



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V EN
CONDICIÓN DE CONTACTO LUBRICADO CON POLIETILENO DE ULTRA
ALTO PESO MOLECULAR (UHMWPE).**

MARIA DE LAS MERCEDES CELY BAUTISTA

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
MEDELLIN, COLOMBIA
2013.**

**EFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA ALEACION Ti6Al4V EN
CONDICIÓN DE CONTACTO LUBRICADO CON POLIETILENO DE ULTRA
ALTO PESO MOLECULAR (UHMWPE).**

MARIA DE LAS MERCEDES CELY BAUTISTA

Tesis de investigación presentado como requisito para optar el título de:

Doctorado en Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales



**Director
Ph. D. Alejandro Toro Betancur**

**Línea de Investigación:
Tribología**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
MEDELLIN, COLOMBIA
2013.**

DEDICATORIA

Gracias a Dios, por darme la fortaleza y sabiduría para culminar este proceso...

A mi Madre Teresita
Eres la luz que siempre guía mi camino.

A mi esposo Alvaro
Por ser mi motor y apoyo en este largo camino...

A Ximenita y Andrés
Esta es la muestra, que los sueños se vuelven realidad...

A mis Hermanos
La vida es un instante y hay que vivirla con todo el amor y la pasión que nos hace únicos.

María de las Mercedes...

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del Caribe, y sus directivas, por su apoyo económico para el desarrollo de mi estudio Doctoral.

A mi Director Alejandro Toro, por su apoyo científico y académico durante este largo proceso de formación doctoral.

Al profesor André Tschiptschin, por su apoyo en el desarrollo de mi pasantía en la Universidad de Sao Paulo (Brasil).

Al laboratorio del Grupo de Tribología por el prestamos de equipos y recursos para la realización de este trabajo.

A Adrian Gómez , Mery Arrubla y Medardo Pérez por su colaboración en el manejo de muestras y equipos en los diferentes laboratorios de la Universidad.

Al Laboratorio de Corrosión de la Universidad de Antioquia, al profesor Felix Echeverría y al ingeniero Oscar Galvis, por su gran apoyo en el desarrollo de ensayos.

A todos los compañeros del grupo de tribología por su apoyo y consejos, en especial a Juliana Rendon, Juan Felipe, Sebastian R, Luis T, Fabio S., y todos aquellos que hicieron aportes a este proceso.

A Adrianita R., y Patricia F., por sus consejos académicos y personales, por su apoyo en todo este proceso, por su hospitalidad, en verdad muchas gracias.

A mis amigos Nestor Ricardo, Luis Armando, Wilmar, Duberney, Lina, Marley V, por su apoyo académico y personal.

A todos y cada una de las personas que pusieron un granito de arena para la culminación de este proyecto, a Libia Osorio, Rubiela Morales, Patricia Restrepo, Daniel Usuga y Oscar Trujillo.

Muchas Gracias.

RESUMEN

Las excelentes propiedades de biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, resistencia a altas temperaturas, entre otras, han hecho de la aleación de titanio, una buena opción en aplicaciones biomédicas. Sin embargo las pobres propiedades tribológicas presentes en esta aleación limitan su uso en ciertas aplicaciones debido a su baja resistencia al corte, bajo endurecimiento por trabajo y altas tasas de desgaste adhesivo y abrasivo.

En la presente investigación se evaluó el comportamiento a la fricción y el desgaste de aleación de titanio modificada en contacto lubricado con polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). La aleación de titanio Ti6Al4V fue modificada mediante proceso de anodización seguido de un proceso de oxidación térmica a diferentes temperaturas para evaluar el efecto de cambios microestructurales sobre el comportamiento tribológico.

Las pruebas tribológicas fueron llevadas a cabo en una máquina pin disco, a temperatura ambiente, en un rango de carga entre 20 y 50 N, con velocidad de deslizamiento de 0.3 m/s y utilizando solución Ringer y Suero Bovino como lubricante. La topografía y caracterización microestructural de las muestras de Ti6Al4V fueron llevadas a cabo por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía óptica(MO), Esclerometría lineal(EL) y Microscopía Electrónica de Barrido.

Los resultados, en el par Ti6Al4V-modificado/UHMWPE, mostraron una reducción significativa de la tasa de desgaste promovida por la oxidación térmica de la superficie anodizada. Las muestras anodizadas presentaron un elevado coeficiente de fricción, mientras que las muestras oxidadas térmicamente y pulidas redujeron este valor. Fue encontrado que la respuesta tribológica de las superficies modificadas, esta correlacionada con la transformación de fase de la capa anódica debido a la oxidación térmica. Se encontraron estructuras tipo Rutilo formadas por encima de los 850°C, las cuales contribuyeron a incrementar la resistencia al desgaste de la aleación de Ti6Al4V en las pruebas de laboratorio. Los resultados mostraron además una combinación de régimen de lubricación límite – mixto en el contacto Ti6Al4V-modificado/UHMWPE.

Palabras Clave: Aleación de Titanio; Modificación superficial; Oxidación térmica; UHMWPE; Fricción; Desgaste, Régimen límite.

ABSTRACT.

The excellent properties of biocompatibility, corrosion resistance, high temperature resistance and others have made titanium alloys a good option for biomedical applications. However, their poor tribological performance due to low shear strength and work hardening capabilities, together with reduced adhesive and abrasive wear resistances limit their use in many cases.

In this work, the friction and wear behavior of surface-modified Ti6Al4V alloy sliding against UHMWPE under lubricated conditions was investigated. The titanium alloy surface was anodized and then thermally oxidized at different temperatures to evaluate the effect of microstructural changes on tribological behavior.

The tribological tests were carried out in a pin-on-disc testing machine at room temperature with normal loads ranging from 20 to 50N, sliding speed of 0.3 m/s and bovine serum and Ringer's solution as lubricant. Topographic and microstructural characterization of the Ti6Al4V samples were carried out by X-Ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM), Linear Sclerometry (LE) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

The results showed that a significant reduction in wear rate of the Ti6Al4V-UHMWPE pair was promoted by thermal oxidation of the anodized surface. The highest coefficient of friction was found for anodized samples while subsequent thermal oxidation and mechanical polishing of the surface led to lower values. The tribological response of the modified surfaces was found to be correlated with phase transformations in the anodic layer by thermal oxidation. In particular, the rutile structure formed above 850°C contributed to increase the wear resistance of the Ti6Al4V alloy in the laboratory tests. Finally the results showed the combination of boundary and mixed lubrication regime in the Ti6Al4V-modified/UHMWPE contact

Keywords: Titanium alloys; Surface modification; Thermal oxidation, UHMWPE; Friction; Wear; Boundary Regime.

TABLA DE CONTENIDO.

RESUMEN	V
LISTA DE FIGURAS.....	X
LISTA DE TABLAS.	XIII
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	XV
1. INTRODUCCION	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo General	2
1.1.2 Objetivos Específicos	3
1.2 Hipótesis.....	3
2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 Titanio y sus aleaciones.....	4
2.1.1 Titanio CP y Aleaciones de titanio	4
2.1.2 Fases y Microestructura.	7
2.1.3 Aplicaciones Industriales.....	8
2.2 Polietileno de ultra alto peso molecular - UHMWPE	9
2.2.1 Naturaleza y Cristalinidad.....	9
2.2.2 Transiciones térmicas.....	10
2.2.3 Aplicaciones como biomaterial	11
2.3 Métodos de modificación superficial aplicados a aleaciones de titanio.....	14
2.3.1 Generalidades.....	14
2.3.2. Proceso de Anodizado	15
2.3.3 Tratamiento de Oxidación Térmica.....	16
2.4 Biomecánica de la cadera.....	17
2.4.1 Articulación de la cadera.....	17
2.4.2 Implantes de Cadera.	17
2.4.3 La marcha humana.....	18
2.4.4 Esfuerzos y deformaciones en la articulación de cadera.....	19

2.4.5 Pares Tribológicos para aplicaciones ortopédicas.....	20
2.5 Aspectos de Tribología	21
2.5.1 Mecánica del contacto	21
2.5.2 Fricción y Mecanismos de Desgaste.....	23
2.5.3 Principios de Lubricación.....	25
3. REVISION BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1 Modificación Superficial de aleaciones de Titanio	29
3.2 Desempeño tribológico de pares metal-polímero para aplicaciones biomédicas.....	32
3.3. Régimen de lubricación en juntas articulares	34
4. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	36
4.1 Materiales base	36
4.1.1 Material base: Ti6Al4V-ELI	36
4.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).....	38
4.1.3 Medio interfacial	40
4.2 Modificación superficial	42
4.2.1 Obtención de las películas de óxido por procesos electroquímicos.	42
4.2.2 Tratamiento térmico de muestras anodizadas	44
4.2.3 Caracterización de películas de óxido.	45
4.3 Ensayos tribológicos – Pruebas Pin Disco.....	46
4.4 Pruebas de esclerometría lineal.....	52
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	53
5.1 Caracterización de los materiales base.	53
5.1.1 Aleación - Ti6Al4V-ELI.....	53
5.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).....	56
5.1.3 Medio interfacial	58
5.2 Películas de óxido obtenidas por proceso de anodizado tipo 1.....	58
5.2.1 Proceso de obtención.....	58
5.2.2 Caracterización microestructural	59
5.2.3 Rugosidad y espesor de la película de óxido.....	62
5.3 Películas de óxido obtenidas por proceso de anodizado tipo 2-(AN)	66
5.3.1 Proceso de obtención.....	66
5.3.2 Caracterización microestructural	66

CONTENIDO

5.3.3. Rugosidad de la película de óxido	69
5.4 Aplicación de oxidación térmica a muestras anodizadas.....	69
5.4.1. Análisis de transformaciones de fase.....	71
5.4.2 Rugosidad y espesor de las películas de óxido (AN-OT).....	72
5.4.3 Angulo de Contacto en muestras Modificadas.	75
5.5 Propiedades tribológicas de películas anodizadas y tratadas térmicamente.....	76
5.5.1 Fricción y Desgaste en pruebas Pin-Disco	76
5.5.2. Mecanismos de daño de las películas	85
5.5.3. Resistencia al rayado (Ensayo de esclerometría lineal).	89
5.6 Análisis del régimen de lubricación.....	92
5.6.1. Análisis de las condiciones de contacto	92
5.6.2 Espesor mínimo de película lubricante - h_{\min}	93
5.6.3. Relación H/E	96
5.6.4. Alteraciones de la capa de óxido como consecuencia del contacto.....	97
5.6.5 Curvas de Stribeck	98
CONCLUSIONES	103
REFERENCIAS.....	106
ANEXOS	116

LISTA DE FIGURAS.

Figura 2-1 Curva TTT esquemática de una aleación de Titanio ($\alpha + \beta$)	8
Figura 2-2. Estructura molecular del UHMWPE.....	9
Figura 2-3. Curva de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de un UHMWPE	11
Figura 2-4. Componentes de la prótesis de cadera	12
Figura 2-5. Diseños de prótesis de codo	13
Figura 2- 6. Esquema del montaje típico para el proceso de anodizado	15
Figura 2-7. Articulación de la cadera.....	17
Figura 2-8. Ciclo de marcha humana.....	19
Figura 2-9. Mecanismos de desgaste esperados	24
Figura 2-10. Curva de Stribeck. Variación del coeficiente de fricción con el parámetro de lubricación Z ($\mu\text{N/P}$) y los regímenes de lubricación característicos	28
Figura 3.1 Diagrama Métodos de modificación superficial en aleaciones de titanio. [.....	30
Figura 4.1 Plano Pin de Ti6Al4V	37
Figura 4.2. Estructura química del grupo funcional etileno.....	38
Figura 4.3 Reómetro. Laboratorio CIMEX. UNAL.	41
Figura 4.4. Diagrama esquemático del proceso de anodizado.	44
Figura 4.5. Vista Frontal del Horno LK-312	44
Figura 4.6 Componentes principales del Equipo de desgaste Pin- Disco.....	47
Figura 4-7 Portapin y muestra de Ti6Al4V modificado.	47
Figura 4.8 a)Vista de planta del disco y portadisco, b)Ajuste disco y pin.	48
Figura 4.9 Diseño de experimentos para ensayo tribológico.....	50
Figura 5.1 Micrografías de la aleación Ti6Al4V-ELI base, a) Vista transversal b) Vista longitudinal. Microscopio óptico 50X. c) Vista transversal. MEB 2000X.....	54
Figura 5.2 Difractograma de rayos X de la aleación Ti6Al4V-ELI base.	55
Figura 5.3 Curva TGA para la muestra de polímero UHMWPE.....	56
Figura 5.4 Curva DSC para la muestra de polímero UHMWPE.	57

Figura 5.5 Curva Viscosidad vs Tasa de cizalla, para Solución Ringer y Suero Bovino en concentración del 50% y 100%.	58
Figura 5.6 Curvas de potencial vs Tiempo para muestras anodizadas. a) 10 mA/cm ² , y b) 15 mA/cm ²	59
Figura 5.7. Vista superior de las muestras anodizadas bajo condición de 10 mA/cm ² y 15 mA/cm ² , para tiempos de 15, 45 y 90 minutos.	60
Figura 5.8 Difractograma de rayos X de óxidos obtenidos por anodizado tipo 1 (AN-G). Los picos no marcados corresponden al sustrato, previamente identificados en la figura 5.2.	62
Figura 5.9 Parámetros de rugosidad de superficie Ra, Rq and Rsk de muestras anodizadas.	64
Figura 5.10 Vista de la sección transversal de las películas de óxido producidas en solución de H ₃ PO ₄ (0.3M) a 10mA/cm ² (izquierda) y 15 mA/cm ² (derecha) para 15, 45 y 90 minutos.	65
Figura 5.11 Curva de potencial vs Tiempo para muestras anodizadas a 35 mA/cm ² , en solución de H ₃ PO ₄ /H ₂ SO ₄ en relación 5:1 y NaF 0.5% p/v.	66
Figura 5.12 Micrografía MEB de película de óxido de titanio obtenida por anodizado. Tabla: Análisis EDXS en zonas A y B.	67
Figura 5.13. a) Vista superior y b) Vista de la sección transversal de las películas de óxido producidos de la muestras anodizada tipo 2 - AN.	68
Figura 5.14 Difractograma de rayos X de óxidos obtenidos por anodizado tipo 2(AN).	68
Figura 5.15 Morfología obtenida por tratamiento de oxidación térmica para temperaturas entre 450 y 850°C sobre muestras anodizadas. a) AN, b) AN-OT450°C, c) AN OT 550°C, d) AN-OT 650°C, e) AN-OT 750 y f) AN-OT 850°C. Tiempo de tratamiento: 60 minutos.	70
Figura 5.16 Difractograma de rayos X de muestras anodizadas (AN) y oxidadas térmicamente (AN-OT).	72
Figura 5.17 Sección transversal de la película de óxido producida por a) Anodizado (AN), b) Anodizado + Oxidación térmica a 850°C (AN-OT850°C) y c) Anodizado + Oxidación térmica a 850°C + Pulido (AN-OT-P850°C).	74
Figura 5.18 Parámetros de Rugosidad Ra, Rq y Rsk de superficies UNT-Ti64, AN, AN-TO850°C y AN-TO-P850°C.	75
Figura 5.19 Variación del Coeficiente de fricción de las muestras anodizadas(AN-G) y muestras no modificadas (UNT-Ti64) en contacto lubricado con UHMWPE, en función del tiempo para a) 10mA/cm ² y b) 15 mA/cm ² , bajo carga de 21.5N en solución Ringer.	77
Figura 5.20. Imágenes MEB de la película de óxido producida en solución de H ₃ PO ₄ (0.3M) y probada en configuración pin-disco. a) Desprendimiento progresivo (tiempo de ensayo: 10 minutos), b) desprendimiento total al final de la prueba pin-disco (tiempo de ensayo: 60 minutos).	78
Figura 5.21. Variación del Coeficiente de fricción de las muestras anodizadas AN y muestras no modificadas-UNT-Ti64, en contacto lubricado con UHMWPE, con carga de 20, 35 y 50 N y tiempo de 60 minutos, a)UNT-TI64, b)AN, en solución Ringer.	80

Figura 5.22 Variación del Coeficiente de fricción de las muestras UNT-Ti64, y muestras anodizadas AN en contacto lubricado con UHMWPE, en solución de Suero Bovino. a) UNT-Ti64, 100% Suero Bovino, b) AN- 100% Suero Bovino, c) AN-50% de Suero bovino.	81
Figura 5.23 Curvas de COF vs tiempo en la etapa de Running-in para tiempos de 30,60,90, 180, 300 y 600 segundos bajo carga de 35 N.	82
Figura 5.24. Variación del Coeficiente de fricción de las muestras a) UNT-Ti64, y b) muestras oxidadas térmicamente en contacto lubricado con UHMWPE, con carga de 20, 35 y 50 N y tiempo de 60 minutos de prueba.	84
Figura 5.25 Tasa de desgaste del disco de polímero para muestras AN, AN-TO 850°C y AN-TO-P 850°C como función de la carga normal en prueba pin sobre disco lubricadas con solución Ringer....	84
Figura 5.26 Mecanismos de desgaste presentes en muestras anodizadas tipo 1 (AN-G) y UHMWPE en contacto.	86
Figura 5.27 Muestras después de prueba pin sobre disco. a) Muestra AN con desgaste abrasivo y adhesivo, b) Partículas de <i>debris</i> en muestra AN. Las flechas indican la formación de labios como consecuencia de procesos abrasivos.	87
Figura 5.28 Micrografía MO de UHMWPE que presenta deformación plástica tipo arado. La flecha indica la dirección de deslizamiento.	88
Figura 5.29 Imágenes MEB de a) muestra AN-OT-P850°C, b) muestra UHMWPE, huella generada sobre el polímero con el incremento de carga 35N. Las flechas muestran la dirección de deslizamiento.	89
Figura 5.30 Huellas de abrasión producidas por prueba de esclerometría sobre la superficie de la capa de óxido, F1 y F2 según Norma ASTM C1624. a) Muestras AN, b) Muestra AN- evidencias de deformación plástica y c) Muestra AN-OT 850°C.	90
Figura 5.31 COF, Emisión acústica y fuerza normal contra tiempo en muestras a) anodizadas con carga entre 1-10N, b) AN-TO850°C con carga entre 1-10N y c) AN-TO850°C con carga entre 1 – 50N.	92
Figura 5.32 a) Muestra AN deformada a carga constante entre 1 y 10 N, b) Muestra AN-TO850°C a carga constante entre 1-50N.	98
Figura 5.33 COF vs Z ($\mu\eta/W$) en muestras a) UNT-Ti64, b) AN, c) AN-TO850°C y d) AN-TO-P850°C a 30 minutos de prueba, para cargas de 5, 20, 35 y 50N. Ensayos con solución Ringer.	99
Figura 5.34. COF vs Z ($\mu\eta/W$) en muestras a) UNT-Ti64, b) AN, c) AN-TO850°C y d) AN-TO-P850°C a 30 minutos de prueba, para cargas de 20,35 y 50N. Ensayos con solución Ringer.	100
Figura 5.35 COF vs Z ($\mu\eta/W$) en muestras a) UNT-Ti64,-100% SB b) AN-100%-SB, c) AN-50%-SB, para cargas de 5,20,35 y 50N. En Solución de suero bovino a 50 y 100% de concentración.	101

LISTA DE TABLAS.

