4V sin y con modificación superficial, por medio de microscopía de fuerza atómica (MFA) se determinó que el sustrato Ti6Al4V ELI sin modificación superficial presenta una superficie más rugosa que el sustrato Ti6Al4V nitrurado a 520°C, por tal motivo el sustrato sin ningún tipo de

modificación superficial permitió mayor adherencia del recubrimiento a tal punto de no presentar un deterioro notorio luego de realizar la prueba de pin sobre disco. Lo anterior se relaciona con el hecho del efecto conocido como pulverización catódica (sputtering) que se presentó durante la nitruración, generando cambios en la topografía y rugosidad de la superficie [9]. Debido a la presión en el interior del horno los iones de nitrógeno colisionan en la superficie del sustrato alterándola; estos se ubican aleatoriamente y difunden hacia el interior del sustrato. En la figura 12 se observa los cambios topográficos de las muestras en cuestión, donde se realizó el análisis sobre un área de 50 μm X 50 μm . El sustrato Ti6Al4V-ELI sin modificación superficial presentó hasta 504.27 nm en sus zonas de mayor altura, mientras el sustrato modificado superficialmente alcanzó 255.37 nm en algunas zonas (más claras).

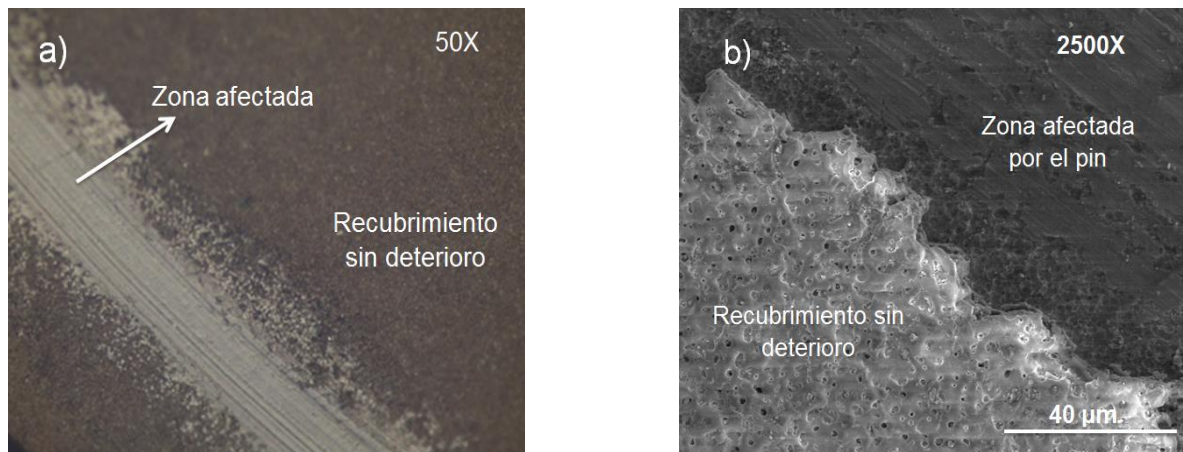
Se conoció que los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial presentan mayor resistencia al desgaste debido a la adherencia del recubrimiento al sustrato, ya que durante la prueba de pin sobre disco aplicada a estas únicamente se midió el coeficiente de fricción del recubrimiento. De tal forma se obtuvo que la mejor condición en cuanto a resistencia al desgaste se encuentra en el sustrato con recubrimiento por APQ [Si]= 0.1M, TT= 650°C, tal como se podría esperar debido a que posee una mayor cantidad de fase cristalina con respecto a los demás sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial con recubrimiento. Los recubrimientos de los sustratos sin modificación superficial con [Si]=0.1M, TT= 650°C y [Si]= 0.1M, TT= 450°C no sufrieron ruptura y esto se evidencia en la figura 11 b, donde no se observan cambios de señal que indiquen la mezcla entre el recubrimiento, el material base y los productos de desgaste. Mientras en los recubrimientos de los sustratos sin modificación superficial con [Si]= 0.05, TT= 450°C y [Si]= 0.05, TT= 650°C se observó mayor desgaste del recubrimiento, resaltando que no alcanzó a deteriorarlo por completo y debido a esto el coeficiente de fricción medido en todas los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial corresponde al de su recubrimiento. Por el contrario en los sustratos modificados superficialmente debido a su baja adherencia al recubrimiento se observó una pérdida del mismo, realizando así la medida del coeficiente de fricción del material base (sustrato nitrurado) y la mezcla de los productos de desgaste [32].

Figura 12. Topografía por AFM tomada de las muestras de Ti6Al4V ELI; a) sin modificación superficial; b) con tratamiento de deposición de nitrógeno



Los sustratos nitrurados recubiertos sufrieron desgaste notorio a simple vista y sus curvas de coeficiente de fricción así lo indican.

Figura 13. Micrografías de la probeta Ti6Al4V-ELI modificada superficialmente por nitruración y recubierta por la técnica APQ, después de la prueba de pin sobre disco. a) Micrografía a 50X aumentos; b) Micrografía SEM a 2500X aumentos.⁵



La figura 13 muestra la micrografía de la huella dejada por el pin en la superficie recubierta de una probeta modificada superficialmente y recubierta por APQ, en la cual se observa claramente el deterioro del recubrimiento. En estas micrografías se evidencia el desprendimiento total del recubrimiento justo en la zona donde se aplicó la carga durante

⁵ Ibid., p. 28

la prueba, mientras las zonas alejadas a la aplicación de la carga se mantuvieron sin ningún daño.

3.3.7 Caracterización de la microdureza en los sustratos Ti6Al4V ELI

En la tabla 11 se encuentran los datos de microdureza adquiridos para el sustrato Ti6Al4V ELI sin modificación superficial y el sustrato Ti6Al4V ELI nitrurado a 520°C, donde claramente se observa la diferencia de microdureza al modificar la superficie del material. Como ya se mencionó el proceso de nitruración no produce nitruros ni fases cristalográficas que puedan determinarse por otras técnicas de caracterización como DRX, pero el nitrógeno en forma elemental se introduce en el material por un proceso de difusión aumentando así la dureza del mismo. Este aumento de dureza se puede atribuir a la ubicación del nitrógeno elemental bloqueando el movimiento de las dislocaciones.

Tabla 11. Mediciones de microdureza del sustrato Ti6Al4V ELI sin modificación superficial y el sustrato Ti6Al4V ELI modificado superficialmente (nitrurado)

Prueba	Dureza (HV) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial	DUREZA (HV) Ti6Al4V ELI modificado superficialmente (nitrurado a 520°C)
1	327	418
2	330	415
3	325	422
PROMEDIO	327±3	418±4

3.3.8 Caracterización por difracción de rayos x

De acuerdo a las relaciones Ca/P expuestas anteriormente se determinó que los recubrimientos presentan diferentes tipos de fosfatos de calcio, por ser un análisis puntual pudo limitar la identificación de fases como $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ correspondientes a hidroxiapatita y Whitlockita respectivamente, identificada por DRX. Lo anterior se sustenta con el difractograma de rayos X expuesto para el recubrimiento por APQ con $[\text{Si}] = 0.1\text{M}$. Cabe resaltar que tanto los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial

mejor en las microscopías MEB de los recubrimientos (Figura 7 y 8) donde se identifica la aparición de pequeños cristales en la superficie.

3.3.9 Evaluación del comportamiento electroquímico

En las figuras 15, 16 y 17 se presentan los espectros de impedancias experimentales obtenidos sobre el sustrato metálico Ti6Al4V ELI a diferentes condiciones de preparación, es decir, desde su estado inicial como aleación Ti6Al4V ELI, pasando por el anodizado, luego recubierto por APQ sin tratamiento térmico y finalmente el sustrato metálico Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial recubierto por APQ y tratados térmicamente.

También, como se observa en las figuras 15 b y c , figura 16 b y c , figura 17 b y c para cada condición de preparación del sustrato se presenta las curvas con denominación “inmersa en SBF, estado inicial”, que hacen referencia a la toma de datos tras una hora de estabilización del sistema, mientras que las curvas con denominación “inmersa en SBF después de 2 ½ horas” hace referencia a la toma de datos finales, es decir, se esperó 2 ½ horas de reposo para el sistema y se vuelve a correr el potencial de circuito abierto para finalmente obtener los diagramas electroquímicos finales.