Tabla 2-1 Propiedades físicas del titanio	4
Tabla 2-2 Clasificación de los cuatro grados del titanio comercialmente puro (CP) según la norma ASTM F67-06 [27].....	5
Tabla 2-3 Composición química del Ti6Al4V de acuerdo a diferentes normatividades [25].	6
Tabla 2-4. Propiedades mecánicas de los 4 grados del Ti comercialmente puro y de la aleación Ti6Al4V	7
Tabla 2-5. Propiedades Mecánicas de los polímeros.....	10
Tabla 4.1 Composición química de la aleación de titanio, Norma ASTM F136	36
Tabla 4-2. Propiedades del Polietileno de Ultra Alto peso molecular (UHMWPE)-TIVAR 1000.....	39
Tabla 4-3 Composición de la solución Ringer.	40
Tabla 4-4 Condiciones de ensayo- Anodizado tipo 1- (AN-G).....	42
Tabla 4-5. Condiciones del diseño de experimentos aplicado a Anodizado tipo 1(AN-G).	42
Tabla 4-6 Condiciones de ensayo Anodizado tipo 2 (AN).	43
Tabla 4-7 Condiciones de modificación superficial de las muestras de Ti6Al4V ELI, usadas en esta investigación.....	45
Tabla 4-8 Condiciones de ensayo prueba Pin – Disco en muestras anodizadas AN y AN-G.....	49
Tabla 4-9 Parámetros utilizados para cálculo de Índice de plasticidad y condiciones de contacto.	51
Tabla 4-10 Valores de a , P_m , P_{md} , δ , τ y Z_m de muestras UNT-Ti64 y AN-OT-P850°C en contacto con UHMWPE.....	51
Tabla 5.1 Análisis químico de la aleación base Ti6Al4V-ELI obtenido por espectrometría de fluorescencia de rayos X. Valores en % en peso.	54
Tabla 5.2 Valores de rugosidad de la muestra de Ti6Al4V-ELI, material base.....	55
Tabla 5.3 Valores de rugosidad promedio de la muestra de polímero UHMWPE.....	57
Tabla 5.4. Tamaño de poro de las películas de óxido anódico AN-G.....	60
Tabla 5.5. Composición química de las superficies anodizadas AN-G (EDXS).....	61
Tabla 5.6. Rugosidad de la superficie anodizada AN-G como función de las condiciones de anodizado.	63
Tabla 5.7. Espesor de película de óxido tipo AN-G, como función de las condiciones de anodizado. .	64

Tabla 5.8. Rugosidad de la superficie anodizada en comparación con muestras no modificadas. Condición de anodizado: AN.	69
Tabla 5.9. Composición química de las películas de óxido obtenidas por Anodizado y Oxidación térmica a diferentes temperaturas.	71
Tabla 5.10 Parámetros de Rugosidad en muestras, AN, AN-OT850°C y AN-OT-P850°C en comparación con muestras no modificadas -UNT-Ti64.	73
Tabla 5.11 Ángulo de contacto de Suero Bovino en diferentes concentraciones y Solución Ringer sobre superficies de muestras UNT-Ti64 y AN.	76
Tabla 5.12 Tasa de desgaste para muestras anodizadas a 10 y 15 mA/cm ² y tiempos de 15,45 y 90 minutos.	79
Tabla 5.13 Valores calculados de carga Normal, Presión media y Área real de contacto.	93
Tabla 5.14 Valores de h_{min} para los diferentes pares tribológicos en estudio.	95
Tabla 5.15 Valores de h_{min} , λ y Rq' obtenidos en los pares AN/UHMWPE y AN-OT-P850°C/UHMWPE, en tiempos de ensayo de 0, 10 y 60 minutos y cargas de 20, 35 y 50N.	96
Tabla 5.16 Dureza (H) y Módulo de elasticidad (E), de muestras modificadas y no modificadas, por pruebas de nanoindentación.	97

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.

Símbolo	Término	Unidad SI
H	Dureza	GPa
E	Módulo de Young	GPa
ν	Relación de Poisson	N/A
N	Carga	N
Aa	Area aparente	m ²
Ar	Area real	m ²
σ	(RMS- Parámetro de rugosidad)	
a	Radio de contacto (m)	m
Pm	Presión máxima	MPa
Pmd	Presión media	MPa
δ -máx	Deflexión máxima	
Zm	Profundidad máxima	m
P	Carga	N
h_{\min}	Espesor mínimo de película	nm
Rx	Radio de contacto reducido	m
K	Factor de elipticidad	
Ra	desviación media aritmética del perfil de rugosidad	μm
Rq	raíz cuadrada media de la rugosidad	μm
Rsk	Asimetría del perfil de rugosidad	
Rku	kurtosis	
Rp	Altura máxima de picos del perfil de rugosidad	μm
Rv	Máxima profundidad de valles del perfil de rugosidad	μm
Rsm	Espaciamiento medio del perfil de rugosidad	mm

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
λ	Lamda	
ψ	Indice de plasticidad	
μ	Coefficiente de fricción	
ρ	Densidad	Kg/ m ³
η	Viscosidad	Pa.s
τ	Tasa de cizalla	1/s
σ	RMS- Parámetro de rugosidad	
β^*	Distancia de correlación o aleatoriedad de la superficie.	

Abreviaturas.

Símbolo	Término
UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
AN-G	Anodizado tipo 1
AN	Anodizado tipo 2
AN- OT 450°C	Anodizado + Oxidación térmica a 450°C
AN- OT 550°C	Anodizado + Oxidación térmica a 550°C
AN- OT 650°C	Anodizado + Oxidación térmica a 650°C
AN- OT 750°C	Anodizado + Oxidación térmica a 750°C
AN- OT 850°C	Anodizado + Oxidación térmica a 850°C
AN- OT -P 850°C	Anodizado + Oxidación térmica a 850°C + Pulido.
UNT-Ti64	Referencia: Aleación Ti6Al4V sin tratamiento
EHL	Lubricación Elastohidrodinámico
HL	Lubricación Hidrodinámico
BL	Lubricación límite
SB	Suero Bovino
SR	Solución Ringer
COF	Coefficiente de fricción

1. INTRODUCCION

El titanio y sus aleaciones son materiales actualmente muy utilizados en diversas aplicaciones, dentro de ellas se encuentra el sector aeroespacial en el que su alta relación resistencia/peso es vital, el sector de maquinaria para trabajo en altas temperaturas y por supuesto el sector de aplicaciones biomédicas. En este último las aleaciones de titanio se destacan por su elevada resistencia a la corrosión, alta resistencia a fatiga, biocompatibilidad, oseointegración etc. Al comparar estos y otros factores con respecto a algunos aceros y aleaciones en base níquel, o aluminio, han hecho que 1/3 parte de estos materiales sea reemplazado por aleaciones de titanio [1,2].

Otra de las aplicaciones importantes es en la industria química y aunque el titanio es muy reactivo por su excelente afinidad con el oxígeno y mezclas de aire, es muy resistente a la corrosión en una amplia variedad de medios acuosos. A temperatura ambiente es altamente estable, tenaz y con una permanente película de óxido protectora sobre su superficie.

En el área de la arquitectura, una de sus mayores representaciones es el museo de Guggenheim en Bilbao, España, construido en titanio debido a su excelente resistencia a la corrosión y a sus ventajas en términos de procesos de manufactura, entre otras razones. No sobra mencionar que el titanio es aplicado en joyería, en el sector automotriz, en la industria de la moda, entre otras. Todas estas aplicaciones se deben entre otros a su resistencia a altas temperaturas, resistencia mecánica, resistencia a la fatiga, maquinabilidad, resistencia a la corrosión [3,4] y biocompatibilidad [5–8].

El área biomédica ha sido uno de los grandes campos de aplicación de las aleaciones de titanio, comenzando por ejemplo con los dispositivos para prótesis, para hueso, juntas articulares, válvulas cardíacas, entre otros. El uso del titanio para la fabricación de implantes ha sido reconocido desde los años 1930's así como el caso del acero inoxidable, siendo este último aplicado solamente en implantes de uso temporal tales como placas y tornillos de osteosíntesis.

Puesto que el titanio puro presenta una alta reactividad, la adición de elementos aleantes mejora sus propiedades mecánicas y estabiliza las fases presentes, así en la fabricación de implantes se emplea el titanio aleado, particularmente la aleación de Ti6Al4V, siendo sus principales elementos de aleación el Al (5.5-6.5%) y el V (3.5-4.5%) [1].

Una de las aplicaciones biomédicas más comunes de las aleaciones de titanio son los implantes de cadera, que consisten en un soporte de articulación compuesto por la cabeza femoral y un acetábulo, generalmente siendo la cabeza en aleación de titanio (en algunos casos hechas en alúmina de alta pureza) y acetábulo en un componente polimérico como es el caso del Polietileno de ultra alto peso molecular - UHMWPE. Las cirugías por reemplazo total de

cadencia son uno de los procedimientos quirúrgicos más desarrollados en el país, requiriendo una cantidad de elementos de reemplazo articular que permiten devolver a los pacientes la capacidad de movimiento en esta articulación.

La alta reactividad del titanio hace que en contacto con el oxígeno se produzca rápidamente una película de óxido que resulta inalterable en medio fisiológico, confiriendo a estas aleaciones una elevada resistencia a la corrosión in vivo [9]. No obstante, los iones cloruro contenido en los fluidos fisiológicos puede inducir al rompimiento de esta película de óxido [10]; Por otro lado, la liberación de partículas del acetábulo de UHMWPE por desgaste al estar en contacto con la aleación de titanio genera reacciones adversas convirtiéndose en el principal factor que contribuye al aflojamiento y fallo de prótesis a largo plazo [8,11,12].

Aunque las aleaciones de titanio presentan muy buenas características de biocompatibilidad y resistencia a la fatiga, sus pobres propiedades tribológicas limitan su uso en ciertas aplicaciones debido a su baja resistencia al corte, el reducido endurecimiento por trabajo, así como la baja resistencia mecánica ejercida por la capa de óxido que se forma de manera natural sobre su superficie [13,14].

El desarrollo de capas de óxido de una manera controlada, con mayor espesor de película y con una elevada resistencia al desgaste, puede darse a partir de técnicas de modificación superficial. Entre las técnicas encontradas se encuentra la implantación por iones, oxidación térmica, difusión de oxígeno, CVD, sol gel, nitruración, oxidación anódica entre otras [15,16].

Trabajos previos sobre anodizado [17–19], demuestran la formación de una capa pasiva de óxido que se comporta como un sólido denso que posee una alta resistencia a la corrosión; esta capa está compuesta de óxidos tipo rutilo o anatasa los cuales presentan un comportamiento fotocatalítico, superhidrofílico y con propiedades biocompatibles, sin embargo sus propiedades tribológicas son bajas [20]. Por otra parte los procesos de oxidación térmica han sido una alternativa pues mejoran la resistencia a la fatiga de los recubrimientos y disminuyen el daño tanto por desgaste adhesivo como abrasivo que son típicamente altos en este tipo de aleaciones [21–24].

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Determinar el efecto de la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V sobre las condiciones de fricción y daño superficial en contacto lubricado con Polietileno de ultra alto peso molecular - UHMWPE.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar una relación de variables de concentración del electrolito, voltaje y tiempo para el desarrollo de capas anódicas sobre la aleación Ti6Al4V, que respondan a las pruebas tribológicas en contacto con UHMWPE.
- Caracterizar los componentes del sistema tribológico: aleación Ti6Al4V con y sin modificación superficial, UHMWPE y medio interfacial, mediante el uso de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.
- Implementar un experimento de contacto lubricado entre Ti6Al4V con y sin modificación superficial y UHMWPE bajo condiciones controladas de laboratorio, mediante ensayos pin-disco.
- Establecer relaciones entre la calidad superficial, la fricción y el desgaste con el régimen de lubricación que se presenta en el par Ti6Al4V – UHMWPE, con y sin modificación superficial.

1.2 Hipótesis

La presente investigación propone la siguiente hipótesis:

“La modificación superficial del Ti6Al4V por procesos combinados de anodizado y oxidación térmica, en contacto lubricado con Polietileno de ultra alto peso molecular -UHMWPE, modificará el coeficiente de fricción debido a un cambio en el régimen de lubricación”.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Titanio y sus aleaciones

2.1.1 Titanio CP y Aleaciones de titanio

El titanio es el noveno elemento más abundante de la corteza terrestre, y si bien su extracción es costosa, se caracteriza por ser un material de grandes aplicaciones en la industria química y médica. Clasificado como un metal ligero, presenta una excelente relación entre resistencia mecánica y densidad. En la tabla 2-1 se listan algunas de las propiedades físicas del titanio puro.

Tabla 2-1 Propiedades físicas del titanio [25]

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

El titanio es capaz de soportar bastante bien el ataque de los ácidos inorgánicos, la mayoría de los orgánicos y del cloro en soluciones acuosas. Esto lo convierte en un material con una excelente resistencia a corrosión. Sin embargo, muestra una alta reactividad con elementos como el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el carbono. Esta reactividad tiene una fuerte dependencia con la temperatura, mostrando un crecimiento exponencial a elevadas temperaturas. Adicionalmente, también presenta una excelente biocompatibilidad, la cual en combinación con la relación resistencia/peso, lo convierten en un material idóneo para la fabricación de prótesis articulares y otras aplicaciones en el área de la medicina.

El titanio presenta polimorfismo con una estructura hexagonal compacta (fase α) que sufre una transformación alotrópica a 882°C, pasando a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase β). Esta transformación le brinda la posibilidad de formar aleaciones con microestructuras del tipo α , tipo β , ó ($\alpha+\beta$), dependiendo de los aleantes estabilizadores de alguna de las dos fases. Según lo anterior, existen tres clasificaciones posibles para las aleaciones de titanio: aleaciones tipo α , también llamadas casi- α , las aleaciones tipo β ó casi- β , y las aleaciones $\alpha+\beta$, denominadas así por la microestructura que presentan a temperatura ambiente[26].

La elevada reactividad del titanio dificulta su obtención como metal puro, lo anterior hace que en diferentes aplicaciones industriales se trabaje con titanio denominado comercialmente puro (cp), este titanio presenta diferentes clases de impurezas en su clasificación. Según la *American Society for Testing and Materials* (ASTM), lo clasifica en cuatro grados del titanio cp que varían según su composición, como se muestran en la tabla 2-2.

Tabla 2-2 Clasificación de los cuatro grados del titanio comercialmente puro (CP) según la norma ASTM F67-06 [27].

	Composición (wt %)					
	N	C	O	Fe	H	Ti
Grado 1 UNS R50250	0.03	0.08	0.18	0.20	0.015	Bal.
Grado 2 UNS R50250	0.03	0.08	0.25	0.30	0.015	Bal.
Grado 3 UNS R50250	0.05	0.08	0.35	0.30	0.015	Bal.
Grado 4 UNS R50250	0.05	0.08	0.40	0.50	0.015	Bal.

Aleaciones tipo $\alpha+\beta$

Las aleaciones $\alpha+\beta$ son aquellas en las que la microestructura del material a temperatura ambiente está compuesta por una combinación de la fase α y la fase β ; la aleación Ti6Al4V se encuentra dentro de esta clasificación y representa más del 50% de todas las aleaciones en uso.

Aleación Ti6Al4V

El Ti6Al4V es la aleación de titanio de uso más común, su composición varía de acuerdo al fabricante y de la norma que se use como referencia, tal y como se observa en la tabla 2-3.

Tabla 2-3 Composición química del Ti6Al4V de acuerdo a diferentes normatividades [25].

Designación	Composición (wt %)							
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Bal.
ISO 5832-3	5.5-6.75	3.5-4.5	0.30	0.08	0.20	0.05	0.015	Bal.
ASTM F136	5.5-6.5	3.5-4.5	0.25	0.08	0.13	0.05	0.012	Bal.

La composición de las fases α y β pueden variar en la aleación de titanio dependiendo de los elementos intersticiales que contenga. A partir de lo anterior la aleación Ti6Al4V presenta diferentes tipos de microestructuras tales como laminar, equiaxial y martensítica. Además los elementos aleantes como el caso del aluminio tiende a estabilizar la fase α e incrementa la temperatura de transformación de α a β , mientras que el vanadio estabiliza la fase β , bajando la temperatura de transformación de α a β . La microestructura fase α tiene una microestructura monofásica, que promueve una buena soldabilidad y resistencia a la oxidación. Los parámetros típicos de red para la fase α son $a=2.925$ Å, $c=4.67$ Å, estos parámetros pueden variar dependiendo de la composición de la fase α ; para el caso de la fase β el parámetro de red es $a=3,19$ Å. Las aleaciones de titanio pueden tener una importante anisotropía de propiedades, posiblemente a la inherente anisotropía de su estructura cristalina hexagonal de la fase α [2].

La aleación Ti6Al4V es usada en implantes ortopédicos en su especificación de contenido extra bajo de intersticiales (Extra Low Interstitial – ELI), manteniendo en valores muy reducidos la concentración de oxígeno para evitar la fragilización y aumentar la resistencia y la ductilidad. Esta aleación posee una excelente resistencia a la fatiga comparada con los 4 grados del titanio comercialmente puro. Sus propiedades mecánicas son las más adecuadas para la mayor parte de las aplicaciones médicas, en la tabla 2-4, se observa que un alto contenido de impurezas, como es el caso del titanio grado 4, aumenta la resistencia pero reduce significativamente la ductilidad.

Tabla 2-4. Propiedades mecánicas de los 4 grados del Ti comercialmente puro y de la aleación Ti6Al4V [1]

Propiedades	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4	Ti6Al4V
Resistencia a la tracción (MPa)	240	345	450	550	860
Límite elástico (0.2%) (MPa)	170	275	380	485	795
Elongación (%)	24	20	18	15	10
Reducción de área (%)	30	30	30	25	25

En términos de la resistencia específica (resistencia/densidad), la aleación Ti6Al4V excede a la mayoría de los materiales para implantes. No obstante, el titanio tiene una resistencia al corte muy baja, lo cual limita su aplicabilidad para la fabricación de tornillos, placas óseas y aplicaciones similares. Otro aspecto en el caso de las aleaciones de titanio es su baja resistencia al desgaste, lo que dificulta su uso en aplicaciones biomédicas cuando los materiales son sometidos a fricción, debido a esto se han desarrollado una serie de tratamientos superficiales con el fin de minimizar este efecto.

2.1.2 Fases y Microestructura.

Como se dijo en el párrafo anterior las aleaciones de titanio pueden clasificarse en aleaciones tipo alfa, alfa-beta y beta según la fase mayoritaria que se presente.

Las aleaciones de titanio presentan diferentes tipos de microestructuras dependiendo del tipo de aleación, procesamiento y tratamiento térmico. Algunas de las transformaciones que se generan se deben a las fases α o β , mientras que otras se deben a fases de transición metaestable. Las transformaciones de fase y microestructuras que resultan de aleaciones intermetálicas Ti_3Al (α_2), Ti_2AlNb (O) y $TiAl$ (γ) son muy similares a las aleaciones convencionales. Por otra parte las transformaciones morfológicas se deben en algunos casos a procesos de recristalización, esferoidización y otros que pueden conducir a variaciones estructurales [26].

La figura 2-1 (a) muestra un Diagrama de fase donde se observa el efecto de la adición de Al al Ti debido a su amplia solubilidad tanto en la fase α como β ; la adición de este elemento genera un incremento en el campo de la temperatura donde la fase α es estable. La Fig. 2.1b muestra un diagrama Temperatura-Tiempo-Transformación para una aleación de titanio, en la que a partir del tipo de enfriamiento que se presenta aparecen una serie de estructuras que definen las propiedades de este material.

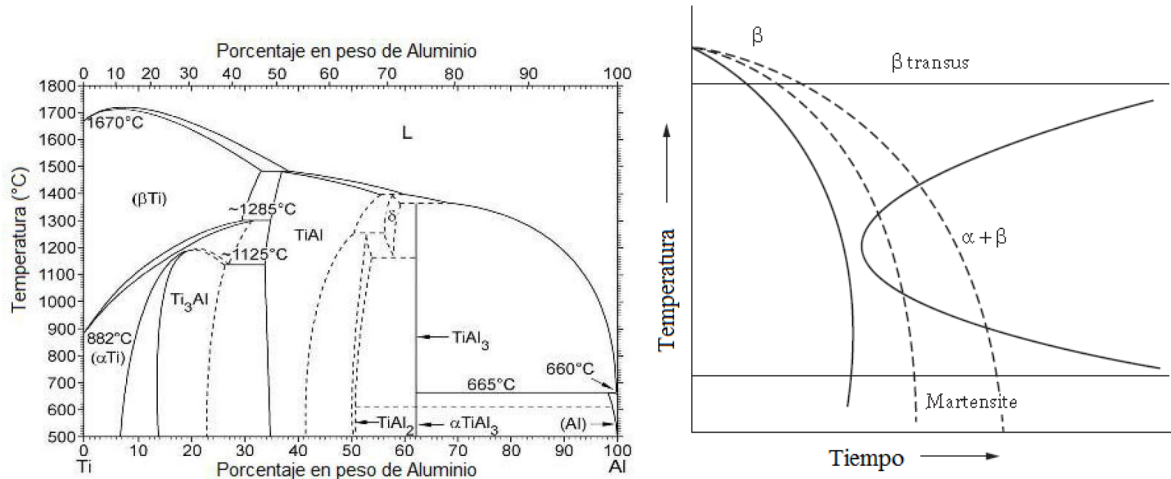


Figura 2-1 a) Diagrama de fase Al – Ti , b) Curva TTT esquemática de una aleación de Titanio ($\alpha + \beta$)[1]

Sobre el enfriamiento a través de la temperatura de transición beta se pueden formar varias fases en equilibrio o no equilibrio. En un enfriamiento rápido, es decir templadas en agua o en aceite, es factible una transformación martensítica a formar α' (hcp) o α'' (ortorrómbica). En un enfriamiento con velocidad intermedia se presenta una transformación a fase α -Widmanstätten; las estructuras laminares en esta fases empiezan a ser más finas si la velocidad de enfriamiento se incrementa [26]. La fase metaestable β se descompone con el envejecimiento de la fase α ; este envejecimiento conduce a un aumento de la resistencia mientras que la ductilidad disminuye. Las fases laminares de la aleaciones $\alpha+\beta$, pueden ser obtenidas en etapas finales mediante un proceso de recocido en el campo de la fase β , de igual forma y mediante procesos de tratamientos es factible obtener microestructuras bimodales donde el proceso final es una etapa de envejecimiento o de liberación de esfuerzos, durante estas etapas es factible obtener estructuras cristalográficas de la fase α HCP como de β BCC, estructuras que definen las propiedades mecánicas de esta aleación [28].

2.1.3 Aplicaciones Industriales.

Fuera de las aplicaciones enunciadas en párrafos anteriores, las aleaciones de titanio tienen otra serie de usos, bajo condiciones más extremas de temperatura y resistencia, que lo hacen útil en la industria, solo se nombrarán algunas ya que el campo de aplicación de este material es muy amplio.

Una de las características de la aleación de titanio en diferentes aplicaciones ha sido su bajo peso, característica importante en el desarrollo de fuselaje, este material ha incrementado su consumo en el desarrollo de componentes para aviones especialmente el tipo Boeing 777 comercial, de igual forma se utilizan en tuberías hidráulicas en aviones modernos, pues en ciertas zonas se alcanzan temperaturas mayores a 200°C, donde materiales como aluminio no podrían ser utilizados.[2]

Otra aplicación ha sido los motores de turbina de gas, de igual forma cuando se introdujeron los motores a reacción fue utilizado parte de titanio, el cual fue incrementado con el tiempo, en esta sección los álabes fueron los primeros componentes en ser utilizado en este material. Por otra parte en el caso de componentes para helicópteros es muy utilizado en la cabeza del rotor por su elevada resistencia.

La buena conductividad térmica del titanio, superior en un 50% a la del acero inoxidable, hace que este material sea preferido en el desarrollo de intercambiadores de calor, donde el medio de enfriamiento es agua de mar o agua contaminada, aquí su elevada resistencia a la corrosión generan en ellos un óptimo uso[26].

En el área de la metalurgia extractiva se encuentra su aplicación en el uso de ánodos de titanio para la obtención de clorato de sodio y cloro, estos ánodos comparados a ánodos tipo platino o los comúnmente usados ánodos de grafito, ofrecen mayor eficiencia de corriente y además son más estables, causando menor contaminación tanto del electrolito como del cloruro.

Finalmente en el área del deporte, ha sido de gran utilidad en el desarrollo de equipos deportivos debido a su baja densidad, bajo módulo elástico y resistencia a la corrosión; el desarrollo de equipos muy livianos es una ventaja en la mayoría de los deportes, ejemplos de esto son carros y motos de carreras así como las bicicletas y bates de softball entre otros, en el caso del bajo modulo elástico especialmente en aleaciones β , es aplicable entre otros a los palos de golf, debido a que la cara que golpea la pelota, debe ser muy fina para que actúe como una especie de resorte, que suaviza el impacto y devuelve la energía a la pelota; este efecto es más favorable en este tipo de aleaciones [29].

2.2 Polietileno de ultra alto peso molecular - UHMWPE

2.2.1 Naturaleza y Cristalinidad

El UHMWPE es químicamente similar a cualquier Polietileno, es decir, con una estructura simple de hidrógenos distribuidos uniformemente en una cadena de doble enlace de carbono, (figura 2-2). La diferencia radica en su alto peso molecular ($3.5 - 7.5 \times 10^6$ g/mol), que se consigue mediante una polimerización bajo altas presiones en el reactor.

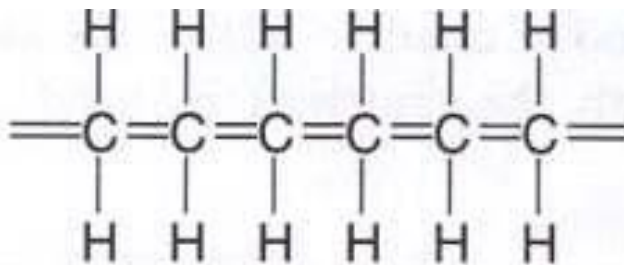


Figura 2-2. Estructura molecular del UHMWPE

Algunas de las propiedades mecánicas del UHMWPE, junto con la de otros polímeros usados como biomateriales se muestran en la tabla 2-5. Las propiedades más notables son su resistencia última y elongación, así como su resistencia al impacto la cual está por encima de los 1070 J/m.

Tabla 2-5. Propiedades Mecánicas de los polímeros [1]

Propiedad	HDPE	UHMWPE	PMMA	Siliconas	PTFE	PEEK
Resistencia última Mpa	33-40	39-48	31	5.8-8.3	7-38	93
Resistencia a la tensión Mpa	0.6-1.8	1.0	3.5-4.5	-	0.4	3.7
Elongación %	400-500	450	3.5-5.4	350-600	100-300	50
Dureza	D60-D70	D65	M80-M105	A35-A75	D50-D65	R136
Esfuerzo de compresión	18-35	35-38	75-144	-	11.7	-
Densidad g/cm ³	0.96-0.97	0.94	1.18	1.1-1.33	3.3	1.33
Absorción de agua %	0.01	0.01	0.1-0.4	-	-	-

A nivel molecular el esqueleto de carbono del polietileno por efecto de la temperatura puede rotar, girar y doblarse sobre sí mismo formando zonas cristalinas. El UHMWPE es un polímero semicristalino, es decir que está formado por lamelas cristalinas que están embebidas en zonas amorfas (desordenadas), el porcentaje de cristalinidad de este polímero está en un rango de 39-75% y depende del método de procesamiento y de la historia térmica. La morfología cristalina del UHMWPE puede visualizarse en el TEM usando un marcador, de manera que se pueden ver las lamelas cristalinas embebidas en la zona amorfa.

2.2.2 Transiciones térmicas

Una de las características distinguidas de los polímeros es la dependencia que hay entre la temperatura y sus propiedades. En términos generales un polímero experimenta tres transiciones térmicas importantes: la transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_f) y la temperatura de flujo.

La temperatura de transición vítrea T_g es la temperatura por debajo de la cual las cadenas del polímero se comportan como un vidrio frágil, debido que tienen insuficiente energía térmica para deslizarse una sobre otra y la única manera de responder al esfuerzo mecánico es por ruptura. La T_g del UHMWPE ocurre alrededor de -120°C . [30].

En una curva de barrido calorimétrico diferencial (DSC) del UHMWPE se puede ver que la temperatura de fusión ocurre alrededor de 137.28°C (Figura 2-3). Esta temperatura es proporcional al espesor y pureza de los cristales y el área por debajo del pico corresponde al porcentaje de cristalinidad del UHMWPE, en general del orden de 50%.

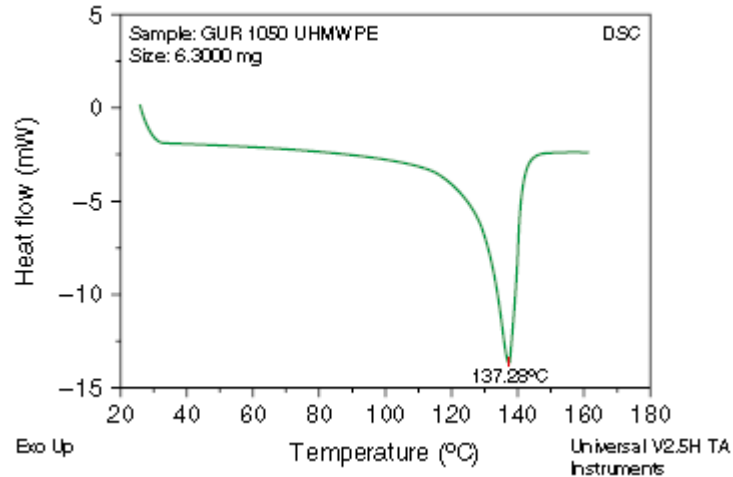


Figura 2-3. Curva de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de un UHMWPE [30].

A medida que la temperatura del polímero se eleva por encima de la temperatura de fusión, el polímero pasa a un estado de transición de flujo y se convierte en líquido. En los polímeros con pesos moleculares tan altos como el UHMWPE (por encima de 50000 g/mol) el enredo de las inmensas cadenas moleculares previene el movimiento de las cadenas y minimiza el efecto de transición de flujo.

2.2.3 Aplicaciones como biomaterial

El UHMWPE ha sido empleado con éxito en ortopedia desde 1962, su primera aplicación fue como acetábulo en prótesis de cadera [30]. A partir de 1970 se ha empezado a mejorar las propiedades mecánicas y biológicas del UHMWPE, muchos investigadores se han concentrado en desarrollar nuevas técnicas para incrementar su cristalinidad, resistencia al desgaste, resistencia mecánica entre otras.

El UHMWPE es el material por excelencia usado como par deslizante cuando está en contacto con una superficie metálica o cerámica en implantes de cadera. Su alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y estabilidad química permiten que el sistema protésico ofrezca diferentes grados de movimiento, sea funcional, biocompatible y cumpla con su función por un largo periodo. A continuación se listan alguna de las aplicaciones del UHMWPE como par tribológico en las articulaciones sinoviales más importantes del cuerpo humano [30,31].

- Acetábulo prótesis de cadera

El acetábulo es el componente del sistema protésico que va fijado a la cavidad pélvica y que se articula con la cabeza femoral, las cargas de contacto son altas y se concentran en áreas muy reducidas.

La prótesis acetabular está compuesta por diferentes componentes estructurales: 1) cubierta externa metálica 2) capa de UHMWPE y 3) en algunos casos existe una tercera capa cerámica o metálica formándose un sándwich estructural (figura 2-4) . La cubierta externa metálica es

recubierta con materiales bioactivos (hidroxiapatita) para aumentar la osteointegración con el hueso de la cavidad pélvica.



Figura 2-4. Componentes de la prótesis de cadera (Adaptado de Mattei et al[32])

Existen gran variedad de diseños, funcionalmente las principales diferencias entre acetábulos se centran en su distinto comportamiento frente al desgaste, fricción y rango de movimiento.

- Reemplazo total de la articulación del tobillo

El UHMWPE es usado como par deslizante en las prótesis de tobillo, esta articulación debe soportar cargas muy altas (de 5 veces la magnitud del peso). Las altas presiones que se generan entre las áreas de contacto polímero-metal pueden llegar hasta 36 MPa [33].

Hay en el mercado diferentes sistemas protésicos para el tobillo, en los cuales el UHMWPE es un componente común. Las principales diferencias entre los componentes poliméricos se centran en el diseño, procesamiento del polímero, desgaste entre otras.

- Reemplazo articulación de rodilla.

El UHMWPE ha sido usado en el reemplazo de cóndilos y de la rótula desde finales de 1960 [34]. Desde su introducción como reemplazo ha revolucionado el sistema protésico de rodilla, disminuyendo la fricción del sistema y aumentando la resistencia al desgaste asegurando la funcionalidad de la prótesis por largo tiempo.

Se pueden identificar dos sistemas: 1) sistemas móviles y 2) sistemas fijos. En el sistema móvil el componente de UHMWPE se articula con el componente femoral y con el componente de la tibia, permitiendo hacer rotaciones al sistema. En el sistema fijo el componente UHMWPE se mantiene fijo haciendo que el sistema no tenga rotaciones.

- Reemplazo de discos intervertebrales.

El UHMWPE es usado como reemplazo de discos intervertebrales y de esta manera darle tratamiento al dolor crónico en la columna. El componente polimérico que se articula hace las

veces de núcleo del disco vertebral, cubierto por dos superficies metálicas que van ancladas al hueso.

- Reemplazo del hombro

El reemplazo de hombro ocupa el tercer lugar en procedimientos ortopédicos después del reemplazo de rodilla y cadera. El componente de UHMWPE tiene dos funciones: 1) como superficie deslizante y móvil y 2) ayuda a soportar cargas (load bearing), el desempeño del sistema depende en gran parte de la funcionalidad del UHMWPE.

En los diseños más contemporáneos el UHMWPE se encuentra formando parte de una de las superficies que se articula, la otra superficie suele estar formada por aleaciones Co-Cr. Los métodos para poder diferenciar las prótesis articulares de hombro incluyen: 1) las interacciones mecánicas entre los componentes 2) las aplicaciones para las cuales fue diseñado (fractura, reemplazo total, entre otras) y 3) y la naturaleza del diseño (monobloque, modular, bipolar, etc).

- Reemplazo del codo

La articulación del codo es una de las que más movilidad tiene y es un reto poder reemplazar esta articulación. Con el avance del estudio biomecánico de esta articulación se han mejorado los diseños. El UHMWPE es un componente importante en esta articulación y tiene como función permitir el deslizamiento entre las dos superficies que se están articulando.



(A)

Figura 2-5. Diseños de prótesis de codo [33]

2.3 Métodos de modificación superficial aplicados a aleaciones de titanio

2.3.1 Generalidades

El titanio y sus aleaciones forman de manera natural una película de óxido sobre la superficie al ser expuestas al aire. La resistencia a la corrosión, la habilidad de repasivación y grado de biocompatibilidad del titanio y sus aleaciones se debe a su estabilidad química y estructura de las películas de óxido de titanio que en general es de algunos nanómetros de espesor [15].

Los métodos de modificación superficial del titanio y sus aleaciones han permitido mejorar las propiedades de estos materiales tales como conductividad o bioactividad, así como su resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión entre otros. Existen varios métodos y técnicas entre las que se encuentran los métodos mecánicos, químicos, físicos y algunos que se relacionan a la adición de elementos como el caso de la nitruración por plasma, recubrimientos con hidroxiapatita entre otros.

Los métodos mecánicos tienen como objetivo obtener una topografía y rugosidad superficial específica, removiendo la contaminación superficial y mejorando la adhesión. Dentro de ellos se cuenta el desbaste, pulido, maquinado y *blasting*. Los métodos químicos incluyen tratamientos electroquímicos (oxidación anódica), sol gel, deposición química de vapor (CVD) y modificación bioquímica, en este caso las reacciones ocurren entre la interfase del metal y la solución. En el proceso de deposición por vapor también hay una serie de reacciones químicas entre la fase del gas y la superficie de la muestra. Oxidación electrolítica por plasma (PEO) [35], la cual ha sido aplicada exitosamente en aleaciones de titanio. En comparación con las películas delgadas depositadas por PVD, el tratamiento PEO reduce significativamente tanto la fricción como el desgaste mostrando un adecuado desempeño del par deslizante aún bajo valores altos de carga.