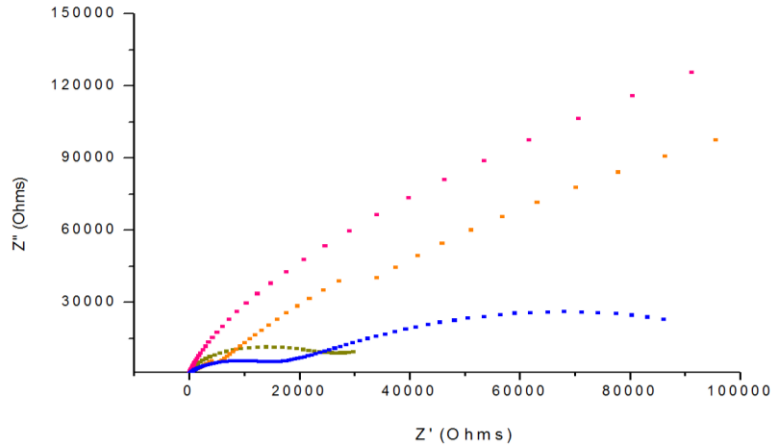
Los diagramas de Nyquist obtenidos para todas las condiciones de preparación del sustrato Ti6Al4V ELI se observan en la figura 15 a, b y c, se indican semicírculos incompletos capacitivos propios de recubrimientos protectores, [18] estos no proporcionan información distintiva para la investigación de cambios en las características electroquímica. De acuerdo a los diagramas de Nyquist no se presentó ningún comportamiento resistivo dado que los valores del módulo de impedancia no intentaron mantenerse constantes en ningún momento.

Los diagramas de ángulo de fase de Bode corroboran la respuesta capacitiva cuando se está a un ángulo de fase cercano de -90° , lo que se observa en las figuras 17 a, b, c. Así mismo, los diagramas de módulo de Bode con curvas de pendiente negativa en todo el rango de frecuencia Hz se relacionan con este mismo comportamiento como se observa en la figura 16 a, b, c.

Figura 15. Diagramas de Nyquist para los sustratos Ti6Al4V ELI; a) Condiciones iniciales, b) Sin modificación superficial, c) Con modificación superficial (nitruración)

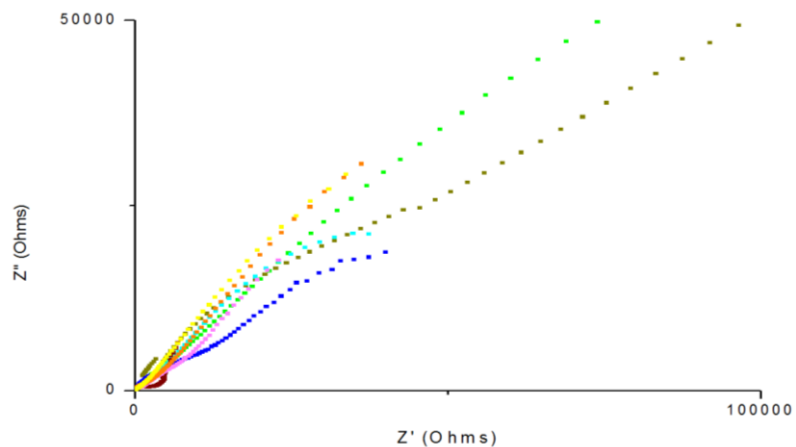
a.

- Ti6Al4V ELI inmersa en SBF, estado inicial
- Ti6Al4V ELI anodizado inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M sin tratamiento térmico inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M sin tratamiento térmico inmersa en SBF, estado inicial



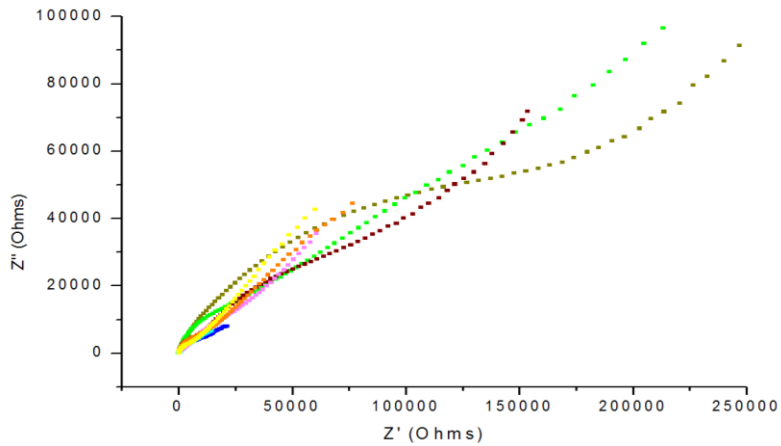
b.

- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas



C.

- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas



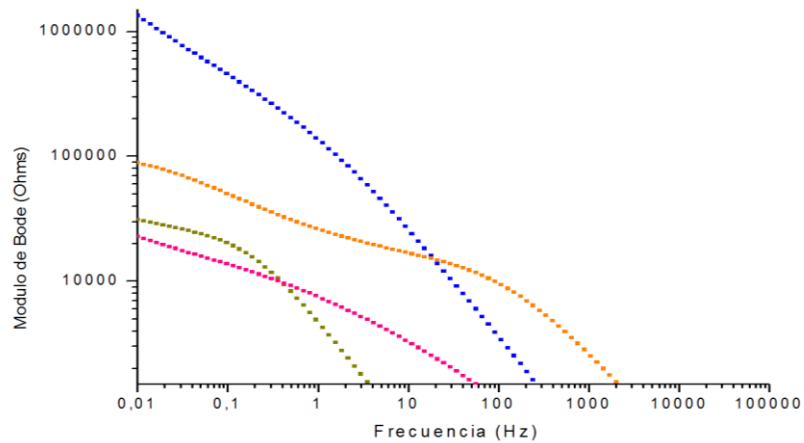
De acuerdo al diagrama de Nyquist figura 15 b y c se observa que para las condiciones previas a la inmersión en SBF por 2 ½ horas, las pendientes de la curva son más pronunciadas y esto puede indicar una tendencia a obtener un domo mayor lo cual puede sugerir que después de inmersión en SBF por 2 ½ horas la resistencia del recubrimiento disminuye, esto puede deberse a fenómenos de disolución e intercambio de iones entre el electrolito y el recubrimiento.

El presente comportamiento es corroborado por los valores del módulo de impedancia en las figuras 16 b y c, donde los valores del módulo disminuyen para los sustratos después de inmersión, lo cual indica que la resistencia decae tras haberse sumergido por un tiempo los sustratos.

Figura 16. Diagramas de módulo de Bode para los sustratos Ti6Al4V ELI; a) Condiciones iniciales, b) Sin modificación superficial, c) Con modificación superficial (nitruración)

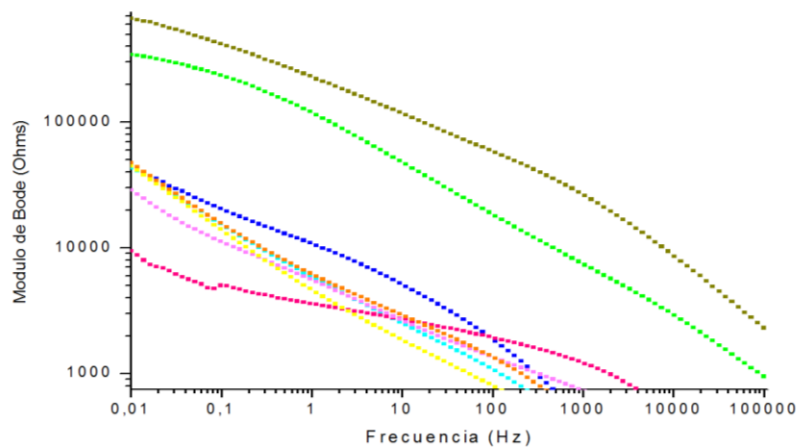
a.

- Ti6Al4V ELI inmersa en SBF, estado inicial
- Ti6Al4V ELI anodizado inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M sin tratamiento térmico inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M sin tratamiento térmico inmersa en SBF, estado inicial



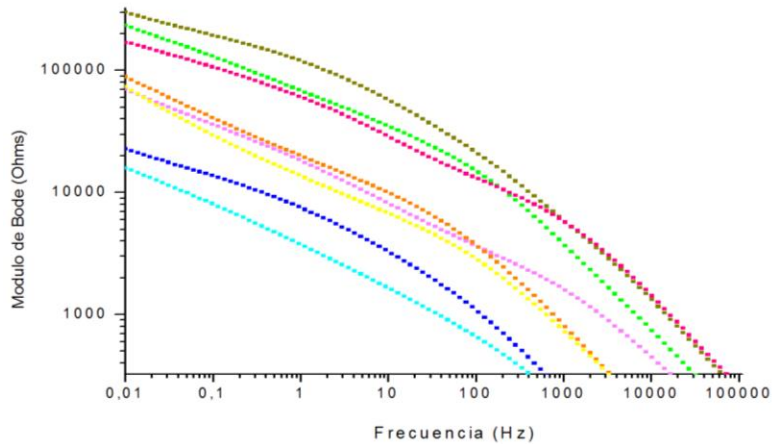
b.

- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas



C.

- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas



En la figura 16 a, se observa que los valores del módulo de Bode del Ti6Al4V ELI anodizado, el Ti6Al4V ELI recubierto por APQ con [Si]: 0.1M sin tratamiento térmico son totalmente mayores frente al Ti6Al4V ELI desnudo, lo cual puede indicar que la resistencia del sustrato se mejoró por acción de la capas generadas, mientras que el sustrato Ti6Al4V ELI recubierto por APQ con [Si]: 0.05M sin tratamiento térmico presenta un comportamiento dual, a frecuencias menores a 0.03 Hz no evidencia mejoras en su resistencia pero al superar esta frecuencia si llega a mejorar el comportamiento del sustrato Ti6Al4V ELI desnudo [35].

En las figuras 16 b y c, se observa que los valores del módulo de Bode para los sustratos recubiertos por APQ tienden a ser mayores frente al sustrato Ti6Al4V ELI desnudo proporcionando finalmente una mejor protección al sustrato. Para los sustratos Ti6Al4V ELI modificados superficialmente (nitruado) de la figura 16 c, se observan un comportamiento más homogéneo en la distribución de las curvas. De acuerdo a la temperatura de tratamiento térmico se observa que los sustratos tratados térmicamente a 450°C se tiende a presentar los mayores valores de del módulo de Bode posiblemente se

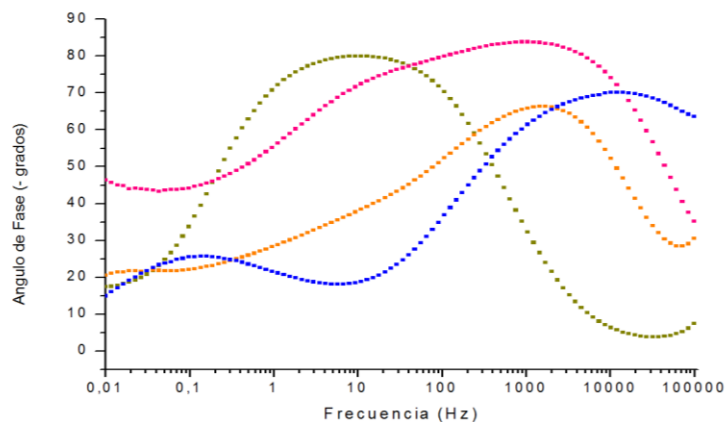
observe este comportamiento porque el agrietamiento por dilatación térmica es menor y habrá menor superficie del sustrato expuesta al electrolito.

En la figura 17 a se observa que para el sustrato metálico Ti6Al4V ELI desnudo existe un domo debido a que sólo se contó con la interfaz entre el sustrato Ti6Al4V ELI y el electrolito. La variación que se presenta en la curva Ti6Al4V ELI anodizado con respecto al Ti6Al4V ELI es que se trata a definir dos domos o cimas [36]. El espectro de impedancia de la aleación Ti6Al4V con APQ [Si]: 0.05M y [Si]: 0.1M sin tratamiento térmico exhibe dos domos en diferentes regiones de frecuencia, así mismo las figuras 17 b y c; el domo a mayor frecuencia corresponde a la capa externa porosa (superficie del recubrimiento por APQ) como resultado de la caída en la resistencia óhmica que proporciona la presencia del electrolito y las características de impedancia debido a la penetración a través de la película porosa mientras a bajas frecuencias se observa el domo correspondiente a las características de la capa densa interna en interacción con el electrolito [37].

Figura 17. Diagramas del ángulo de fase de Bode para los sustratos Ti6Al4V ELI; a) Condiciones iniciales, b) Sin modificación superficial, c) Con modificación superficial (nitruración)

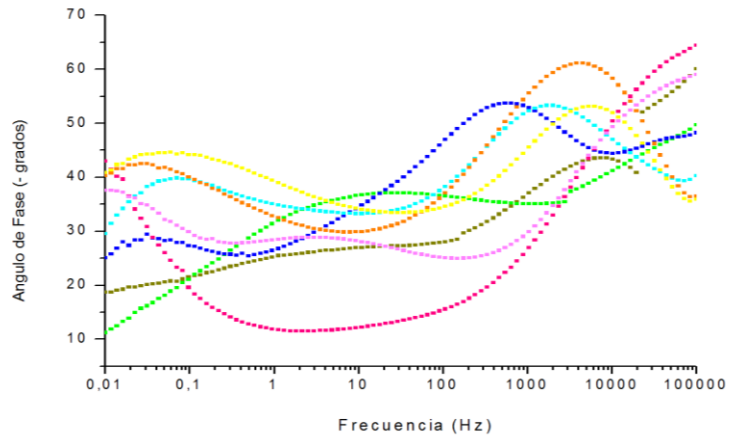
a.

- Ti6Al4V ELI inmersa en SBF, estado inicial
- Ti6Al4V ELI anodizado inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M sin tratamiento térmico inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M sin tratamiento térmico inmersa en SBF, estado inicial



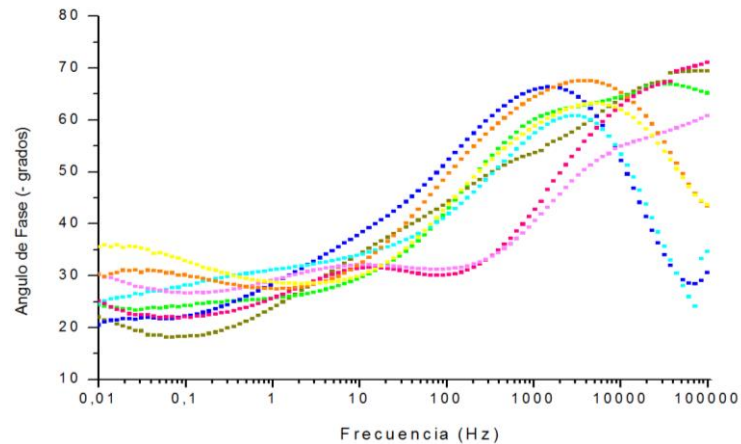
b.

- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas



c.

- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]:0.05M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.05M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 450°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF, estado inicial
- APQ [Si]: 0.1M tratamiento térmico 650°C inmersa en SBF después de 2 1/2 horas



En la figura 17 b y c, también se observa la formación de dos domos evidenciando la presencia del recubrimiento poroso en contacto con el electrolito, pero para los sustratos Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitrurado) de la figura 17 c no se define muy bien los domos a baja frecuencia en comparación con los recubrimientos en los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial, lo cual puede deberse a que estos últimos fueron más porosos y se puede definir mejor la interacción de la capa interna densa al electrolito; de esta forma el domo a baja frecuencias de las superficies modificadas previamente por nitruración no lograron definirse completamente por su baja porosidad. Tal comportamiento de las figuras 17 b y c, es típico de un material metálico cubierto por una película porosa que está expuesta a un entorno electrolítico.

Las figuras 17 b y c, indican también que hay variaciones electroquímicas a medida que pasa el tiempo. Tal y como lo había estudiado Wang y Zhou, [38] encontraron que a tiempos de exposición bajos cercanos a 1 o 2 horas solamente pueden obtenerse variaciones leves en los espectros pero para asegurar la presencia de apatitas es necesario estudiar electroquímicamente y encontrar una superación del ángulo de fase a alta frecuencia respecto al estado inicial antes de inmersión en SBF por 2 ½ horas, tal situación es evidente a intervalos de 1 semana e incluso 2 meses como lo reportan estos investigadores, en nuestro caso dadas las similitudes es posible estimarse tal comportamiento.

Así mismo, el análisis elemental mediante EED corrobora en cierta medida la disminución en las relaciones Ca/P comparativamente a la tabla 7, lo cual puede indicar posibles fenómenos característicos de disolución del recubrimiento obtenido por APQ en las etapas iniciales de inmersión en SBF. (Anexo 3)

3.3.9.1 Circuitos equivalentes

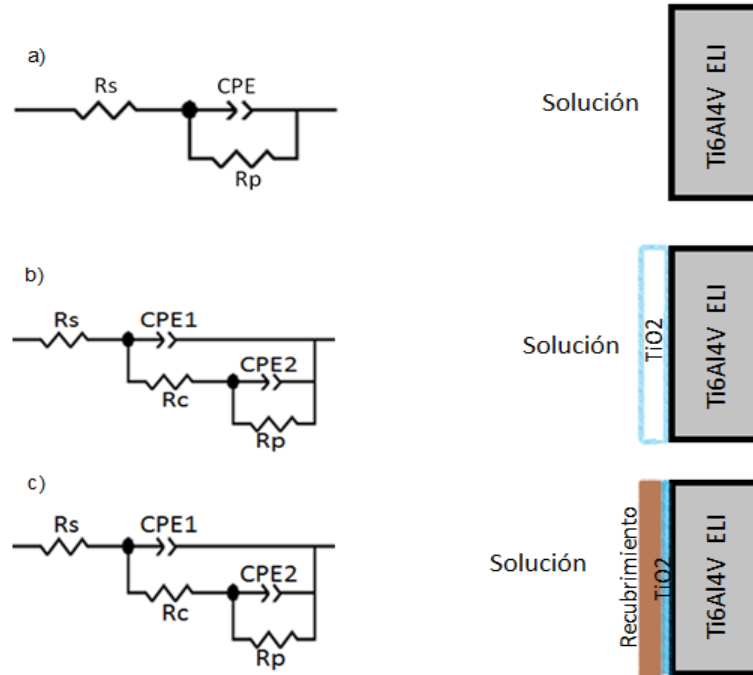
En la figura 18 se presentan los modelos de circuitos equivalentes para ajustar los resultados obtenidos de los espectros de impedancia, cuyos elementos resistivos y capacitivos van acorde al comportamiento electroquímico del recubrimiento obtenido. La corrosión en los materiales puede ser medida a partir de los parámetros de impedancia.