En el método de electropulido la superficie sufre una disolución electroquímica controlada; para el caso de titanio los electrolitos utilizados son una combinación de ácidos y alcoholes, que permiten obtener una superficie con mejor acabado, sin daño mecánico por remoción de material o generación de esfuerzos mecánicos sobre la superficie [2].

Los métodos físicos como la nitruración, implantación iónica, tratamientos térmicos, PVD, entre otros mejoran de alguna manera las propiedades tribológicas de las aleaciones de titanio [15,36]. Estos tratamientos pueden generar sobre la superficie de la aleación una película de óxido que sirve de barrera protectora, mejorando sus propiedades mecánicas, biológicas o de biocompatibilidad.

Los métodos al vacío se caracterizan por un mayor control de las condiciones de procesamiento especialmente en lo que refiere a limpieza. Dos métodos son muy utilizados: un tratamiento de descarga luminiscente -llamado también tratamiento por plasma - y la implantación iónica.

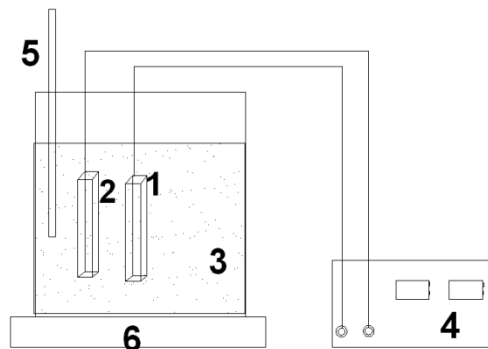
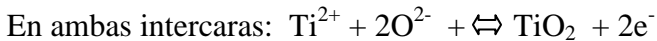
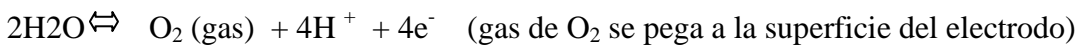
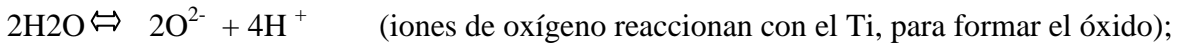
El tratamiento de pasivación permite obtener una superficie oxidada uniformemente y más densa, para el caso de dispositivos médicos es muy recomendado pues aumenta la resistencia a

la corrosión, disminuyendo la liberación de iones. Estos tratamientos se dividen en dos: el generado por inmersión en ácidos fuertes y el desarrollado por medio de tratamientos térmicos.

2.3.2. Proceso de Anodizado

La oxidación anódica o anodizado es un método que produce diferentes tipos de películas de óxidos sobre el metal. Entre los electrolitos utilizados se encuentran diferentes soluciones diluidas de ácido sulfúrico, fosfórico, acético, entre otros. La principal ventaja de este procedimiento es que mejora la adhesión y unión. Las propiedades químicas y estructurales pueden ser variadas en un amplio rango alterando parámetros como potencial, composición del electrolito, temperatura y corriente. La figura 2-6 muestra un esquema del proceso de anodizado, las principales reacciones que se dan en este sistema son:

En la intercara Ti óxido/electrolito:



1 – Ánodo, 2- Cátodo, 3- Electrolito, 4-Fuente de poder, 5-termómetro, 6-agitador

Figura 2- 6. Esquema del montaje típico para el proceso de anodizado.

Los iones de oxígeno y de titanio formados en estas reacciones son conducidos a través del electrolito por el campo eléctrico, resultando en la formación de una película de óxido. Cuando el campo eléctrico es lo suficientemente alto los iones son conducidos a través del óxido por el flujo de corriente, haciendo crecer el espesor de la película. El espesor del óxido depende del voltaje, sin embargo si el proceso es llevado a cabo por encima del voltaje de rompimiento, el óxido no será lo suficientemente resistivo al flujo de corriente, en este caso ocurre una sobregeneración de gases produciendo pequeñas descargas (“chispas”), lo que genera una película menos uniforme y más porosa.

La capa formada al aire, sobre la superficie del titanio, normalmente es TiO_2 , este tipo de compuesto es el responsable del comportamiento biocompatible de este material. Las propiedades de estas capas, son deducidas a partir de sus fases cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, pero no necesariamente corresponden a las formadas de manera natural. Una característica de este tipo de estructuras amorfas es la incorporación de iones del electrolito facilitando la generación de una doble capa en la interfase entre el electrolito y el óxido [9,37].

Dentro de las propiedades de este tipo de capas se encuentra que presentan un bajo nivel de conductividad electrónica, una alta resistencia a la corrosión y un comportamiento termodinámicamente estable a pH fisiológico.

2.3.3 Tratamiento de Oxidación Térmica.

Es un tratamiento térmico que produce una capa de óxido en las superficies. Su objetivo principal es generar un recubrimiento cerámico, principalmente basado en rutilo, que puede ofrecer una película de óxido cristalina, gruesa, acompañada de una disolución de oxígeno. Este tratamiento ha sido investigado por algunos autores para aplicaciones biomédicas porque mejora la dureza y la resistencia al desgaste del metal [38].

Los tratamientos de oxidación térmica tienden a mejorar las características superficiales del titanio y sus aleaciones. La oxidación a temperaturas por encima de los $200^{\circ}C$ promueve el desarrollo de películas de óxido cristalinas; el incremento de temperatura induce a la formación de una película gruesa acompañada con una disolución de oxígeno debajo de esta.

Las transformaciones generadas desde bajas a altas temperaturas empiezan a generar una serie de óxidos tales como anatasa y rutilo, cada uno de ellos genera una serie de características sobre la superficie. La transformación de anatasa a rutilo es espontánea en un amplio rango de temperaturas, lo que indica que la energía libre del rutilo es menor que la de la anatasa.

En el cambio de estructura de anatasa a rutilo a partir de la oxidación térmica se pueden encontrar algunos aspectos con potencial para mejorar las propiedades de superficie del material, a saber [39]:

- Se reduce el volumen específico, aumentando la densidad de empaquetamiento del rutilo.
- Hay un aumento de dureza.
- El plano basal comienza a tener una menor separación y otros planos compiten con ellos para el proceso de deslizamiento, así el número de sistemas de deslizamiento incrementa y la ductilidad del material se ve afectada de manera benéfica.

La velocidad y tiempo de enfriamiento son factores que definen las características de la película de óxido. Es así como enfriamientos muy rápidos pueden genera películas frágiles y de baja resistencia, de manera que una combinación adecuada de estos parámetros puede generar recubrimientos más duros y resistentes.

2.4 Biomecánica de la cadera

2.4.1 Articulación de la cadera.

La cadera es una enartrosis compuesta por el cótilo y la cabeza femoral. La cabeza femoral es el componente convexo de la articulación, forma dos tercios de esfera y esta aplanada proximalmente estando recubierta por cartílago articular muy hidratado, grueso en la parte interna y más delgado en el resto. Estas diferencias de grosor se deben principalmente a las propiedades mecánicas que debe poseer, así la superficie articular es más extensa que la superficie de contacto con la cavidad cotiloidea, pues es la manera que se consiga un completo y perfecto contacto de superficies cartilaginosas durante todo el recorrido articular, como se puede apreciar en la Figura 2-7 [40].

Dentro de la superficie de contacto existe una zona de cartílago más gruesa donde se verifica la transmisión de la fuerza resultante de la cadera. El cótilo o cavidad cotiloidea es el componente cóncavo de la articulación, dicha cavidad se orienta hacia afuera, abajo y adelante con un contorno cartilaginoso en forma de herradura no articular, y está cerrado por el ligamento transverso. La cabeza femoral esta encajada en el cótilo y es retenida por una banda de tejido llamado ligamento redondo y una capsula articular fibrosa sinovial que contiene el lubricante.

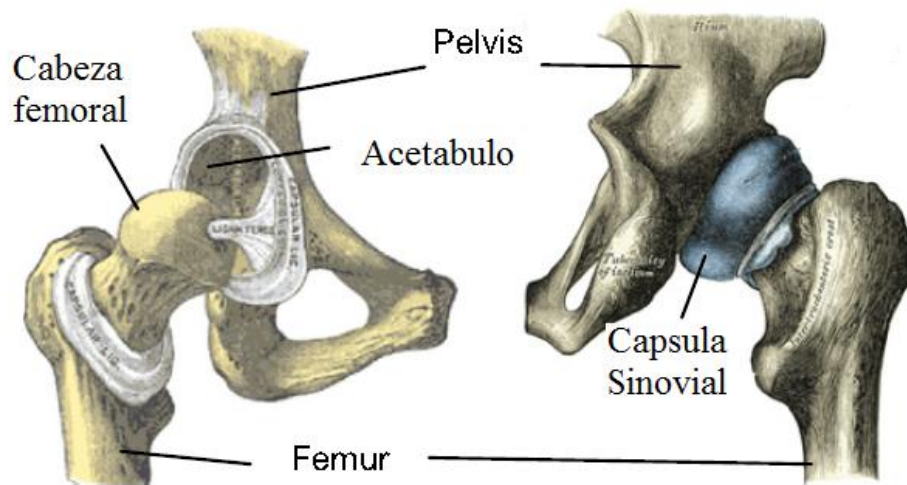


Figura 2-7. Articulación de la cadera.

2.4.2 Implantes de Cadera.

Las prótesis utilizadas para Reemplazo total de cadera (RTC) pueden consistir de un componente acetabular y un componente femoral.

El componente acetabular está principalmente hecho de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE). El componente femoral está compuesto de una cabeza, cuello y un

mango. La cabeza femoral puede estar hecha de aleación Co-Cr, alúmina, Zr, acero inoxidable o una aleación de Ti [1].

Las prótesis pueden ser monolíticas o modulares. Los componentes modulares permiten hacer ajustes o revisiones periódicas de las mismas. Las prótesis modulares consisten de un casco metálico y un inserto de UHMWPE. Este casco proporciona una superficie porosa para una mayor fijación del módulo.

Las prótesis se pueden clasificar por el tipo de fijación en la que encontramos: cementada, no cementada o híbrida, también se puede clasificar por el par de fricción cabeza-cótilo como: metal-polímero, cerámica-polímero, cerámica-cerámica o metal-metal. También se encuentran las prótesis parciales y en ellas se encuentra la Prótesis de Austin-Moore, la prótesis de Thompson y Prótesis bipolar [40].

2.4.3 La marcha humana.

Es un modo de locomoción bípeda con actividad alternante de los miembros inferiores y mantenimiento del equilibrio sincrónico, con la finalidad de desplazar hacia adelante su centro de gravedad [40]. Es un fenómeno de extrema complejidad y que se desarrolla desde la niñez cuando se aprende a caminar de forma natural, hasta alcanzar un estilo propio aunque diferentes factores como dimensiones y configuraciones de los huesos pueden generar restricción en los movimientos de las articulaciones y distribución de la marcha en los miembros inferiores.

Durante el ciclo de marcha cada extremidad pasa a través de una fase de apoyo, una fase de oscilación y una fase de doble apoyo (Figura 2-8). En relación a la duración del ciclo de marcha, en condiciones normales, la fase de apoyo es aproximadamente un 60% del total del ciclo. La duración relativa de cada una de las fases depende de la velocidad, aumentando la proporción de la fase de oscilación frente a la fase de apoyo si se incrementa la velocidad[40]

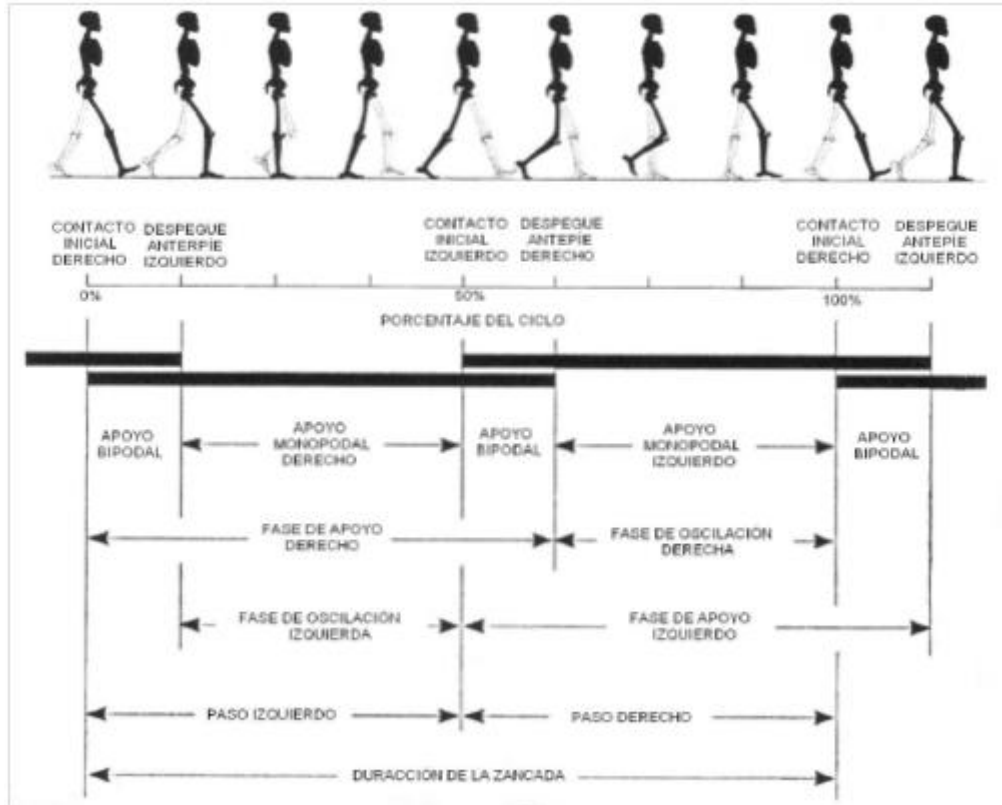


Figura 2-8. Ciclo de marcha humana. [40]

2.4.4 Esfuerzos y deformaciones en la articulación de cadera.

Los esfuerzos y deformaciones están determinados por el contacto entre la cabeza del fémur y el acetábulo y el contacto está dado por la congruencia de ambas estructuras, la cual se define por la deformabilidad de los materiales, es decir por el conjunto osteocondral. Para que sea posible la realización de un movimiento de rotación entre la cabeza y el acetábulo es preciso que exista un espacio entre las superficies, el cual determina la holgura necesaria para moverse [41].

Al aplicar una carga sobre la articulación, el cartílago experimenta una deformación que ocurre en pocas centésimas de segundo. Luego de esta deformación sucede una cedencia rápida que disminuye progresivamente con el paso del tiempo y al cabo de 30 minutos se hace mínima. La deformación de la interfase condral mejora la situación de concordancia y contacto de las superficies articulares. Las áreas de contacto varían por las propiedades mecánicas del cartílago así como por la magnitud de la carga aplicada sobre la articulación[42].

2.4.5 Pares Tribológicos para aplicaciones ortopédicas.

A pesar de las atractivas propiedades que presentan las aleaciones de titanio para uso generalizado en aplicaciones de ingeniería, se ha encontrado que éstas presentan unas pobres propiedades tribológicas. Esta problemática no se reduce simplemente al hecho de que existe un desgaste relativamente alto del material, con partículas desprendidas en la zona de contacto actuando como abrasivo, sino también al fenómeno de liberación de iones desde el material hacia los tejidos que lo rodean, lo cual se ha demostrado que tiene consecuencias no deseadas.

Con el fin de reducir esta problemática, se han planteado diversas combinaciones de pares tribológicos para el uso de juntas articulares de cadera (acetábulo-cabeza femoral), tales como metal-metal, metal-UHMWPE, cerámico-UHMWPE y cerámico-cerámico. Encontrando que el uso de cabezas femorales metálicas o cerámicas contra acetábulos de UHMWPE presenta mejores resultados, siendo entonces esta la alternativa más usada actualmente para el reemplazo total de articulaciones de cadera.

La mayoría de los materiales metálicos utilizados en la fabricación de implantes son el hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno entre otros. El deterioro de estos materiales por oxidación genera reacciones internas que limitan el uso de algunos de ellos. Los biomateriales normalmente utilizados son las aleaciones CoCrMo, el acero inoxidable 316L y las aleaciones de titanio. La aleación CoCrMo muy buenas propiedades de resistencia a la corrosión, pero presenta bajas propiedades friccionales ya sea en contacto con el mismo o con un polímero, presentan módulo de elasticidad entre 220 y 234 GPa mucho mayor que el del acero inoxidable o del titanio. El acero inoxidable es una buena alternativa en la fabricación de implantes sin embargo en el caso de estudios tribológicos es poco usado debido a posibles reacciones en corto tiempo, lo que algunos autores han definido como implantes de uso temporal [1].

El titanio y sus aleaciones debido a sus propiedades mecánicas es el más utilizado en el caso de implantes en juntas articulares especialmente por su bajo módulo elástico (110 GPa) y sus resistencia a la corrosión, sin embargo presenta baja propiedades tribológicas que limitan su uso. Los problemas de desgaste en ciertas aleaciones de titanio se deben entre otros aspectos a su configuración electrónica y su cristalografía. En particular, su baja resistencia al corte las hace altamente sensibles a abrasión y adhesión incluso bajo cargas normales moderadas. El desgaste de la aleación de titanio frente al polietileno tiene como consecuencia la liberación de detritos metálicos que conducen a un aflojamiento del implante y a reacciones alérgicas en algunos pacientes [25], así como también el efecto generado por elementos aleantes como el caso del vanadio donde se ha reportado posible efecto cancerígeno desarrollado en ensayos in vitro.

Una de las principales causas de reducción de vida útil de las prótesis articulares de cadera es la osteólisis periprotésica, la cual a su vez ha sido asociada en diversas investigaciones a la

presencia de debris de UHMWPE en la zona de contacto entre cabeza y acetábulo [2]. El debris es generado por deficiencias en la lubricación y por el establecimiento de un elevado coeficiente de fricción, lo que lleva a niveles inadecuados de desgaste del acetábulo. Entre las soluciones que han venido siendo implementadas frente a esta problemática se encuentran la oxidación anódica, procesos de PVD, ionización por plasma, entre otras.

2.5 Aspectos de Tribología

2.5.1 Mecánica del contacto

Cuando dos superficies nominalmente planas entran en contacto, éste sólo ocurre realmente en algunos puntos. Cuando la carga normal es incrementada, grandes áreas o asperezas entran en contacto. A nivel microscópico el contacto entre rugosidades o asperezas esta del orden de micras, y son estas pequeñas zonas las que soportan la carga total del sistema, siendo un problema asegurar la verdadera distribución de esfuerzos que se presenta.

La concentración de esfuerzos cercanos a las zonas de contacto afecta todos los procesos que ocurren en las interacciones de la fricción. Altas presiones de contacto y velocidades de deslizamiento causan calentamiento en la zona y cambios en la superficie, además que estimula las reacciones químicas, resultando en la formación de componentes secundarios y estructuras que aceleran la difusión. La mecánica de contacto y mecánica de la fractura son herramientas importantes en la investigación de problemas tribológicos; las primeras investigaciones en mecánica del contacto fueron desarrolladas por Hertz (1882) quien analizó los esfuerzos en el contacto de 2 sólidos elásticos. Es conocido que en la interacción de contacto los esfuerzos se incrementan en una capa superficial delgada, el espesor de ésta es comparable con el tamaño de la región de contacto [43].

En general, el área real de contacto es extremadamente pequeña comparada con el área total o área aparente de contacto, pero las fuerzas generadas por el contacto entre las asperezas son las que generan los diferentes fenómenos de fricción, abrasión, adhesión etc. Las asperezas de las superficies en contacto pueden presentar un contacto elástico o plástico, sin embargo esto va a depender de la topografía de la superficie y de las propiedades del material, este aspecto es definido por el **Índice de plasticidad**.

Greenwood y Williamson desarrollaron un modelo para la deformación elástica de múltiples puntos o zonas en un contacto bola sobre plano, basados en una serie de suposiciones como que las 2 superficies son planas e indeformables, que la rugosidad de las asperezas es esférica y con un mismo radio de curvatura y que la altura de las asperezas sigue una distribución gaussiana. Para desarrollar el análisis del área real de contacto y determinar si la deformación presentada es plástica o elástica se basaron en un índice de plasticidad dado en la siguiente ecuación:

$$\psi = \frac{E^*}{H} \sqrt{\frac{S}{R}} \quad \text{Ec. 2-1,}$$

Esta ecuación es basada en una relación de los módulos de elasticidad y de Poisson de los 2 materiales (E^*), de la dureza del material más blando (H) y del radio de las asperezas (R) y una relación de rugosidad (S) [44].

En la ecuación 2.1 E^* está definido como:

$$E^* = \frac{E_1 E_2}{E_2(1-\nu_1^2) + E_1(1-\nu_2^2)} \quad \text{Ec 2-2.}$$

E_1 y E_2 corresponde al módulo elasticidad de los materiales y ν_1 y ν_2 es el modulo de Poisson. En el caso que el índice ψ sea menor que 0.6 el contacto es predominantemente elástico, mientras que si es mayor a 1 es un contacto plástico. Por otra parte Whitehouse & Archard (1970) introdujeron un nuevo factor teniendo en cuenta la distribución de curvatura de las asperezas así:

$$\psi = 0.69 \frac{E^* S^*}{H \beta} \quad \text{Ec. 2-3}$$

S^* es el valor RSM y β es una correlación de alturas de la superficie. Basados en el enfoque de Greenwood y Williamson, Archard y Onions [45], encontraron un índice de plasticidad basados en parámetros de las irregularidades de la superficie así:

$$\psi = \frac{E^*}{H} \left(\frac{\sigma}{\beta^*} \right) \quad \text{Ec. 2-4}$$

Ellos encontraron que el parámetro de plasticidad está entre $0.25 < \psi < 0.45$, de esta forma valores por encima de 0.45 tienen un comportamiento plástico incluso a cargas triviales, mientras que por debajo de 0.25 es un contacto elástico.

En contacto plástico cada contacto se puede ver como pequeñas indentaciones de dureza y la presión de contacto medio será igual a la dureza e independiente de la carga y de la geometría de contacto. Entonces, según Bowden&Tabor(1964) el área real de contacto está dada por:

$$A_r = \frac{p_a A_a}{H} \quad \text{Ec. 2-5 ,}$$

donde H es la dureza del material más blando, P_a y A_a son la presión y área aparente respectivamente. Si las asperezas se deforman plásticamente, los detalles de la textura superficial pierden importancia porque el área real de contacto total y la presión de contacto no dependen de la textura superficial [45].

Deformación plástica. En condiciones de deformación plástica el área de contacto bajo carga se incrementa y las asperezas del material más blando, fluirán más plásticamente, así el área real de contacto está dado por:

$$A_r \approx \frac{N}{H} \quad \text{Ec. 2-6 ,}$$

Deformación elástica. En condiciones de deformación elástica, el área de contacto es calculada por el modelo de Greenwood y Williamson con distribución gaussiana así:

$$A_r \approx 3 \left(\frac{R}{\sigma} \right)^{1/2} \frac{N}{Ec} \quad \text{Ec. 2-7 ,}$$

2.5.2 Fricción y Mecanismos de Desgaste.

La fricción es la disipación de energía que se presenta entre el contacto entre 2 sólidos que están en deslizamiento. La fricción se basa en las leyes desarrolladas por Da Vinci y Amontons tales como:

- La fuerza de fricción es independiente del área aparente.
- La fuerza de fricción tangencial es proporcional a la fuerza normal.
- La fuerza de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento.

Valores altos de fricción son deseables en algunos sistemas, por ejemplo entre los neumáticos y la carretera, entre piezas mecánicas, como piezas de frenos entre otros, de igual manera en otros sistemas por el contrario se requieren bajos valores, como el caso de el caso de sistemas lectores como discos duros y especialmente en sistemas o dispositivos biomédicos como el caso de juntas articulares.

Una forma de expresar la fricción es mediante el coeficiente de fricción, que es la razón entre la fuerza tangencial F_f resistente al movimiento entre dos cuerpos y la fuerza normal N entre ellos:

$$\mu = \frac{F_f}{N} \quad \text{Ec. 2-8,}$$

La fricción puede ser clasificada de acuerdo al movimiento relativo de los cuerpos en fricción, los principales tipos son:

- Fricción por deslizamiento
- Fricción por rodadura

- Fricción por giro

Los mecanismos de fricción pueden ser clasificados en 2 grupos por interacción atómica/molecular o por interacción mecánica. Generalmente se presentan 4 mecanismos de fricción así:

- Cizallamiento por unión adhesiva
- Deformación plástica
- Abrasión
- Pérdida de histéresis en deformación plástica.

El desgaste es un daño superficial o remoción de material desde una o ambas superficies en contacto por deslizamiento, laminación o movimiento por impacto de uno a otro [45]. En muchos casos aparece a través de la interacción de las superficies en las asperezas El desgaste como la fricción no es una propiedad del material sino una respuesta al sistema. A partir de estudios desarrollados por diferentes autores se han encontrado diferentes tipos o mecanismos de desgaste: a) adhesivo, b) abrasivo, c) fatiga, d) impacto por erosión, y e) químico o corrosivo. La figura 2-9 muestra los diferentes mecanismos de desgaste [46].

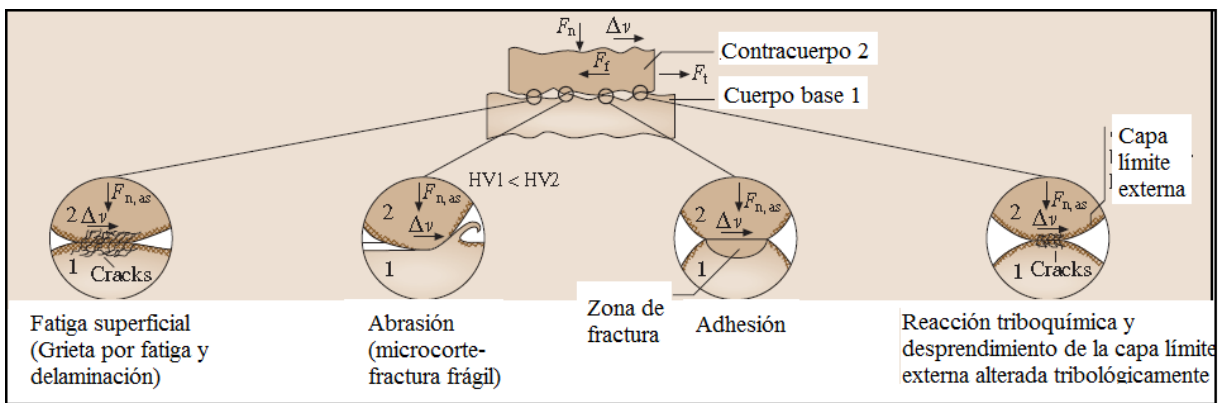


Figura 2-9. Mecanismos de desgaste esperados[46]. Adaptado por el autor.

El desgaste por fatiga se caracteriza por un crecimiento de grietas y desprendimiento de partículas de desgaste como resultado de ciclos de carga y descarga. En el caso de la adhesión, después del rompimiento de películas superficiales, se generan una especie de microcontactos entre el cuerpo base y el contracuerpo por la deformación plástica genera en ellos.

Finalmente en el desgaste triboquímico la fricción se induce por la activación de las zonas superficiales cargadas, haciendo que el cuerpo y el contracuerpo reaccionen químicamente con elementos del lubricante o medio ambiente, estos cuerpos de reacción presentan propiedades modificadas que alteran el contacto entre los cuerpos.

Las partículas tipo placa, son delgadas, en forma de placa o tipo escama (flake), se producen como resultado de arado seguido por repetida fatiga por carga y descarga, por efecto de nucleación y propagación de grietas superficiales o cortante plástico en el contacto con las asperezas. Las partículas tipo cinta, son generalmente curvadas e incluso rizadas, son producidas como resultado de deformación plástica. Este tipo de partículas se refiere a virutas de microcorte o corte y se producen en el período de acomodación [47]. Por otra parte las

partículas esféricas, que no son muy comunes, se encuentran atrapadas entre las superficies y son procesadas como de forma esférica y son asociadas con fatiga por contacto rodado antes de la falla por fatiga.

2.5.3 Principios de Lubricación

La lubricación es un proceso que reduce la fricción y/o el desgaste entre superficies que presentan movimiento relativo entre ellas, con la aplicación en la intercara de un sólido, líquido o una sustancia gaseosa que de ahora en adelante se llamará lubricante.

Dentro de los aspectos que se consiguen con la lubricación están:

- Eliminar el calor generado por el rozamiento
- Proteger los metales contra la oxidación y rozamiento
- Lavado y arrastre de partículas contaminantes
- Eliminación de ruido provocado por desgaste.
- Reducción de fricción y desgaste

En sistemas lubricados con películas fluidas, a partir de elementos como la carga normal por unidad de longitud, la velocidad relativa de deslizamiento y la viscosidad dinámica del lubricante (μ) se pueden identificar tres regímenes de lubricación: lubricación hidrodinámica (HL), lubricación elasto-hidrodinámica (EHL) y lubricación de capa límite (BL).

Régimen de Lubricación Hidrodinámica (HL).

La teoría de lubricación hidrodinámica tuvo su origen en la primera década de 1880, en los laboratorios de Beauchamp Tower, en Inglaterra, Tower investigaba la fricción de los cojinetes de los ejes de los vagones de ferrocarriles y buscaba la mejor forma de lubricarlos. A partir de estas investigaciones fue Reynolds quien trabajó en la teoría de lubricación hidrodinámica, y fue quien dio la prueba analítica que un flujo viscoso puede físicamente separar 2 superficies deslizantes por presión hidrodinámica, resultando en una baja fricción y desgaste teóricamente cero. La lubricación hidrodinámica puede ser expresada a partir de la “Ecuación de Reynolds”; la derivación de esta ecuación puede darse partiendo que es una simplificación de la ecuación de Navier-Stokes y la ecuación de continuidad y puede ser derivada desde la base de éstas.

Hay 2 condiciones que deben cumplirse para que ocurra la lubricación hidrodinámica, una es que las superficies deben moverse una sobre la otra con suficiente velocidad, para que la película de lubricante pueda ser generada entre ellas y la segunda es que las superficies deben estar inclinadas en un ángulo una sobre la otra[43]. Sin embargo hay otra serie de hipótesis que se asumen para el caso hidrodinámico entre la que se encuentran:

- Las fuerzas gravitacionales son despreciables
- La Presión es constante a través de la película
- No hay deslizamiento entre límites
- El lubricante se asume como fluido newtoniano
- El fluido es laminar

- La Inercia del fluido es despreciable
- La Densidad del fluido es constante
- La Viscosidad es constante a través de la película de fluido generada.

Régimen de Lubricación Elastohidrodinámica (EHL)

Este tipo de lubricación se puede definir como un tipo de lubricación hidrodinámica donde la deformación elástica de los cuerpos en contacto y el cambio de viscosidad con la presión son factores muy importantes. Este tipo de lubricación es aplicado a superficies no conformes incluyendo de línea nominal o contacto de punto, donde la presión en la zona de contacto es muy alta comparada a lubricación hidrodinámica. Ejemplos como contacto entre dientes de engranaje, levas, cojinetes de colas, componentes modulares de prótesis de cadera entre otros, incluyen contactos concentrados en áreas muy pequeñas.

En los años 40, una serie de trabajos fueron desarrollados para solucionar problemas elastohidrodinámicos y fueron Grubin y Ertel los primeros en desarrollar un modelo muy aproximado; en este caso se encontró que la combinación de 3 efectos: hidrodinámica, deformación elástica e incremento de la viscosidad del lubricante bajo presión extrema, son los instrumentos para este mecanismo. El espesor de película está en el rango de 0.1 a 1 μm , resultando en una significativa reducción de desgaste y fricción [43]. Aunque este tipo de lubricación es aplicado a contactos no conformes, sin embargo existen algunas excepciones para contactos conformes especialmente cuando se aplican altas cargas o que tienen un significativo componente de contacto y deformación por flexión.

Tres efectos importantes se presentan en la formación de la película de lubricación EHL la formación de una película hidrodinámica, la modificación de la geometría de la película por deformación elástica y la transformación de la viscosidad del lubricante y reología bajo presión.

Para el caso de contacto lubricado de cuerpos elásticos suaves, tales como cauchos también se incluye en la lubricación EHL, aunque aquí las presiones pueden ser muy bajas y no hay efecto sobre la viscosidad del lubricante [48]. El tipo de lubricación EHL suave se distingue de la EHL dura, la cual ocurre cuando ambas superficies tienen altos módulos de elasticidad.

Un efecto importante en lubricación EHL suave es debido a la distorsión elástica de las superficies, cuando una esfera es presionada sobre un plano rígido, el contacto inicial ocurre en un punto, en la medida que la carga aumenta, la región de contacto se expande y el área de contacto puede ser calculada a la partir de la ecuación de Hertz's; si hay una película de lubricante y la esfera se desliza sobre el plano, la distribución de presión y deformación superficial predicha por Hertz's se debe modificar.

El espesor de película mínimo fue deducido a partir de la ecuación de Hamrock (1994) basado en materiales de bajo módulo elástico en un contacto suave. Esta ecuación se apoya en una serie de parámetros adimensionales de velocidad (U), material (G) y de carga (W) que relacionan la viscosidad (η), la carga (Wz), el módulo Elástico reducido de los cuerpos en

contacto (E^*), la velocidad relativa (\bar{u}) y el radio de contacto reducido (Rx). K es un factor de elipticidad que corresponde a 1 para casos de contacto circular:

$$h_{min}/Rx = 7.43U^{0.65}W^{-0.21}[1 - 0.85 \exp(-0.31k)] \quad \text{Ec. 2-9}$$

Teniendo en cuenta que:

$$U = \frac{\eta_0 \bar{u}}{E^* Rx}$$

$$G = \alpha E^*$$

$$W = \frac{Wz}{E^* Rx^2}$$

Algunos autores encontraron una condición de régimen Isoviscoso – Elástico, en el cual la deformación elástica de las superficies en contacto contribuye al espesor de película. Las presiones son bajas y la viscosidad del lubricante es insensible a la presión. Este tipo de régimen es aplicado a contactos con bajo módulo elástico como uniones humanas, neumáticos o sellos.

Régimen de Lubricación de capa límite.

Cuando se presentan altas presiones de contacto, o velocidades de deslizamiento muy baja, las fuerzas hidrodinámicas del par en contacto no son suficientes para mantener una delgada película EHL entre las superficies, generando un posible contacto entre las asperezas [48]. En este caso los cuerpos en contacto no están separados por un lubricante, y presentan un contacto por asperezas muy grande. Su espesor varía entre 1 y 10 nm dependiendo del tamaño molecular.

Para que no exista ningún tipo de contacto entre las superficies es necesario que el espesor estable de la película lubricante sea mayor que la altura media de las asperezas de la superficie, si esto no se presenta, cuando se aplique presión algunas de las superficies se tocarán y se presentará una lubricación límite. Las características friccionales están determinadas por las propiedades de los sólidos y de la capa límite formada sobre la superficie del material que depende de las propiedades del lubricante y de las propiedades superficiales del material.

La curva de Stribeck es una forma de representar la relación de los parámetros de carga normal por unidad de longitud, velocidad relativa de deslizamiento y viscosidad dinámica del lubricante y ver el comportamiento de los diferentes regímenes de lubricación.

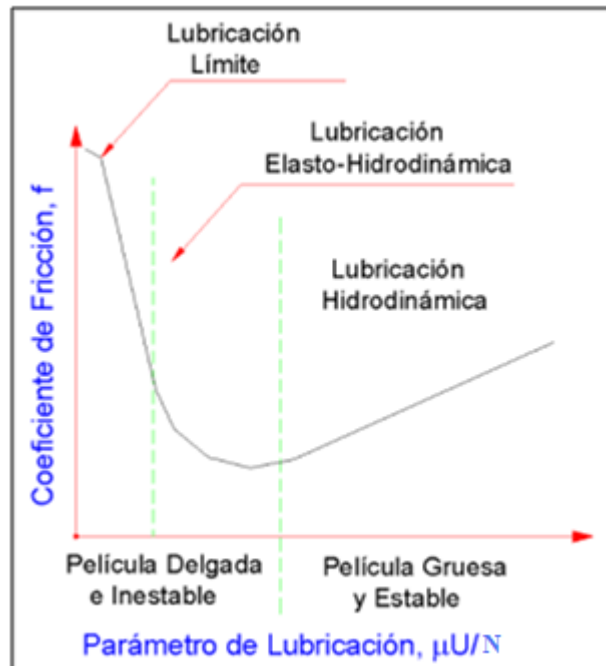


Figura 2-10. Curva de Stribeck. Variación del coeficiente de fricción con el parámetro de lubricación Z ($\mu v/N$) y los regímenes de lubricación característicos [49].