En este caso el parámetro más representativo es la resistencia a la polarización R_p , el cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión. Entonces a mayores valores de R_p se obtendrá una mayor protección en el sustrato [39]. Debido al ajuste realizado en el simulador para obtener los circuitos equivalentes se reemplazaron algunas capacitancias por elementos de fase constante, el origen de este comportamiento se da por las heterogeneidades de la superficie e interfaz [39] [40].

Los circuitos equivalentes que representan el comportamiento de las muestras Ti6Al4V ELI puestas en contacto con el fluido corporal simulado se observan en la figura 18, donde el caso del sustrato sin ningún tipo de recubrimiento (Figura 18 a) contiene elementos como R_s (resistencia de la solución), CPE (hace referencia a la interfaz electrolito/sustrato) y R_p (resistencia a la polarización). Tal como se observa en la tabla 11 la resistencia a la polarización presenta el menor valor para la probeta sin ningún tipo de recubrimiento, confirmando así la mejora en cuanto a resistencia a la corrosión aplicada al sustrato con el anodizado y el recubrimiento por APQ. Las mejores condiciones de resistencia a la polarización se observan en el sustrato Ti6Al4V ELI anodizado en una solución de ácido sulfúrico. Se pudo generar este comportamiento en la R_p debido a la mayor compactación de la capa anodizada en comparación con el recubrimiento; mientras la capa de anodizado es más homogénea y compacta, el recubrimiento posee una mayor cantidad de poros. Sin embargo, el recubrimiento obtenido por APQ proporcionará mayor eficiencia en cuanto a la nucleación de hidroxiapatita. Como ya se conoce en el proceso de deposición de hidroxiapatita se genera una disolución del calcio y fósforo presentes en el recubrimiento, estos sobresaturan la solución y producen la precipitación de los mismos en la superficie. Por lo tanto se realizó mayor énfasis en los sustratos recubiertos por la técnica de APQ.

Para los sustratos Ti6Al4V ELI con y sin modificación superficial y recubiertos por APQ se ajusta el circuito de la figura 18 c, donde R_s es la resistencia que presenta el electrolito, CPE1 y R_c se relacionan con la capa externa del recubrimiento, R_c representa la resistencia del recubrimiento que a su vez se asocia a la penetración de la solución por los poros o grietas del recubrimiento y tanto CPE2 como R_p presentan las características de la capa interna (interfaz recubrimiento/sustrato) [37].

Figura 18. Circuitos equivalentes para el análisis de los datos; a) sustrato Ti6Al4V ELI, b) sustrato Ti6Al4V ELI anodizado, c) Ti6Al4V ELI sin y con modificación superficial (nitrurados) recubiertos por APQ.



Previas investigaciones indican que el sustrato Ti6Al4V ELI sin modificación superficial posee una mayor resistencia a la polarización y por lo tanto menores efectos de corrosión en comparación con el sustrato modificado superficialmente por nitruración [41]. Sin embargo, con los valores obtenidos después de recubrir los sustratos nitrurados se observó una mejoría en cuanto al valor de R_p , demostrando que al aplicar el recubrimiento sobre el sustrato Ti6Al4V ELI modificado superficialmente se beneficia la resistencia a la corrosión del sustrato, además cabe mencionar que dicho sustrato modificado superficialmente por nitruración presenta mayor dureza superficial.

Los valores de R_p son muy variantes para las pruebas realizadas, los sustratos sin modificación superficial presentaron una tendencia a la disminución del valor de R_p para los recubrimientos de $[Si]=0.05M$, $TT=450^\circ C$ y $[Si]=0.1$, $TT=650^\circ C$, mientras para las otras dos condiciones de recubrimiento aumentó la R_p , por otra parte los sustratos modificados superficialmente por nitruración tienden a aumentar su resistencia a la polarización,

excepto [Si]=0.1M, TT=650°C; ambos medidos inicialmente y a dos horas y media después de la inmersión. Lo esperado en este tipo de recubrimientos es que la resistencia a la polarización después de un tiempo prolongado aumente debido al sellamiento de las porosidades causado por el crecimiento de hidroxiapatita sobre estos [38]. El valor de Rc en el sustrato Ti6Al4V ELI anodizado es mayor en comparación con los demás valores expuestos en la tabla 12, esto indica que la capa de TiO₂ es más compacta como ya se mencionó y además se disuelve con mayor dificultad que los recubrimientos.

Tabla 12. Datos de los circuitos equivalentes correspondientes a la simulación del comportamiento electroquímico del Ti6Al4V ELI recubierto por APQ

		Designación del recubrimiento	Rs (Ωcm ²)	CPE1-T (Fcm ⁻²)	CPE1-P (Fcm ⁻²)	Rc (Ωcm ²)	CPE2-T (Fcm ⁻²)	CPE2-P (Fcm ⁻²)	Rp (Ωcm ²)	Chi ²
Condiciones iniciales	1	Ti6Al4V ELI	12.95	4.13E-05	0.896	-	-	-	29352	0.0106
	2	Anodizado	8.68	7.84E-07	0.919	155180	2.49E-06	0.465	1.97E+12	0.0091
	3	[Si]=0,05M sin TT	19.32	3.96E-06	0.816	2656	5.36E-05	0.36	4.06E+04	0.0388
	4	[Si]=0,1M sin TT	12.34	5.29E-07	0.755	18947	2.44E-05	0.05	1.24E+05	0.0145
Ti6Al4V sin modificación superficial	5	[Si]=0,05M TT=450°C	16.33	3.82E-07	0.519	110730	2.14E-06	0.315	1.69E+06	0.0167
	6	[Si]=0,05M TT=650°C	10.87	1.44E-05	0.568	15230	5.87E-05	0.321	9.23E+10	0.0203
	7	[Si]=0,1M TT=450°C	8.07	2.25E-06	0.616	2230	3.60E-04	0.362	2.37E+11	0.0221
	8	[Si]=0,1M TT=650°C	8.73	1.01E-05	0.638	4703	8.57E-05	0.488	7.77E+11	0.0206
Ti6Al4V sin modificación superficial después 2½h	9	[Si]=0,05M TT=450°C	8.45	1.37E-06	0.486	23785	2.98E-06	0.45	4.66E+05	0.0268
	10	[Si]=0,05M TT=650°C	8.4	1.27E-05	0.6294	3023	7.80E-05	0.418	5.26E+11	0.0199
	11	[Si]=0,1M TT=450°C	5.32	5.82E-06	0.595	2081	9.82E-05	0.308	7.69E+11	0.0618
	12	[Si]=0,1M TT=650°C	6.93	1.83E-05	0.593	2158	9.22E-05	0.497	1.60E+11	0.0127
Ti6Al4V con modificación superficial	13	[Si]=0,05M TT=450°C	9.66	4.77E-07	0.677	53007	3.46E-06	0.288	6.28E+05	0.0422
	14	[Si]=0,05M TT=650°C	16.61	5.12E-06	0.792	3362	5.75E-05	0.29	6.43E+04	0.0587
	15	[Si]=0,1M TT=450°C	9.82	4.89E-07	0.669	19474	8.42E-06	0.278	6.57E+05	0.0636
	16	[Si]=0,1M TT=650°C	9.33	3.01E-06	0.701	20477	3.01E-05	0.355	6.35E+10	0.0448
Ti6Al4V sin modificación superficial después 2½h	17	[Si]=0,05M TT=450°C	7.21	4.80E-07	0.727	34154	7.73E-06	0.25	5.12E+06	0.0564
	18	[Si]=0,05M TT=650°C	10.79	7.74E-06	0.758	1289	1.29E-04	0.341	7.51E+04	0.0364
	19	[Si]=0,1M TT=450°C	5.33	2.49E-05	0.388	103250	4.82E-05	0.393	4.72E+11	0.0644
	20	[Si]=0,1M TT=650°C	2.18	6.36E-06	0.628	16603	4.73E-05	0.427	4.16E+08	0.0342

Después de dos horas y media de inmersión en fluido corporal simulado se observa en la tabla 12 que los valores de Rc disminuyen para todos los recubrimientos incluyendo los sustratos sin y con modificación superficial, excluyendo el recubrimiento de [Si]=0.1M con TT=450°C de los sustratos modificados por nitruración. Esto indica que en la mayoría de



los recubrimientos se presentó un llenado de los poros y grietas con fluido corporal simulado, disminuyendo así la resistencia del recubrimiento. Cabe resaltar que la resistencia a la polarización R_p aumenta en los recubrimientos tratados térmicamente si se compara con los recubrimientos sin tratamiento térmico.