Cuando se presenta una sobrecarga es imposible mantener las condiciones del modelo hidrodinámico, trasladándose las variables de Stribeck hacia la izquierda de la curva, con mayores coeficientes de rozamiento. Sin embargo en materiales de alto límite elástico y que no muestran filiación cristalina entre sus estructuras, como en el caso de aceros templados con estructuras martensíticas, estas presiones pueden ser soportadas con sustento en 3 principios: las deformaciones elásticas por presiones hertzianas que permiten reparto de las cargas aplicadas, los cambios en la viscosidad del lubricante cuando se aplican altas presiones, y por último la variación de las presiones hertzianas cuando existe alta velocidad de deslizamiento superficial; todos estos elementos permiten mantener un espesor de película de lubricante que asegura las condiciones de transmisión de fuerzas con altas presiones [50].

3. REVISION BIBLIOGRÁFICA

3.1 Modificación Superficial de aleaciones de Titanio

Muchas son las aplicaciones del titanio y sus aleaciones en diferentes campos de la ingeniería, entre ellos se cuenta el aérea, energética[51], aeroespacial[52], química y muy especialmente el área biomédica[2]. Estas aplicaciones se deben entre otros a su resistencia a altas temperaturas, resistencia mecánica, alta resistencia a la fatiga, maquinabilidad, resistencia a la corrosión[3,4], especialmente en medios agresivos, y biocompatibilidad [5–8].

Las aplicaciones del titanio en el área médica, quirúrgica, dispositivos dentales entre otros, tiene sus inicios desde finales de la segunda guerra mundial debido a las altas exigencias demandadas en el área aeroespacial y militar, su uso y el de las aleaciones de titanio se incrementa como biomaterial especialmente en la aplicación de vástagos, debido a su bajo módulo elástico, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad comparado a las aleaciones basadas en cobalto.[53–55] Una aplicación que tomo gran auge es la ortopedia con la generación de implantes articulares, en este caso fue Charnley uno de los pioneros en la creación e implementación de implantes de cadera, una alternativa de recuperación en pacientes que por diferentes causas perdieron la movilidad de esta articulación[56].

Sin embargo el titanio y sus aleaciones se han caracterizado por un pobre comportamiento tribológico, lo cual ha sido una barrera para diferentes aplicaciones biomédicas que requieren de estas propiedades. Dichas características tribológicas no deseables de la aleación de Ti, se deben entre otros a la baja resistencia al corte, el bajo endurecimiento por trabajo, así como la baja resistencia ejercida por la capa de óxido que se forma de manera natural sobre su superficie y su baja resistencia al desgaste [13,14].

La creciente demanda de los componentes modulares y la necesidad de mejorar sus características de resistencia al desgaste y a la abrasión, han hecho de los procesos de *modificación superficial* una alternativa para mejorar estas propiedades de la aleación de titanio.

Son muchos los métodos y procesos utilizados para modificación superficial, la Figura 2.1 resume los más importantes, con algunas características de la película de óxido generada.



Figura 3.1 Diagrama Métodos de modificación superficial en aleaciones de titanio. [Liu, et al[15]] Adaptado por autor.

Entre los tratamientos de modificación superficial se presenta una diferencia fundamental en el espesor y calidad de la película de óxido, así como las propiedades inherentes a ésta. Los procesos mecánicos generalmente sólo limpian y preparan la superficie para el proceso de generación de la película, sin embargo en estudios desarrollados por Larsson, et al se encontró una combinación de estos tratamientos con proceso de anodizado que generan películas con una mayor rugosidad, característica que mejora la adherencia y respuesta del hueso en contacto con el implante [57,58].

Los tratamientos químicos son basados en una serie de reacciones químicas que ocurren entre la intercara de titanio y la solución, dentro de estos cabe resaltar los procesos por métodos bioquímicos, sol gel, CVD y en especial los procesos de oxidación anódica o anodizado, el cual es un método simple y efectivo que genera una variedad de propiedades que van a depender de los parámetros del proceso como potencial anódico, composición del electrolito, temperatura, corriente, etc.

El desarrollo y caracterización de películas anódicas mostró películas tipo porosas de bajo espesor, menor a 200 nm, algunas veces de baja adhesión, pero con la posibilidad de generar

buenas características de oseointegración. Una característica de este tipo de estructuras es la efectividad del electrolito por su habilidad de disolver los productos anódicos y redepositar los óxidos construyendo espesores de capa más gruesos, este efecto está limitado por la acción del P en el electrolito [59,60].

La estabilidad de la película y el mejoramiento de su resistencia a la corrosión fueron evaluados por algunos autores, a partir de un control en el manejo de voltaje, lo que permitió minimizar la generación de defectos, debido a la estructura del óxido formado [10,37].

Normalmente las películas de óxido están formadas por estructuras tipo rutilo, anatasa o brokita, sin embargo dependiendo del proceso es factible encontrar otro tipo de óxidos como tipo de TiO_2 y Ti_3O_5 , el manejo y control de este tipo de estructuras definen buena parte de las propiedades de estas películas [10,61].

La técnica galvanostática en los procesos de anodizado ha sido una alternativa en el desarrollo de películas de óxido, así como la anodización por chispa(spark). Song encontró que tratamientos de anodización por chispa, produce porosidades entre 150 y 200 nm, una película más homogénea y la presencia de fases cristalinas de anatasa y rutilo, pero sin mejora significativa a la resistencia a la corrosión [62].

Narayanan (2007) obtuvo películas de óxido mediante el uso de técnicas galvanostáticas con bajas densidades de corriente (10 mA/cm^2), obteniendo una película porosa con espesor entre 220 y 280 nm, con buena resistencia a la corrosión y además con la presencia de fosfatos, los cuales minimizan la disolución de la película en ambientes agresivos [19]. El espesor de película fue mejorado por Kuromoto [63], con valores entre 300nm y $2 \mu\text{m}$, a partir de la variación de voltaje, encontrando una fuerte influencia de la composición química del electrolito sobre la morfología de la película[64]. Este factor también fue evaluado por Diamanti quien analizó diferentes tipos de electrolitos y determinó la incidencia de estos en la generación de estructuras cristalinas tipo anatasa o rutilo [20]. Más adelante Diamanti mostró como a partir de multi pasos de anodización por chispa controlada es posible obtener películas con una elevada relación H/E (Dureza/Módulo elástico) comparado a material sin modificación, y como este proceso mejora la resistencia al desgaste por deslizamiento pero a bajas cargas [65].

Según lo observado por Lui, Hsu y Sul et al la mayoría de estos tratamientos genera una película de óxido susceptible de ser utilizada principalmente para procesos de oseointegración, para el caso de resistencia al desgaste sólo es utilizada a bajas cargas con una morfología muy uniforme y baja porosidad[9,15,66,67]; sin embargo la generación de películas que responda a condiciones tribológicas, hace más pequeña la selección.

Liu et al revisó algunos métodos de modificación, encontrando que procesos físicos como nitruración, implantación iónica, tratamientos térmicos, PVD, entre otros mejoran de alguna manera las propiedades tribológicas de las aleaciones de titanio [15,36]. Estos tratamientos pueden generar sobre la superficie de la aleación una película de óxido entre $1-10 \mu\text{m}$ que sirve de barrera protectora, pero que según sus propiedades mecánicas, biológicas o de biocompatibilidad, pueden tener diferentes aplicaciones. Estos procesos se han limitado en algunos casos debido a la formación de compuestos con el oxígeno y la incorporación de hidrógeno, que como se sabe genera fragilidad en las piezas de titanio [68,69].

El caso de los tratamientos térmicos, como es la oxidación térmica, permite obtener películas con buenas características de dureza, módulo elástico y resistencia al desgaste. En este caso Biswas et al. encontraron que aplicando tratamientos térmicos bajo condiciones controladas, primero generan la formación de óxidos tipo rutilo y anatasa, dos estructuras que por sus propiedades mecánicas pueden responder bien a la acción tribológica[39], y segundo pueden obtener espesores de película del orden de 3 a 6 μm a partir de la variación de tiempo y temperatura (400-600°C). De igual forma H.Donn et al hallaron muchas ventajas en este proceso debido a la generación de una película de óxido de alta dureza, con buena resistencia al desgaste abrasivo y buena mojabilidad [14], más adelante este mismo autor incluyó procesos de atmosfera controlada con tiempos prolongados de tratamiento, mejorando así la resistencia al desgaste en contacto por deslizamiento y rodamiento con acero y una reducción del desgaste adhesivo [70]. Guleryüz et al encontraron que tratamientos a temperaturas entre 600 y 650°C a temperatura atmosférica ofrecen unas buenas propiedades de resistencia a la corrosión-desgaste en un factor de 25 comparado a Ti6Al4V base y con dureza del orden de 900HV [23]. Finalmente, los tratamientos de oxidación térmica pueden ser comparables a tratamientos por implantación iónica o texturización por láser, encontrándose ventajas por parte de la Oxidación térmica en el coeficiente de fricción y con valores muy similares en la tasa de desgaste en relación a la implantación iónica [71].

Considerando lo anterior, el uso de procesos combinados de Anodizado y oxidación térmica son una alternativa para mejorar la adhesión y crecimiento de la película, así como la difusión de oxígeno con el fin de mejorar la resistencia al desgaste en implantes articulares [69,72].

3.2 Desempeño tribológico de pares metal-polímero para aplicaciones biomédicas.

Como se indicó en el capítulo anterior en el caso de juntas articulares, el mayor problema radica en los efectos derivados de la fricción entre las superficies en contacto. En el caso del par metal – polímero, los mayores problemas se presentan por liberación de partículas de desgaste (*debris*) que generan absorción en el hueso, reacción biológica y por lo tanto pérdida prematura del implante [52,73–75].

Las aleaciones de titanio generan de forma natural una capa de óxido sobre su superficie con espesores muy pequeños (del orden de nanómetros), con una serie de problemas como fragilidad, despasivación y desprendimiento de la película, así estas partículas interaccionan con el medio produciendo desgaste abrasivo y generando reacciones biológicas [14,76].

En el caso de polímeros el UHMWPE, ha sido más utilizado debido a que presenta entre 45 y 50% de cristalinidad, característica que lo hace un material más dúctil y tenaz, sin embargo es más susceptible a la fluencia y la absorción de líquidos [46].

El par Ti6Al4V / UHMWPE ha sido una buena combinación en sistemas modulares desarrollados y el estudio de sus características tales como la morfología de las superficies, la geometría de contacto, el efecto de la carga, y la lubricación, entre otros ha permitido avanzar en el entendimiento de los mecanismos de desgaste presentes y de los efectos esperados en el cuerpo humano [77]. Aunque la tasa de desgaste en este par tribológico es aproximadamente 35% mayor, comparado con sistemas metal-metal o cerámica-cerámica, este par presenta

menor fricción por torque [44] y menor tendencia a fractura respectivamente, comparado a los dos sistemas anteriores[67]. El desarrollo de pruebas in vivo e in vitro han mostrado una diferencia de la tasa de desgaste presente, cuyo origen radica en la lubricación, el ángulo de inclinación de los componentes y del tipo de movimiento generado entre ellos; la tasa de desgaste presente en polímero-metal fue mayor que la cerámica-cerámica. Diferentes modelos numéricos han estudiado este tipo de sistemas teniendo en cuenta que la lubricación es un factor determinante en la tasa de desgaste producida y que actúa diferente dependiente del par tribológico donde se encuentre [78].

En cuanto a la morfología de las superficies, la rugosidad en los materiales de implante ha sido estudiada por varios autores quienes han encontrado que una baja rugosidad minimiza el desgaste y disminuye el COF en el par tribológico, caso contrario cuando el implante es usado específicamente para oseointegración donde una elevada rugosidad del implante ayuda al crecimiento celular [39,71,79,80].

Los principales mecanismos de desgaste que se presentan en este par tribológico son desgaste abrasivo y adhesivo. El primero es generado por los dos cuerpos en contacto debido entre otros a la rugosidad y características superficiales del material más duro, y al desprendimiento de partículas de óxido [81,82], que actúan sobre el polímero generando deformación [68]. El desgaste adhesivo se da fundamentalmente como consecuencia de la transferencia de polímero a la superficie metálica, lo que promueve un contacto localizado polímero-polímero. Todos estos fenómenos pueden estimular reacciones biológicas con la consecuencia de un retiro anticipado de las prótesis [45,83,84].

Con el fin de mejorar estas características diferentes tratamiento superficiales son aplicados tanto al metal como al polímero, como se enunció en el capítulo anterior, que permiten minimizar los diferentes mecanismos de desgaste, es así como W. Shi et al [85] demostraron que el tratamiento de oxidación térmica genera una película de óxido que en contacto con UHMWPE posee una resistencia a la transferencia del polímero, debido a su baja compatibilidad entre el polímero y el óxido [48] y a las características de mojabilidad adquiridas por el tratamiento[48,86,87]. Así mismo Pichat et al, encontraron en la implantación iónica aplicada tanto a aleaciones de titanio como a polímeros una herramienta útil para minimizar efectos por desgaste en este par tribológico [74].

Entre otros factores que determinan la velocidad de desgaste, se encuentran los esfuerzos de contacto, la dureza de las superficies, y su interacción con el medio interfacial, tarea que ha sido desarrollada mediante modelos [88] que permiten simular las condiciones reales de operación de las prótesis de cadera [68,89], es así como algunos investigadores se han enfocado en obtener películas de mayor dureza, buena resistencia bajo carga, homogéneas y de características hidrofílicas que promuevan una tasa de desgaste baja [65,71,89,90]. Por otra parte la evaluación de las propiedades de la película de óxido relacionadas con las del sustrato, mediante el parámetro de H/E (dureza/módulo de elasticidad), es de gran interés pues define características de adhesión, resistencia elástica, resistencia al desgaste abrasivo entre otros [91].

3.3. Régimen de lubricación en juntas articulares

Son muchos los estudios desarrollados al respecto de régimen de lubricación en juntas articulares, especialmente prótesis de cadera. Gracias a la acción de un medio lubricante, en este caso del fluido sinovial, es posible que la unión articular pueda transmitir las cargas dinámicas en un amplio rango de movimientos sin generar contactos que conlleven a desgaste o daño alguno de los componentes de la junta articular [92]. La utilización de implantes tiene una serie de ventajas en la posibilidad de recuperación de esta articulación luego de lesiones causadas por traumas o enfermedades, sin embargo las características de los materiales producen en muchos casos partículas de *debris* generadas por los diferentes mecanismos de desgaste que conllevan al retiro anticipado de las prótesis. La búsqueda de nuevos materiales que prolonguen la vida útil de los implantes es en consecuencia un factor importante en esta área. Así como las características de desgaste en este tipo de uniones es un factor relevante para su utilización, la lubricación generada podría llegar a ser determinante en la calidad de uso de estas prótesis.

Los estudios referentes a lubricación en este tipo de uniones han sido principalmente modelo teóricos, y no son abundantes los trabajos con pruebas experimentales directas[32].

El estudio de las propiedades reológicas del lubricante inciden en el régimen de lubricación debido a su viscosidad y su comportamiento Newtoniano [93], de esta forma M.T. Mathew et al y D.Xiong et al encontraron que la incidencia del lubricante, en este caso del suero bovino, afecta de manera significativa el coeficiente de fricción en implantes de cadera, debido a la viscosidad y a los componentes presentes en este tipo lubricantes como es el caso de proteínas [71,86,94] al respecto Scholes y Unsworth investigaron el efecto de las proteínas, encontrando que juegan un papel importante en la lubricación, permitiendo disminuir el COF, sin embargo el efecto en la fricción está determinado por la adsorción de proteínas por parte del polímero la cual va a depender de las interacciones proteína-agua, proteína-superficie o superficie-agua, generando, según sea el caso, una película gruesa que actúa como biolubricante, favoreciendo la lubricación límite del sistema [92,95].

El efecto de deformación elástica se genera debido a la carga y presión aplicada. El mayor o menor grado de deformación puede ser aproximado aplicando la teoría hertziana, de allí se encontró que el régimen de lubricación cambia para diferentes pares tribológicos, encontrándose un régimen Límite – Mixto para el caso Metal-Polímero y Límite – Película fluida para el caso Metal – Metal.[32]

Hamrock y Dowson usaron modelos por elementos finitos para establecer que el régimen de lubricación más probable en juntas articulares artificiales es el Elastohidrodinámico (EHD) [73], el cual está gobernado tanto por las características del fluido (ecuación de Reynolds) como de las superficies en contacto. Sin embargo, si el espesor de película de fluido es pequeña y la rugosidad de los componentes la supera, es posible la aparición de régimen mixto a límite [56,95].

Tanto los estudios experimentales como los numéricos principalmente en contacto metal – metal, han encontrado régimen de lubricación mixta, la cual se debe principalmente a que la película de lubricante es discontinua y se presenta contacto entre las asperezas de las

superficies; para el caso de contacto metal – polímero se han desarrollado estudios en estado estable, a partir de las ecuaciones de lubricación EHL considerando de igual forma este régimen. Sobre este punto varios autores han analizado el comportamiento del polímero, como es el caso de Teoh, quien considera que bajo carga por debajo de 8MPa, el polímero sufre un efecto elasto-plástico, razón por la cual se configura un esfuerzo límite que permite controlar la velocidad de desgaste. Por otra parte algunos autores han encontrado bajo estudios experimentales que este tipo de junta presenta lubricación límite, demostrando también un comportamiento reológico no newtoniano con una película de fluido no homogénea que genera dispersión en los resultados de desgaste [96].

El desarrollo de películas porosas que cumplan un proceso de autolubricación, así como el análisis de los cambios generados en el comportamiento reológico de lubricante son alternativas que podrían generar una tendencia hacia un régimen de lubricación hidrodinámica y así prolongar la vida útil de los implantes de cadera [97,98].

4. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En esta sección se describen los materiales base para la obtención de las películas de óxido sobre la aleación de titanio, así como las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de estos materiales; de igual manera se describen los procesos utilizados para verificar las características del polímero utilizado. Por otra parte se describen los equipos y procedimientos experimentales utilizados para evaluar el comportamiento tribológico de las películas obtenidas.

4.1 Materiales base

4.1.1 Material base: Ti6Al4V-ELI

La aleación Ti6Al4V-ELI fue suministrada en barras de 14.2 mm de diámetro, su composición química corresponde a la norma ASTM F136, como se observa en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Composición química de la aleación de titanio, Norma ASTM F136 [99]

Ti	C	N	H	Fe	O	Al	V	Y
Bal	0.004	0.007	0.003	0.17	0.123	6.103	4.050	0.005

Preparación de muestras: En la preparación de las muestras fue necesario realizar un corte longitudinal y un corte transversal mediante disco de diamante a baja velocidad refrigerado (Buehler ISOMET), para minimizar calentamiento en la pieza. Los cortes fueron montados en baquelita y pasaron por un proceso de desbaste con papel abrasivo de tamaño de grano ASTM 240,320, 400, 600, 1000 y 2000 y finalmente se pulieron con paño y partículas abrasivas de diamante de 0.5 y 1.0 μm , hasta obtener un acabado superficial homogéneo siguiendo los parámetros de la norma ASTM E3-01 [100]. Luego se realizó el correspondiente ataque con reactivo Kroll's (100 ml H^2O + 6 ml HNO_3 + 3 ml HF), para revelar la microestructura de la aleación.

Para las piezas de prueba se maquinaron pines de geometría mostrada en la Figura 4.1. En la cara de contacto fue realizado un chaflán a 45°.

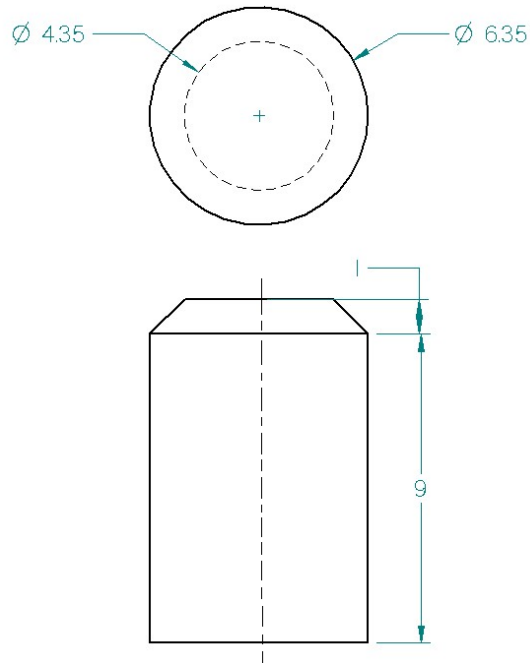


Figura 4.1 Plano Pin de Ti6Al4V

Microscopía Óptica.

Se utilizó un Microscopio Óptico Nikon Eclipse LV100, con cámara digital. El ataque se llevó a cabo con un reactivo Kroll's (100 ml H₂O + 6 ml HNO₃+ 3 ml HF) para revelar la microestructura.

Microscopía Electrónica de Barrido.

Esta técnica fue utilizada para adquirir una mayor resolución de la superficie en su corte transversal y longitudinal, con la posibilidad de realizar análisis químico de la muestra. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL 5910 LV con microsonda EDS para microanálisis químico puntual.

Ensayo de Dureza

La caracterización mecánica fue realizada a través de pruebas de microdureza, en este caso se utilizó un equipo marca SHIMADZU, en escala de Vickers con una carga de 100 g y tiempo de aplicación de 15 segundos. Se realizaron 5 barridos de dureza sobre la superficie de cada muestra.

La dureza Vickers se determinó a partir de la ecuación:

$$Hv. = 1.845 \frac{F}{d^2} \quad \text{Ec 4.1}$$

Donde

F = 100g

d = diámetro e la huella (μm).

Difracción de Rayos X.

El análisis se llevó a cabo en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD, la radiación usada fue del tipo $K\alpha$ del Cu ($L = 1.5418 \text{ \AA}$) operando a 45 KV y 40 mA. Para el análisis de fases fue usado un intervalo de ángulo de 0 a 90° y una velocidad de barrido según las características de espesor del material. El análisis de los difractogramas se realizó mediante el software X'Pert HighScore Plus dotado con la base de datos.

Rugosidad

La Rugosidad Superficial de las muestras fue medida en un equipo SurfTest SV-3000 (Mitutoyo instruments, Tokyo, Japan), en una longitud de muestreo de 10 mm.

Los resultados fueron presentados en términos de los siguientes parámetros: R_a , (desviación media aritmética del perfil de rugosidad), R_q (raíz cuadrada media de la rugosidad), R_{sk} (Asimetría del perfil de rugosidad), R_{ku} (kurtosis), R_p (Altura máxima de picos del perfil de rugosidad), R_v (Máxima profundidad de valles del perfil de rugosidad) y R_{sm} (Espaciamiento medio del perfil de rugosidad). Un total de 3 ensayos fueron hechos en cada probeta.

Composición Química.

La composición química fue desarrollada por análisis químico semicuantitativo, en un Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X, marca Thermo, modelo Optim X, del Laboratorio de materiales de la Universidad de Antioquia.

4.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

El Polietileno de ultra alto peso molecular es un polímero de la familia de los polietilenos, con cadena linear apolar y con ramificaciones. La figura 4.2 presenta su estructura química del grupo funcional que lo define:

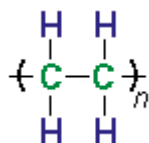


Figura 4.2. Estructura química del grupo funcional etileno.

El UHMWPE utilizado en esta investigación fue fabricado por Quadrant Engineering Plastics bajo la referencia comercial UHMW-PE TIVAR 1000, por el método de extrusión. Algunas de sus propiedades más relevantes se encuentran en la Tabla 4.2

Tabla 4-2. Propiedades del Polietileno de Ultra Alto peso molecular (UHMWPE)-TIVAR 1000. Según Ficha proveedor No 10523. –

Propiedad	Unidades	Método de prueba	Valor promedio
Mecánicas			
Gravedad específica, 73°F		ASTM D792	0.93
Esfuerzo Tensile, 73°F	psi	ASTM D638	5800
Módulo de elasticidad, 73°F	psi	ASTM D638	100000
Elongación, 73°F		ASTM D638	300
Esfuerzo de flexión, 73°F	psi	ASTM D790	3500
Módulo flexural de elasticidad, 73°F	psi	ASTM D790	110000
Esfuerzo cortante, 73°F	psi	ASTM D732	
Esfuerzo compresivo, 10% deformación, 73°F	psi	ASTM D695	3000
Módulo compresivo de elasticidad, 73°F.	psi	ASTM D695	80000
Dureza Rockwell, 73°F	-	ASTM D785	N/A
Dureza Shore D, 73°F	-	ASTM D2240	66
Impacto Izod, 73°F	Ft-lb./in.	ASTM D256 – Tipo A.	No rompe
Coefficiente de fricción dinámico	-	QTM 55007	.12
Abrasión por suspensión de arena	Acero 1018 =100	ASTMD4020	10
Térmicas			
Coefficiente de expansión térmica lineal (-40°F a 300°F)	In./in./°F	ASTM E-831 (TMA)	$2.0 * 10^{-4}$
Temperatura de calor de deflexión 264 psi	°F	ASTM D648	116
Tg- Transición vítrea (amorfo)	°F	ASTM D3418	N/A
Pico de punto de fusión	°F	ASTM D3418	275
Temperatura de servicio continuo en aire (Max.)(1)	°F	-	180
Conductividad térmica	BTU in./(hr.ft. ² °F)	-	2.84

Fuente: Quadrant – Engineering Plastic Products.

Preparación de muestras. Se realizaron 5 cortes de material de UHMWPE de tamaño 5 * 5 mm, de los cuales 3 se utilizaron para pruebas de caracterización y 2 se tomaron como probetas patrón. Para el caso de las pruebas de contacto se utilizaron discos de 100 mm de diámetro por 5 mm de espesor, suministrados ya con la geometría definida por el proveedor. La calidad superficial del disco fue definida en el tipo de fabricación y respondió a las características sugeridas en el proceso. (Con valores de rugosidad Ra menores a 0.5). La preparación de las muestras para el proceso se desarrollo bajo la norma ASTM 732-00 [101].

Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico nos permite identificar la variación de la masa en una muestra cuando es sometida progresivamente a calentamiento. La variación de la masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia.

Para el ensayo fue utilizado un equipo Marca NETZSCH Referencia STA 409CD, las condiciones de ensayo fueron las siguientes: Se mantuvo una condición isoterma durante 1 minuto a temperatura ambiente, pasado este tiempo se uso una rampa de 10°C/min hasta 700°C, se uso nitrógeno como gas.

Pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica es utilizada para la caracterización de Tg (temperatura de transición vítrea), Tm (Temperatura de fusión), Tc (temperatura de cristalización) y el calor de fusión de este tipo de polímeros. También puede ser usada para estudiar la cinética de las reacciones químicas.

Para el ensayo fue utilizada una rampa de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 900°C. El equipo utilizado fue un equipo Marca NETZSCH Referencia STA 409CD.

Ensayo de Dureza

La caracterización mecánica fue realizada a través de pruebas de dureza Shore, las cuales fueron realizadas en un equipo marca CEAST referencia 1114 bajo norma ASTM D2240[102] Se tomaron 5 mediciones por muestra.

Rugosidad

El equipo y las condiciones utilizadas para las muestras de Ti6Al4V, fueron las mismas que se aplicaron en las muestras de polímero.

4.1.3 Medio interfacial

Solución Ringer

La solución Ringer es una mezcla de sales que simulan la acción de los líquidos corporales que actúan dentro del organismo. La composición utilizada para obtener esta solución se observa en la Tabla 4.3.

Tabla 4-3 Composición de la solución Ringer. [103,104]

Compuesto	% en peso
Cloruro de sodio (NaCl)	8.4
Cloruro de potasio (KCl)	0.302
Cloruro de calcio dihidratado (CaCl ₂ .2H ₂ O)	0.298
NaHCO ₃	0.15*

*Regulador de pH.

La solución fue preparada para 1000 cm³ de agua destilada y desionizada.

Suero Bovino

Fue utilizado suero bovino debido a su semejanza con el líquido sinovial y por su amplia aceptación para estudios de biocompatibilidad y propiedades tribológicas de biomateriales. El suero bovino tiene una concentración de $0.030 \pm 0.005 \text{ g/cm}^3$.

El suero fue obtenido a partir de muestras de sangre de vacas *Holstein* adultas con 650 kg de peso vivo promedio, no gestantes y no lactantes, consumiendo una dieta de pastoreo con praderas de kikuyo no fertilizado (*pennisetum clandestinum*) y una dieta suplementaria de sal mineral al 6% de fósforo. La muestra se elaboró a partir de agua destilada y desionizada y se agregó azida de sodio en una concentración de 0.2% del peso total de solución, para evitar degradación biológica. El suero se mantuvo refrigerado hasta el momento de la prueba.

Para evaluar las propiedades del lubricante se realizaron los siguientes ensayos:

Viscosidad.

Las propiedades reológicas de los lubricantes utilizados en las pruebas Pin – Disco fueron medidas mediante un reómetro tipo cono- plato, 40 mm y 1° de ángulo, con control de cizalla de $0.1 - 1000 \text{ s}^{-1}$, en 120 segundos a temperatura 27°C , con una humedad del 46%. El equipo utilizado fue un *rheological instruments Bohlin C-VOR*, del Instituto de minerales de la Universidad Nacional -CIMEX(Ver Figura 4.3).



Figura 4.3 Reómetro. Laboratorio CIMEX. UNAL.

Determinación de pH.

Para la determinación del pH, se usó un pH-metro marca Metrolin – 867, del Instituto de minerales- CIMEX, de la Universidad Nacional.

Para este ensayo se tomaron muestras de 20 ml, donde fue colocado el dispositivo de lectura. Cada ensayo se repitió 3 veces por muestra.

Análisis de proteínas.

Se desarrolló un análisis de proteínas totales, este fue realizado por el Laboratorio Agrolab – Lab. Clínico veterinario, y su registro aparece en el Anexo 1.

4.2 Modificación superficial

4.2.1 Obtención de las películas de óxido por procesos electroquímicos.

El proceso electroquímico utilizado fue un proceso de anodizado, el cual es una alternativa de bajo costo que permite obtener sobre el titanio películas de óxido con espesores desde 100 nm hasta 3-5 μm , comparados a los que se obtienen de forma natural, que solo llegan a 5-10 nm.

Fueron desarrollados dos tipos de anodizados basados en el tipo de electrolito y la densidad de corriente, mediante técnica galvanostática. Los dos procesos fueron definidos por las siglas AN-G y AN.

- a. Anodizado tipo 1 (AN-G):** Los parámetros definidos para este tipo de anodizado fueron tomados a partir de los estudios de Narayanan et al [19] y Afshar y Vaezi [105] quienes utilizaron soluciones base fosfatos con densidad de corriente cercana a los $10\text{mA}/\text{cm}^2$. Las condiciones para este tipo de anodizado se muestra en la tabla 4.4

Tabla 4-4 Condiciones de ensayo- Anodizado tipo 1- (AN-G).

Tipo	Galvanostático
Electrolito	H_3PO_4 0.3 M
Temperatura	35°C
Ánodo	Ti6Al4V de 4.39 cm^2 . de área.
Cátodo	Acero inoxidable 316
Densidad de corriente	10 y 15 mA/cm^2
Tiempo	15,45 y 90 minutos
Distancia entre electrodos	45 mm

Diseño Factorial de experimentos- Anodizado (AN-G). Las variables de estudio fueron el tiempo y la densidad de corriente, con concentración del electrolito de 0.3 M (H_3PO_4), con 2 niveles para la densidad de corriente y 3 niveles para el tiempo, con dos repeticiones cada uno. La variable respuesta fue el espesor de película.

La Tabla 4.5 resume las condiciones de modificación superficial empleada.

Tabla 4-5. Condiciones del diseño de experimentos aplicado a Anodizado tipo 1(AN-G).

Muestra	Tiempo Anodizado- (min)	Densidad de Corriente(A/cm^2)
AN-G1	15	10
AN-G2	45	10
AN-G3	90	10

AN-G4	15	15
AN-G5	45	15
AN-G6	90	15
UNT-Ti64	Referencia: Aleación Ti6Al4V sin tratamiento	

b. Anodizado tipo 2 (AN): Para el segundo proceso se utilizó una mezcla de $H_3PO_4 + H_2SO_4 + NaF$ como electrolito el cual fue suministrado por el laboratorio de corrosión y protección de la Universidad de Antioquia. La utilización de esta condición se dio debido al tipo de morfología que formaba sobre la superficie de la aleación de titanio, lo que podría generar condiciones favorables en el proceso de lubricación del par tribológico (Ti6Al4V – UHMWPE).

Las condiciones para este tipo de anodizado se muestran en la tabla 4.6

Tabla 4-6 Condiciones de ensayo Anodizado tipo 2 (AN).

Tipo	Galvanostático
Electrolito	$H_3PO_4 + H_2SO_4 + NaF$
Temperatura	35°C
Ánodo	Ti6Al4V de 4.39 cm ² . de área.
Cátodo	Acero inoxidable 316
Densidad de corriente	35 mA/cm ²
Tiempo	600 s.
Distancia entre electrodos	20 mm

Preparación de muestras. Las probetas utilizadas para el proceso de anodizado (AN-G y AN), fueron secciones circulares de 14 mm de diámetro y 5 mm de espesor y pines de 6 mm de diámetro por 10 mm de longitud de Ti6Al4V-ELI.

Las probetas se distribuyeron en tres grupos y se prepararon mediante un proceso de desbaste con papel abrasivo de tamaño de grano ASTM 240,320, 400, 600, 1000 Y 2000 y finalmente se pulieron con paño y partículas abrasivas de diamante de 0.5 y 1.0 μm , hasta obtener un acabado superficial homogéneo siguiendo la norma ASTM E3-01. Se colocaron en un limpiador ultrasónico por espacio de 5 a 10 minutos para eliminar cualquier rastro de grasa. Se procedieron a pesar en una balanza analítica, con resolución de 0.01mg.

Se aplicó un proceso de decapado en solución de 20%vol HNO₃ y 3%vol HF por 60 segundos. Limpia la probeta se colocó en una celda electrolítica, y se utilizó acero inoxidable AISI 316 como cátodo, ambos fueron sumergidos en el electrolito definido. El proceso esquemático de anodizado es mostrado en la Figura 4.4.

Una vez terminado el proceso las probetas se sacaron y pesaron en una balanza analítica con resolución de 0.01mg y se almacenaron en un desecador para minimizar cualquier tipo de oxidación.

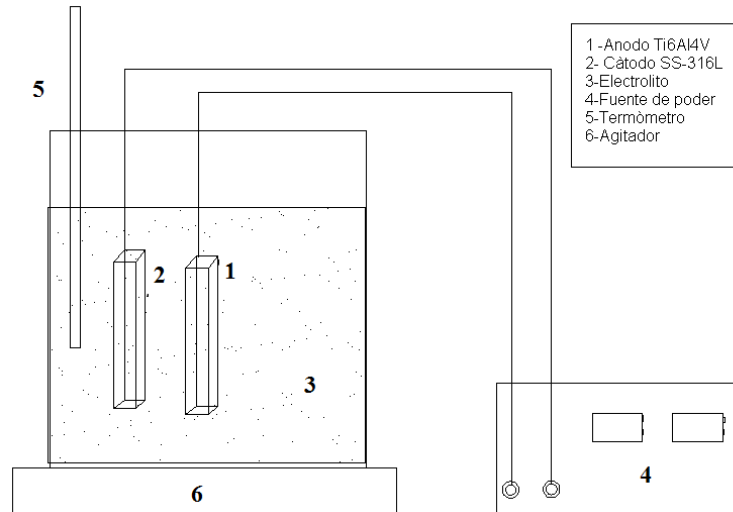


Figura 4.4. Diagrama esquemático del proceso de anodizado.

4.2.2 Tratamiento térmico de muestras anodizadas

Se aplicó un proceso de Oxidación térmica a muestras anodizadas tipo (AN), este tratamiento se desarrolló a diferentes temperaturas, buscando obtener películas de mayor espesor y mejores características mecánicas.

Equipo de Prueba

Para el desarrollo del tratamiento térmico fue utilizado un Horno tipo Cámara LK-312 con controlador de temperatura SE 40Li–y máxima temperatura de 1500°C, este sistema permitió controlar la velocidad de calentamiento y enfriamiento de las muestras. La oxidación térmica de las muestras anodizadas fue llevada a cabo en un rango de temperatura entre 450° y 850°C, valores obtenidos de a partir de un análisis termogravimétrico de los óxidos; el tiempo de proceso fue de 60 minutos con velocidad de calentamiento de 5°C/min, y tiempos de enfriamiento de 20 horas dentro del horno.