3.3.10 Análisis estadístico por el programa STATGRAPHICS

Para el análisis estadístico se tienen en cuenta variables de entrada como lo son la concentración de silicio [M], la modificación superficial de los sustratos y el tratamiento térmico aplicado a los recubrimientos. Como variables respuesta se tendrán la resistencia a la polarización de los sustratos al iniciar la inmersión en fluido corporal simulado y dos horas y media después de la misma, además de la mojabilidad de las superficies en estudio.

El análisis estadístico se ejecutó por medio del software STATGRAPHIS Centurion, el cual generó un diseño factorial 2^3 de clase cribado completamente aleatorizado. Ya que no se cuenta con puntos centrales o repeticiones al centro las interacciones van al error tal y como se observa en la tabla 14. El comportamiento de las variables respuesta se ajustó a una función por medio de una regresión lineal (Anexo 4), además se realizó una optimización con todas las variables respuestas trabajadas (Anexo 5). En la tabla 13 se encuentra los valores para cada color expuesto en los gráficos de Pareto. Con el fin de facilitar la interpretación de los mismos.

Tabla 13. Indicativos del diagrama de Pareto

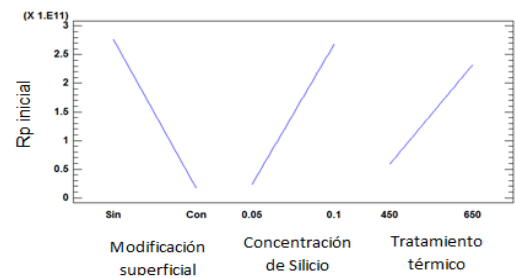
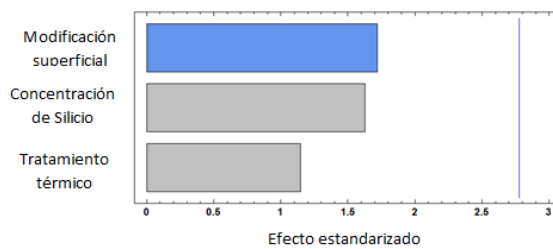
Condiciones		
Modificación superficial (nitruación)	Sin	Con
Concentración de silicio [M]	0.05	0.1
Tratamiento térmico [°C]	450	650

En la figura 19 a y b se observa que ninguna de las variables de entrada presentó una influencia estadística en las variables respuestas de resistencia a la polarización (R_p) en la condición inicial y 2 ½ horas después de inmersión en fluido corporal simulado; lo cual indica que aunque se presentan variaciones en los valores de R_p , estos se encuentran en un rango estadísticamente aceptable.

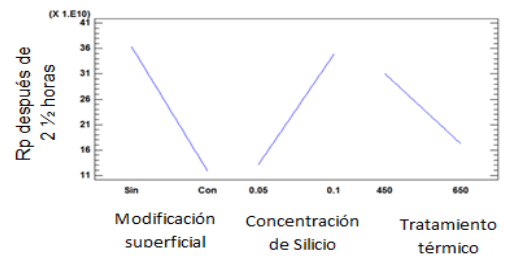
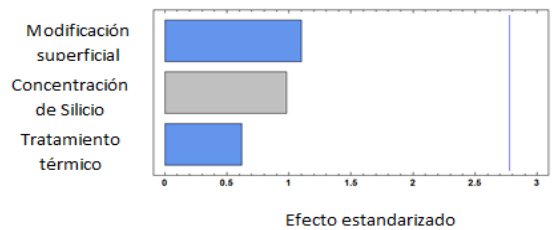
En la figura 19 a y b se observa que ninguna de las variables de entrada presentó una influencia estadística en las variables respuestas de resistencia a la polarización (R_p) en la condición inicial y 2 ½ horas después de inmersión en fluido corporal simulado; lo cual indica que aunque se presentan variaciones en los valores de R_p , estos se encuentran en un rango estadísticamente aceptable.

Figura 19. Diagramas de Pareto y gráficas de efectos estandarizados para las variables respuestas; a) R_p inicial, b) R_p después de 2 ½ horas, c) Mojabilidad.

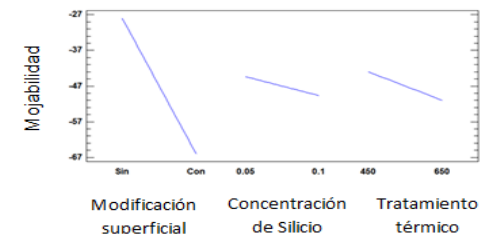
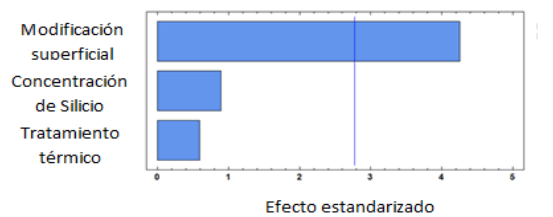
a.



b.



c.



Por otra parte se observa que la modificación superficial presentó influencia estadística en la variable respuesta mojabilidad, tal como se obtuvo en la figura 19 c. Sin embargo,

variables como la concentración de silicio y tratamiento térmico no presentaron efecto demarcado en la mojabilidad.

Tabla 14. Análisis de varianza para mojabilidad por el programa STATGRAPHICS

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:modificacion superficial	2893.32	1	2893.32	18.06	0.0132
B:concentracion de silicio	56.4984	1	56.4984	0.35	0.5846
C:tratamiento térmico	127.52	1	127.52	0.80	0.4227
Error total	640.805	4	160.201		
Total (corr.)	3718.15	7			

4. CONCLUSIONES

- ❖ Las diferencias de concentración molar de silicio muestran efectos cualitativos en las micrografías por MEB, dada la aparición de cristales en la superficie de los recubrimientos a mayores concentraciones de silicio para las dos condiciones de tratamiento térmico. Sin embargo, no mostró un efecto trascendente según la cuantificación elemental por EED, dado que las variaciones carecen de un patrón; Así mismo, los espectros de DRX no arrojaron mayor influencia ya que la identificación de fases es similar de Hidroxiapatita y Whitlockita a ambas condiciones de recubrimiento por APQ para las dos concentraciones de silicio.
- ❖ El tratamiento térmico puede generar un reordenamiento de poros o sellamientos a temperaturas de 650°C que disminuye la rugosidad superficial, además aumenta la cristalización del recubrimiento y se promueve la expansión térmica de las fases de composición, lo que acentúa el agrietamiento del recubrimiento.
- ❖ Las relaciones Ca/P evidencian la formación de diferentes tipos de fosfato calcio, como Fosfato Dicálcico Dihidratado, Fosfato de Calcio Amorfo y variantes de fosfatos debido al desequilibrio de relaciones calcio fósforo. Aun así los espectros de infrarrojo señalan la presencia de enlaces de tipo Si-O-Si disponibles para rompimiento y reordenamiento a enlaces de silanol Si-OH, los cuales junto con los iones calcio pueden llegar a formación de capas de apatita biológicamente activas que favorecer procesos de osteointegración futuras.
- ❖ La evaluación de rugosidad por MFA corroboró el efecto alisante de la modificación superficial (nitruración) sobre los sustratos metálicos Ti6Al4V ELI, de tal manera que se llega a afectar la adherencia de los recubrimientos generados por APQ, como se evidenció en las pruebas de desgaste por PIN ON DISK al retirar con mayor facilidad el recubrimiento generado por APQ o PEO sobre las superficies modificadas. Sin embargo el desgaste para los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial ni recubrimiento es mayor. Además, la alta temperatura de tratamiento térmico a 650°C y el posible efecto influyente de la mayor concentración molar de 0.1M en silicio pudieron favorecer la formación de más

fase cristalina con mejor resistencia ante el desgaste. Por otro lado, las superficies del sustrato Ti6Al4V ELI modificadas llevaron a una menor mojabilidad por la disminución del grado de porosidad en los recubrimientos obtenidos.

- ❖ La evaluación electroquímica permitió consolidar el efecto protector de los recubrimientos obtenidos por APQ y anodizado frente al sustrato Ti6Al4V ELI desnudo; la resistencia del recubrimiento R_c disminuye ligeramente con el aumento de tratamiento térmico posiblemente al mayor agrietamiento de algunos recubrimientos así mismo R_c disminuye después de 2 y $\frac{1}{2}$ horas de inmersión en solución SBF puede deberse a fenómenos de disolución previa del recubrimiento para lograr un equilibrio con el medio y luego iniciar su proceso de precipitación de óxidos hidratados o los fosfatos que sellan los poros del recubrimiento cerámico.
- ❖ El análisis estadístico permitió determinar que las variables de concentración de silicio, tratamiento térmico y modificación superficial no presentan influencia estadística en la resistencia a la polarización para la condición inicial y 2 $\frac{1}{2}$ horas después de inmersión en fluido corporal simulado. Sin embargo se destaca la influencia de la modificación superficial sobre la mojabilidad de los recubrimientos obtenidos por APQ.

5. RECOMENDACIONES

- ❖ Realizarse una deposición potencioestática de recubrimientos por APQ, para controlar mejor las relaciones Ca/P, dado que la concentración de iones de Ca y P en la capa de óxido depende fuertemente del voltaje aplicado.
- ❖ Se requieren estudios adicionales para identificar el correcto mecanismos que operación detrás de la influencia positiva del silicio en la respuesta biológica de las biocerámicas, dado que por las técnicas cualitativas no fue posible asegurar un efecto claro dada la mayor o menor concentración de silicio.
- ❖ Para impedir la fácil remoción por desgaste de los recubrimientos depositados por APQ sobre las superficies nitruradas se plantea la hipótesis de implementar técnicas de patronamiento que favorezcan la rugosidad necesaria y generen mayor adherencia.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] King, E., Fernández González, B., Damborenea González, J., Ruiz Fernández, J. “Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación TÍ6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste”, Revista de Metalurgia. p 1-7, 2000. <<http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>> [consulta: 07 septiembre 2013]
- [2] Khan, A., Saleem, M., Afzal, A., Ali, A., Khan, A., Rahman Khan, A. “Bioactive behavior of silicon substituted calcium phosphate based bioceramics for bone regeneration”, Materials Science and Engineering, p 245-252, 2014.
- [3] Cuesta, J., Estupiñan, H., Peña, D., Vásquez, C. “Comportamiento electroquímico de recubrimientos Ca-P obtenidos mediante anodizado por plasma químico APQ tratados térmicamente”, Scientia Et Technica, vol. XIII, núm 36, p 233-238, 2007.
- [4] Wei, D., Zhou, Y., Jia, D., Wang, Y. “Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions”, Surface & Coating Technology, p 8723–8729, 2007.
- [5] Asociación para el estudio de la osteosíntesis, “Reemplazo total de disco con ProDisc-C”, SYNTHES SPINE, p 1-17. 2008.<http://www.synthes.com/MediaBin/US%20DATA/Product%20Support%20Materials/Patient%20Guides/SPPGProDisc-C-Spanish J843 5C .pdf>
- [6] Karabekir, H., Gocmen, N., Ertekin, T., Edizer, M., Canan, Y., Duyar, I. “Evaluation of Lumbar Vertebral Body and Disc: A Stereological Morphometric Study”, Int. J. Morphol, p 841-847, 2010.
- [7] Zárate-Kalfópulos, B., Bran García, M., Rosales Olivarez, LM., Alpizar Aguirre, A. “Comparación entre tres tipos de artroplastía total de disco lumbar. Seguimiento mínimo de 4 años”, Instituto Nacional de Rehabilitación, p 1-6, 2012.

- [8] Bell, T, Morton, P.H, Bloyce, A. "Towards the design of dynamically loaded titanium engineering components", *Materials Science and Engineering*, p 73-86, 1994.
- [9] Mubarakali, M., Sundara Raman, G., Pathak, S.D., Nanamoorthy, R. "Influence of plasma nitriding on fretting wear behaviour of Ti-6Al-4V", *Tribology International*, p 152-160. 2010.
- [10] Best, S.M., Porter, A.E., Thian, E.S., Huang, J. "Bioceramics: Past, present and for the future", *Journal of the European Ceramic Society*, p 1319-1327, 2008.
- [11] Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Dowey, S.J. "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface & Coating Technology*, p 73-93, 1999.
- [12] Sengupta, S.K., Srivastava, A.K., Singh, R., *Electroanal. J., Chem*, p 427, 1997.
- [13] Klapkiv, M.D. *Mat. Sci*, p 494, 1995.
- [14] Caulier, H., Van Der Waerden, J.P.C.M., Paquay, Y.C.G.J., Wolke, J.G.C., Kalk, W., Naert, I., Jansen, J.A., *Biomed. J. Mater. Res.*, p 1061, 1995.
- [15] Ding, S.J., Huang, T.H., Kao, C.T. *Surf. Coat. Technol.*, p 248, 2003.
- [16] Nagato, M., Nakamura, T., Kokubo, T., Tanahashi, M., Ogawas, M. "Differences of bone bonding ability and degradation behavior in vivo between amorphous calcium phosphate and highly crystalline hydroxyapatite coating", *Biomaterials*, Vol. 17 p 1771-1777, September 1996.
- [17] Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. *Surf. Coat. Technol.* p 407. 2000.
- [18] Sharma, A. K. "Anodizing Titanium for space applications", *Thermal Systems Division, ISRO Satelite Centre. Bangalore, India*, 1992.

- [19] Kurella, A., Hu, M., Dahotre, N. "Effect of microstructural evolution on wettability of laser coated calcium phosphate on titanium alloy", *Materials Science and Engineering C*, p 1560–1564, 2008.
- [20] Hernández, J. M., García Serrano, L. A., Zeifert Soares, B. H., "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa", *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales*, pp 1-5, diciembre de 2008. < <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v21n4/v21n4a1.pdf> > [consultado: 02 de Febrero 2014]
- [21] García Alamilla, R., García Serrano, L. A., Cueto Hernández, Y. A., "Síntesis, caracterización y actividad fotocatalítica de óxido de titanio modificado con nitrógeno", *Cerámica y Vidrio*, Vol 50, 5, p 245-252, Septiembre-Octubre 2011. < <http://ceramicayvidrio.revistas.csic.es/index.php/ceramicayvidrio/article/viewFile/1085/1119> > [consultado: 03 de Febrero 2014]
- [22] Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A. "Characterisation of oxide films produced by plasma electrolytic oxidation of a Ti[6Al]4V alloy", *Surface and Coatings Technology*, p 195- 206. 2000.
- [23] Yao, Z.Q. "Synthesis and properties of hydroxyapatite-containing porous titania coating on ultrafine-grained titanium by micro-arc oxidation", *Acta Biomaterialia*, p 2816–2825, 2010.
- [24] Wang, K., Leng, Y., Lu, X., Ren, F. "Calcium phosphate bioceramics induce mineralization modulated by proteins", *Materials Science and Engineering C*, p 3245–3255, 2013.
- [25] Ramirez, L., Vesga, Y. "Obtención de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre un sustrato de Ti6Al4V por medio de la técnica de plasma químico", p 1-36, 2007.
- [26] Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., Jiang, J.C., Meletis, E.I., "Effects of solution pH and electrical parameters on hydroxyapatite coatings deposited by a plasma-assisted electrophoresis technique", p 1-7, 2001.

[27] Liu, H., “An in vitro evaluation of the Ca/P ratio for the cytocompatibility of nano-to-micron particulate calcium phosphates for bone regeneration”, *Acta Biomaterialia* 4, p 1472–1479, 2008.

[28] Hao Li, L., Kong, Y. “Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation”, *Biomaterials* 25, p 2867–2875, 2004.

[29] Zhu, X., Han Kim, K., Jeong, Y. “Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial”, *Biomaterials* 22, p 2199-2206, 2001.

[30] Ogino, M., Ohuchi, F., Hench, L. “Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass”, *J Biomed Mater Res* 14, p55-64, 1980.

[31] Anton Suay, J., Escolano Hernández, M., Echave Goñi, I., Torrecilla Gurruchaga, M. “Recubrimientos osteoinductores para implantes dentales”, p 1-10, 2013. <<http://www.google.com/patents/WO2013110843A1?cl=es>> [consultado: 15 de Marzo 2014]

[31] Velasco, M.J., Rubio, J., Oteo, J.L., “Estudio por espectroscopía infrarroja de la reacción de hidrólisis y policondensación del IEOS en presencia de PDMS”, *Cerámica y Vidrio*, p 1-6, 2005. <<http://digital.csic.es/bitstream/10261/4760/1/infrarroja.pdf>> [consultado: 25 de Marzo 2014]

[32] Guicciardi, S., Melandri, C., Lucchini, F., De Portu, G. On data dispersion in pin-on-disk wear tests. *Wear* 252 (2002) 1001–1006.

[33] Cuesta, J. Evaluación del comportamiento electroquímico de un recubrimiento de fosfato de calcio obtenido mediante anodizado por plasma químico sobre la aleación ti6al4v tratado térmicamente. Universidad Industrial de Santander, 2008.

[34] Londoño, M., Echavarría, A., De la Calle, F. Características cristaloquímicas de la hidroxiapatita sintética tratada a diferentes temperaturas. *Revista EIA*, ISSN 1794-1237 Número 5 p. 109-118. Junio 2006.

[35] Guo Hua, L., Huan, Chen., Xing-Quan, W., Hua, Pang., “Characteristics of sealed plasma electrolytic oxidation coatings with electrochemical impedance spectroscopy”, *Chin. Phys. B*, Vol. 19 No. 8, 2010.

[36] Lavos Valereto, I.C., Ramires, I., Costa, I., “Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti6Al7Nb alloy in Hank’s solution”, *Journal of material science: material in medicine* 15 , p 55-59, 2004.

[37] Souto, R., Laz, M., REIS, Rui L., “Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media investigated by electrochemical impedance spectroscopy”, *Biomaterials* 24, p 4213–4221, 2003.

[38] Wang, C.X., Wang, M., Zhou, X. “Nucleation and growth of apatite on chemically treated titanium alloy: an electrochemical impedance spectroscopy study”, *Biomaterials* 24, p 3069–3077, 2003.

[39] Benea, L., Mardare-danaila, E., Mardare, M., Celis, J. Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy surface and electrochemical behaviour in biosimulated fluid solution. *Corrosion Science* 80 (2014) 331–338.

[40] Shokouhfar, M., Dehghanian, C., Montazeri, M., Baradaran, A. Preparation of ceramic coating on Ti substrate by plasma electrolytic oxidation in different electrolytes and evaluation of its corrosion resistance: Part II. *Applied Surface Science* 258 (2012) 2416–2423.

[41] Lancheros, D., Sanchez J. Evaluación de la aleación Ti6Al4V ELI nitrurada por deposición física de vapor, mediante ensayos electroquímicos y de pin sobre disco, para posibles aplicaciones biomédicas. Universidad Industrial de Santander. 2014.

BIBLIOGRAFÍA

CUESTA, Jennifer, ESTUPIÑAN, Hugo Armando, PEÑA, Darío Yesid, VÁSQUEZ, Custodio. “Comportamiento electroquímico de recubrimientos Ca-P obtenidos mediante anodizado por plasma químico APQ tratados térmicamente”, *Scientia Et Technica*, vol. XIII, núm 36, p 233-238, 2007.

GUO HUA, Lu, HUAN, Chen, XING-QUAN, Wang, HUA, Pang, “Characteristics of sealed plasma electrolytic oxidation coatings with electrochemical impedance spectroscopy”, *Chin. Phys. B*, Vol. 19 No. 8, 2010.

HAO LI, Long, KONG, Young-Min, “Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation”, *Biomaterials* 25, p 2867–2875, 2004.

KING, Eleanor, FERNÁNDEZ GONZÁLEZ, Bernardo, DAMBORENEA GONZÁLEZ, Juan, RUIZ FERNÁNDEZ, José, “Nitruración gaseosa a elevada temperatura de la aleación Ti6Al4V para mejorar su resistencia al desgaste”, *Revista de Metalurgia*. p 1-7, 2000. <<http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>> [consulta: 07 septiembre 2013].

LANCHEROS, Daniel, SANCHEZ, Jhonatan, Evaluación de la aleación Ti6Al4V ELI nitrurada por deposición física de vapor, mediante ensayos electroquímicos y de pin sobre disco, para posibles aplicaciones biomédicas. Universidad Industrial de Santander. 2014.

MUBARAKALI, M., SUNDARA RAMAN, Ganesh, PATHAK, S.D., NANAMOORTHY, R., “Influence of plasma nitriding on fretting wear behaviour of Ti–6Al–4V”, *Tribology International*, p 152-160. 2010.

RAMIREZ, Leidy, VESGA, Yuly, “Obtención de recubrimientos de fosfatos de calcio sobre un sustrato de Ti6Al4V por medio de la técnica de plasma químico”, p 1-36, 2007.

SOUTO, Ricardo M, LAZ, María M, REIS, Rui L, “Degradation characteristics of hydroxyapatite coatings on orthopaedic TiAlV in simulated physiological media

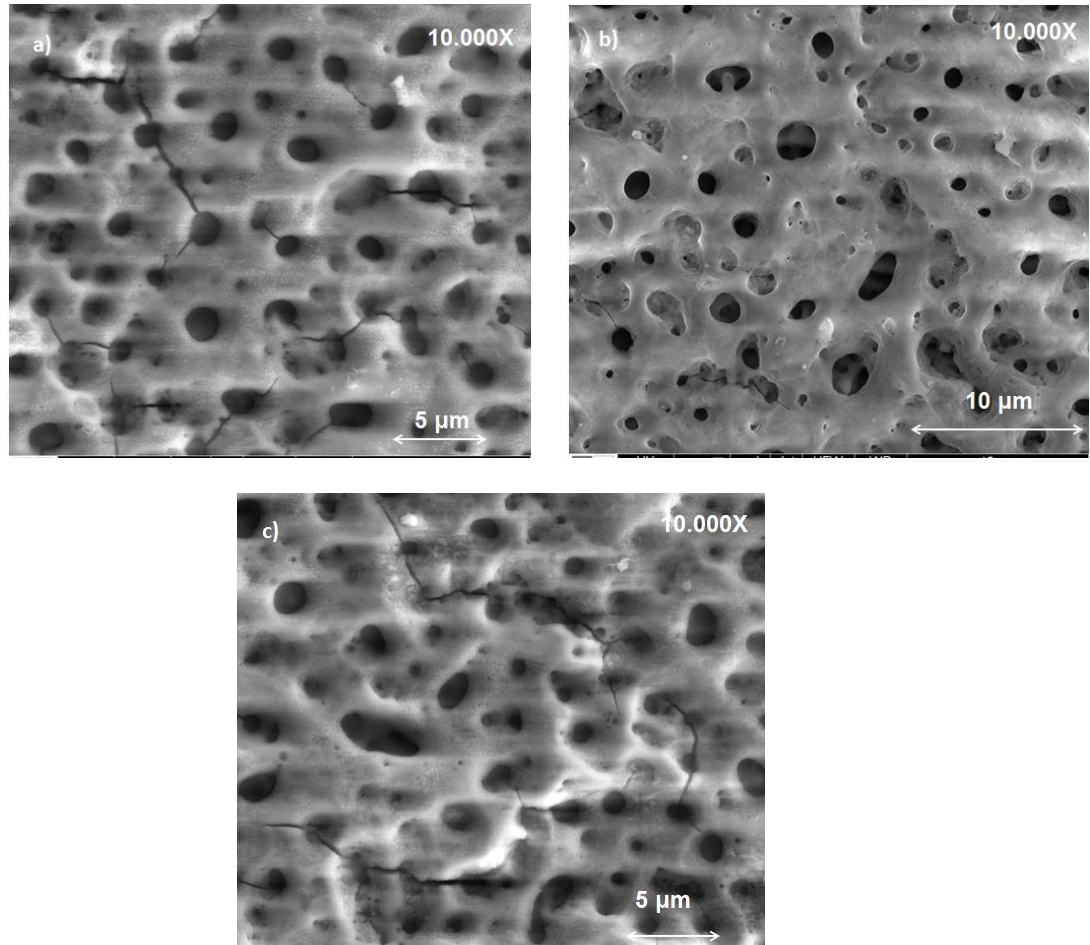
investigated by electrochemical impedance spectroscopy”, *Biomaterials* 24, p 4213–4221, 2003.

WEI, Daqing, ZHOU, Yu, JIA, Dechang, WANG, Yaming, “Effect of heat treatment on the structure and in vitro bioactivity of microarc-oxidized (MAO) titania coatings containing Ca and P ions”, *Surface & Coating Technology*, p 8723–8729, 2007.

YEROKHIN, A.L., NIE, X., LEYLAND, A., MATTHEWS, A., DOWEY, S.J., “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surface & Coating Technology*, p 73-93, 1999.

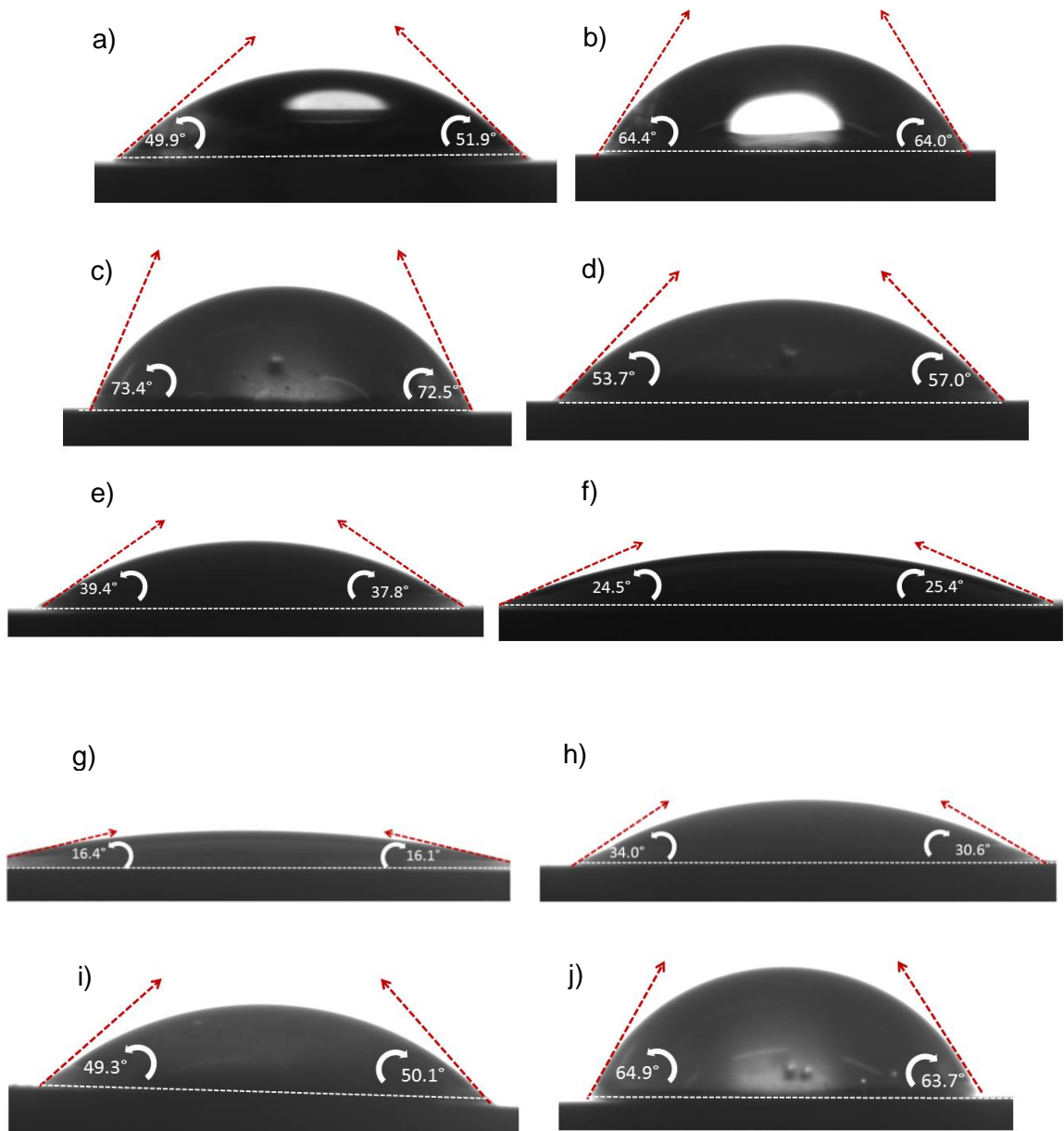
ANEXOS

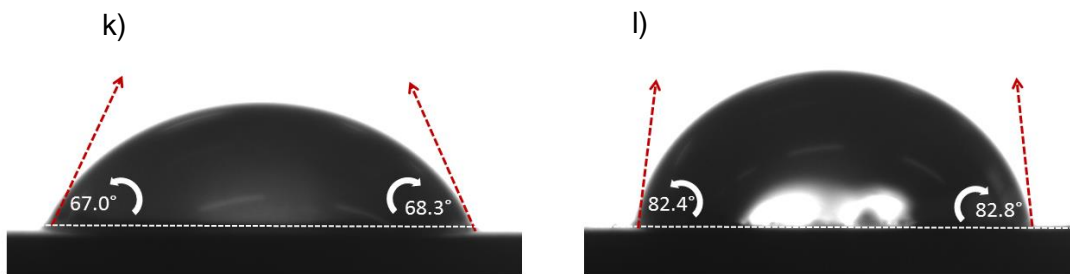
Anexo A. Micrografías por MEB del recubrimiento obtenido por APQ sobre las muestras de Ti6Al4V ELI sin modificación superficial; a) 0.05M de silicio con tratamiento térmico a 650°; b) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 450°C, c) 0.1M de silicio con tratamiento térmico a 650°



Anexo B. Ángulos de contacto para las diferentes condiciones superficiales del sustrato Ti6Al4V ELI; a) Ti6Al4V ELI, b) Ti6Al4V ELI anodizado, c) Ti6Al4V ELI recubierto por APQ [Si]: 0.05 M sin tratamiento térmico, d) Ti6Al4V ELI recubierto por APQ [Si]: 0.1 M sin tratamiento térmico, e) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 450°C, f) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 650°C, g) Ti6Al4V ELI sin

modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.1 M con tratamiento térmico 450°C, h) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ [Si]: 0.1 M con tratamiento térmico 650°C, i) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 450°C, j) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.05M con tratamiento térmico 650°C, k) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.1M con tratamiento térmico 450°C, l) Ti6Al4V ELI con modificación superficial (nitruada) recubierto por APQ [Si]: 0.1M con tratamiento térmico 650°C,



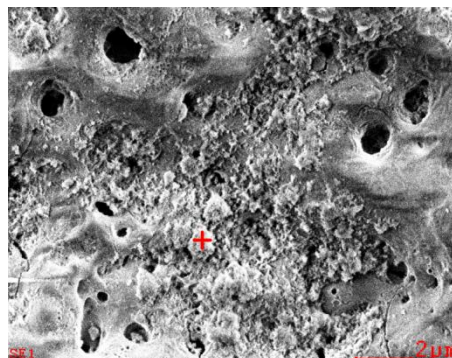


Anexo C. Tabla de composición elemental por EED y micrografías por MEB de los recubrimientos obtenidos por APQ a) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ con [Si]: 0.1 M y tratado térmicamente a 450°C, b) Ti6Al4V ELI sin modificación superficial recubierto por APQ con [Si]: 0.1 M y tratado térmicamente a 650°C.

a.

Elemento	At %
C	7.81
O	43.82
Na	0.54
Al	1.46
Si	0.54
P	13.99
Ca	18.95
Ti	12.70
V	0.19

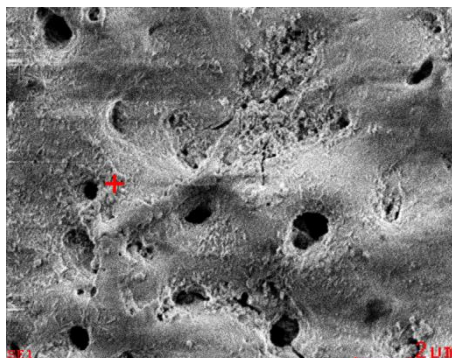
Ca/P= 1.35



b.

Elemento	At %
C	03.16
O	58.03
Na	00.80
Al	02.37
Si	00.75
P	07.94
Ca	09.55
Ti	16.93
V	00.47

Ca/P= 1.20



Anexo D. Regresiones lineales de ajuste para las variables respuesta

Mediante el ejecutable STATGRAPHIS Centurion se realizaron las regresiones lineales que se ajustaban a las variables respuestas en estudio. Cada una de estas es presentada a continuación. Tal como se observa se ajustaron a cada una de las variables de entrada.

- ✓ $R_p \text{ inicial} = -7.01584E11 - 1.3035E11 * \text{mod. Superficial} + 4.92599E12 * [\text{Si}] + 8.697 * \text{TT}$
- ✓ $R_p \text{ después } 2 \frac{1}{2} \text{ horas} = 2.93929E11 - 1.22822E11 * \text{mod. Superficial} + 4.37705E12 * [\text{Si}] - 6.93237E8 * \text{TT}$
- ✓ $\text{Mojabilidad} = -17.1094 - 19.0187 * \text{mod. Superficial} - 106.25 * [\text{Si}] - 0.0399375 * \text{TT}$

Anexo E. Optimización de las múltiples variables respuesta

Además se realizó una optimización con las múltiples variables respuestas donde se tomó un promedio de la temperatura de tratamiento térmico y se analizó la influencia de las otras dos en la deseabilidad de los resultados. En esta figura se observa que las mejores condiciones se presentan en los sustratos Ti6Al4V ELI sin modificación superficial aplicando recubrimientos con $[\text{Si}] = 0.1\text{M}$.