Figura 4.5. Vista Frontal del Horno LK-312

Debido a la alta rugosidad de las muestras oxidadas térmicamente, fue necesario aplicar un proceso de pulido, para las muestras tratadas a 850°C, muestra utilizada para las pruebas tribológicas. La Tabla 4.7 resume las condiciones de modificación superficial empleada.

Tabla 4-7 Condiciones de modificación superficial de las muestras de Ti6Al4V ELI, usadas en esta investigación.

Identificación de la Muestra	Condición
AN	Anodizado
AN- OT 450°C	Anodizado + Oxidación térmica a 450°C
AN- OT 550°C	Anodizado + Oxidación térmica a 550°C
AN- OT 650°C	Anodizado + Oxidación térmica a 650°C
AN- OT 750°C	Anodizado + Oxidación térmica a 750°C
AN- OT 850°C	Anodizado + Oxidación térmica a 850°C
AN- OT -P 850°C	Anodizado + Oxidación térmica a 850°C + Pulido.
UNT-Ti64	Referencia: Aleación Ti6Al4V sin tratamiento

4.2.3 Caracterización de películas de óxido.

Para observar el espesor de la capa, se realizaron cortes de la sección transversal, protegiendo la capa de óxido con placas de acero muy delgada y soportada con un gancho metálico durante el montaje. Se realizó un proceso de desbaste con papel abrasivo de tamaño de grano ASTM 240,320, 400,600, y 1000 y finalmente se pulieron con suspensión de pasta de diamante de 0.5 y 0.3 μm de tamaño de partícula.

Para evaluar la morfología y espesor de las películas, fue utilizada Microscopia electrónica de barrido, en un equipo marca JEOL 5910 LV con microsonda EDSX para microanálisis químico puntual. Mediante técnicas de análisis de imágenes se tomaron los valores de espesor correspondientes.

La identificación de las fases cristalinas se llevó a cabo en un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD, la radiación usada fue del tipo $K\alpha$ del Cu ($L = 1.5418 \text{ \AA}$) operando a 45 KV y 40 mA. El intervalo de ángulo para análisis de fases fue utilizado en el intervalo de 20 a 90° y una velocidad de barrido según las características de espesor del material. El análisis de los difractogramas se realizó mediante el software X'Pert HighScore Plus dotado con la base de datos.

La caracterización mecánica fue realizada a través de pruebas de microdureza, en este caso se utilizó un equipo marca SHIMADZU, utilizando la escala de Vickers con una carga de 50

gr y tiempo de aplicación de 15 segundos. Además se realizaron Pruebas de Nanoindentación en un equipo marca IBIS Authority, para determinar dureza de las películas y Módulo Elástico, se trabajo con una profundidad de indentación y carga máxima de 20nm y 3mN respectivamente un barrido de 10 mediciones en modo de lazo cerrado(close loop) para garantizar la carga pedida.

Por otra parte se realizaron pruebas de rugosidad, las cuales fueron desarrolladas en un equipo SurfTest SV-3000 (Mitutoyo instruments, Tokyo, Japan), en una longitud de muestreo de 10 mm, bajo las mismas condiciones que las desarrolladas para muestras de Ti6Al4V sin tratamiento.

Para conocer las características de mojabilidad, fue medido el ángulo de contacto de la superficie modificada, en el cual fue utilizado el método de la gota (gota de solución ringer), usando un equipo Contact angle system OCA; la imagen de la gota fue captada mediante un sistema de video y analizador de imagen acoplado al equipo, calculando el ángulo de contacto desde la forma de la gota. El ángulo de contacto final, fue obtenido a partir del promedio del ángulo de la derecha y la izquierda de la gota y las curvas obtenidas en función del tiempo de formación de la gota. Estos ensayos fueron realizados en el laboratorio de materiales de la Universidad Pontificia Bolivariana.

4.3 Ensayos tribológicos – Pruebas Pin Disco

Equipo de Prueba

Para el desarrollo de las pruebas tribológicas de contacto entre el Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) y la aleación de titanio modificada y no modificada, fue utilizado un tribómetro tipo pin-disco, fabricado bajo la Norma ASTM -G99[106], del Laboratorio de Tribología de la Universidad Nacional de Colombia. La máquina pin-disco tiene un rango de carga entre 1 y 50 N, con una celda de carga que envía la señal a un computador y registra la Fuerza tangencial ejercida. En la Figura 4.6 se muestran los principales componentes de la máquina.

En el desarrollo de las pruebas fueron tenidas en cuenta algunas consideraciones como:

- Asegurar la perpendicularidad del pin con respecto al disco.
- Garantizar el contacto completo del pin con el disco
- Asegurar que la lubricación fuera total y uniforme.
- Iniciar el ensayo con las superficies en contacto.

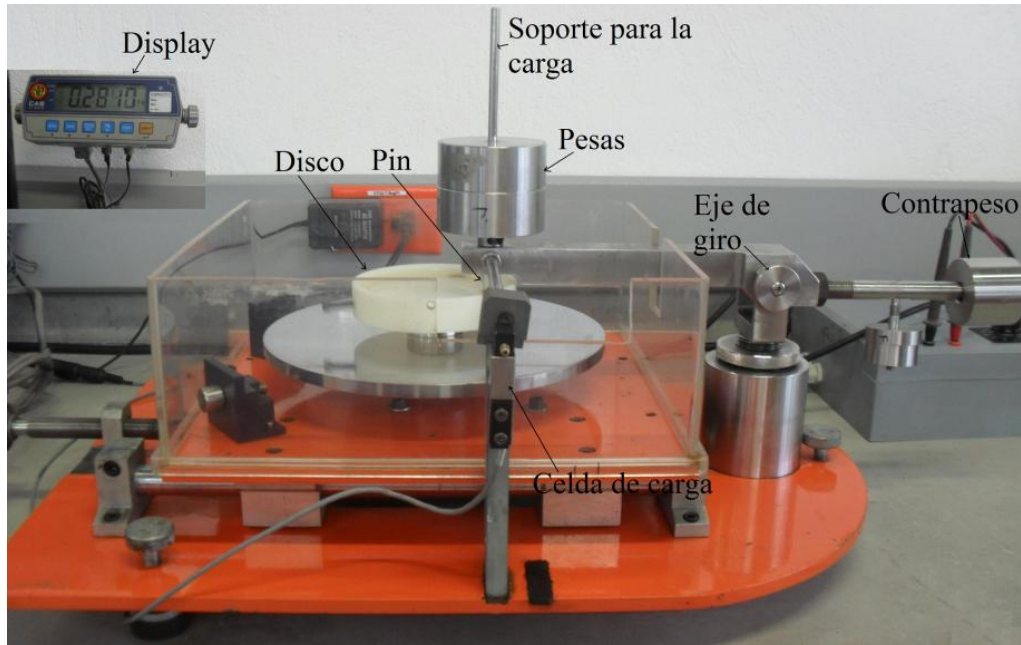


Figura 4.6 Componentes principales del Equipo de desgaste Pin- Disco.

Preparación de las muestras. Para cada ensayo, las muestras de Ti6Al4V y UHMWPE, fueron limpiadas en baño ultrasónico con alcohol etílico durante 5 minutos, luego fueron secados y pesados en balanza analítica con poder de resolución de 0.1 mg.

Montaje. El pin de Ti6Al4V es colocado en el porta-pin como se muestra en la Figura 4-7, el disco de UHMWPE es colocado en un porta-disco con una pared de 20 mm de altura que permite la colocación del lubricante, sin peligro que se riegue dentro de la máquina. (Figura 4-8a).



Figura 4-7 Portapin y muestra de Ti6Al4V modificado.

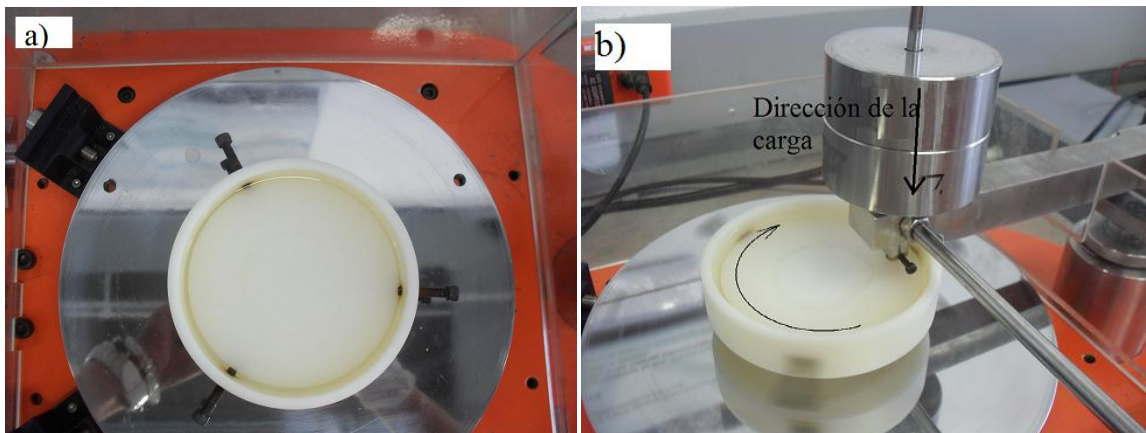


Figura 4.8 a) Vista de planta del disco y portadisco, b) Ajuste disco y pin.

Fijados el pin y el disco se inicia el proceso de aplicación de la carga normal en el pin, mientras el disco gira en dirección a las manecillas del reloj. (Fig. 4.8b)

Coefficiente de fricción y tasa de desgaste.

El coeficiente de fricción fue obtenido a partir de la relación de la Fuerza tangencial y la fuerza normal aplicada ecuación (4-2). Mediante una celda de carga que conecta a un computador se registran los datos obtenidos.

$$\mu = \frac{F_t}{N} \quad \text{Ec 4-2}$$

Los valores obtenidos se determinan a partir del tiempo de recorrido.

La tasa de desgaste fue obtenida por pérdida de peso, bajo la Ec. 2, tomada de la Norma ASTM G- 99.

$$\text{Pérdida de volumen del pin} = \left(\pi \frac{h}{6} \right) \left[\frac{3d^2}{4} + h^2 \right] \quad \text{Ec 4-3}$$

Donde:

$$h = r - \left[r^2 - \frac{d^2}{4} \right]^{1/2} \quad \text{Ec 4.4}$$

d=diámetro de la huella de desgaste

r=radio final del pin

$$\text{Pérdida de volumen del disco} = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad \text{)Ec 4-5}$$

Donde:

R=Radio de la huella desgastada

d=ancho de la huella desgastada

La ecuación (4-3) y (4-5) se aplican para el caso en que la pérdida de masa en el pin es despreciable.

Condiciones de ensayo:

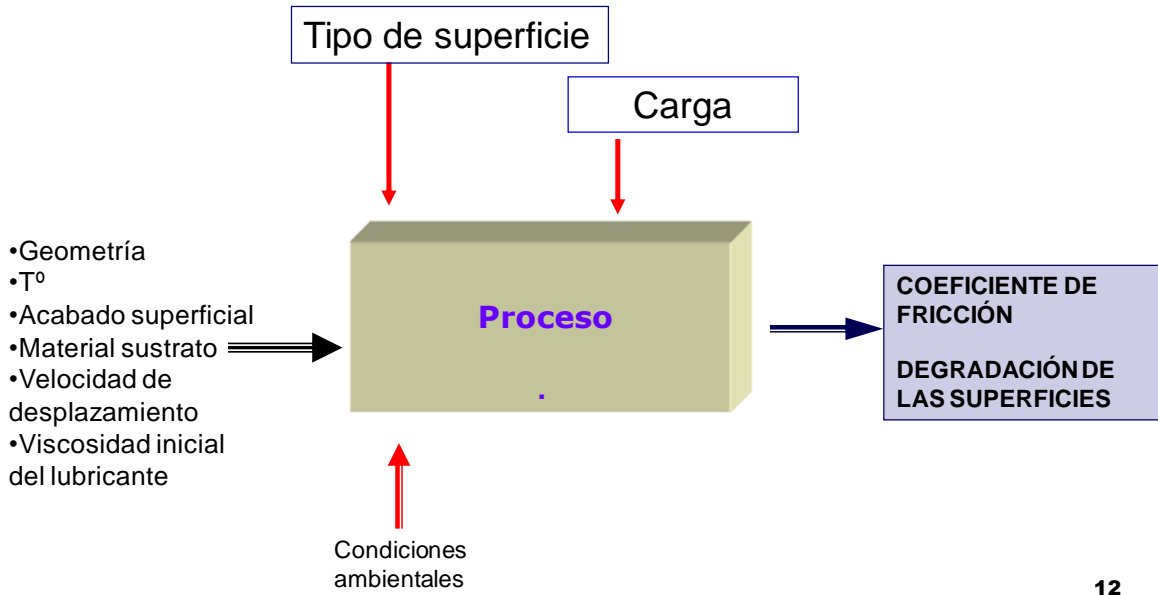
Las condiciones de ensayo para los dos tipos de anodizado se observan en la tabla 4.8, para el caso del anodizado tipo 1 se desarrolló a carga fija, mientras el tipo 2 fue con variación de carga.

Tabla 4-8 Condiciones de ensayo prueba Pin – Disco en muestras anodizadas AN y AN-G.

Item	Anodizado tipo 1 (AN-G)	Anodizado tipo 2 (AN)
Par tribológico	Ti6Al4V – UHMWPE	Ti6Al4V – UHMWPE
Pin	Ti6Al4V Anodizado (AN-G)	Ti6Al4V Anodizado (AN)
Disco	UHMWPE	UHMWPE
Equipo	Máquina Pin - Disco	Máquina Pin - Disco
Carga	21.5N	5,20,35 y 50 N
Tiempo	60 min	60 min
Velocidad de deslizamiento	0,3 m/s	0,3 m/s
Lubricante	Solución Ringer con pH =7.0	Solución Ringer con pH =7.0 y Suero Bovino pH =7.0
Distancia total de desplazamiento	1500 m	1500 m

La máquina trabajó con una velocidad de deslizamiento de 0.3 m/s, velocidad típica de deslizamiento existente en prótesis humanas de cadera.

Para las pruebas Pin-Disco fue aplicado un Diseño Factorial de experimentos, donde la variable de estudio fue la carga con 4 niveles y el tipo de superficie con 2 niveles, en un diseño con 3 repeticiones. Figura 4-9. La variable respuesta es el coeficiente de fricción y la condición superficial de las muestras. Las variables fijas son: el espesor de la película, la temperatura del ensayo, la velocidad de desplazamiento, la geometría de las probetas y el tiempo del ensayo; y la variable no controlable son las condiciones ambientales.



12

Figura 4.9 Diseño de experimentos para ensayo tribológico.

Mecánica de contacto.

Para determinar el Índice de plasticidad, se utilizó el modelo de Archard y Onions (1973) (Ec.4.6) [45], quienes basados en los principios de Greenwood y Williamson, encontraron un índice de plasticidad basados en parámetros de las irregularidades de la superficie, teniendo en cuenta que las alturas de los picos no siguen una distribución gaussiana, que el radio de los picos no es constante y que tiene una distribución que es independiente de la altura; este modelo se ajusta más a las condiciones de estudio de esta investigación. Según estos autores si el índice dado es menor a 0.25 se dice que es un contacto elástico, mientras que si es mayor a 0.45 es un contacto plástico.

A partir de la Ecuación 4-6 y los datos de la tabla 4.9 se obtuvo el Índice de plasticidad para las muestras modificadas y no modificadas en contacto con UHMWPE.

$$\psi = \frac{E^*}{H} \left(\frac{\sigma}{\beta^*} \right), \quad \text{Ec 4-6}$$

Donde:

E: Módulo de Elasticidad de Young reducido

H: Dureza del material más blanco

σ : (Parámetro de rugosidad RMS-)

β^* : distancia de correlación (Parámetro de rugosidad)

ν_l : Relación de Poisson.

Tabla 4-9 Parámetros utilizados para cálculo de Índice de plasticidad y condiciones de contacto.

Parámetros	Ti6Al4V (UNT-Ti64)	Ti6Al4V-Modificado (AN-OT-P850°C)	Unidades
H (Dureza -UHMWPE)	1.2E7	1.2E7	Pa
E ₁ (Ti6Al4V)	1.1E11	2.8E11	Pa
E ₂ (UHMWPE)	5.88E8	5.88E8	Pa
ν ₁ (Ti6Al4V)	0.34	0.28	
ν ₂ (UHMWPE)	0.46	0.46	
E* (Módulo de Young reducido)	7.41E8	7.43E8	
β* (distancia de correlación)	6.0E-6	6.8E-6	m
σ (RMS- Parámetro de rugosidad)	2.18E-6	2.88E-6	m
ψ (<i>Índice de plasticidad</i>)	2.08	1.66	

En este caso el valor de E* fue obtenido a partir de la ecuación 4.7.

$$E^* = \frac{E_1 E_2}{E_2(1-\nu_1^2) + E_1(1-\nu_2^2)} \quad \text{Ec. 4-7}$$

La tabla 4.10 muestra las características de contacto para carga de 5,20,35 y 50N, para muestras modificadas y no modificadas. La presión media de trabajo está entre 6 y 12 MPa para las cargas correspondientes, con valores muy similares para ambos casos.

Tabla 4-10 Valores de a, P_m, P_{md}, δ, τ y Z_m de muestras UNT-Ti64 y AN-OT-P850°C en contacto con UHMWPE.

Item	Sigla	Ti6Al4V (UNT- Ti64)				Ti6Al4V (AN-OT-P850°C)			
		5N	20N	35N	50N	5N	20N	35N	50N
Radio de contacto (m)	a	5.1e-4	8.1e-4	9.8e-4	1.1e-3	5.4e-4	8.1e-4	9.8e-4	1.1e-3
Presión máxima (MPa)	P _m	9.0	14.2	17.2	19.4	9.0	14.3	17.2	19.4
Presión media (MPa)	P _{md}	6.0	9.5	11.4	12.9	6.0	9.5	11.5	12.9
Deflexión máxima	δ-máx	2.6e-7	6.7e-7	9.7e-7	1.2e-6	2.6e-7	6.7e-7	9.7e-7	1.2e-6
Esfuerzo cortante máximo(MPa)	τ - máx	3.0	4.76	5.74	6.46	3.0	4.77	5.75	6.47
Profundidad máxima (m)	Z _m	3.0e-4	5.0e-4	6.0e-4	7.0e-4	3.0e-4	5.0e-4	6.0e-4	7.0e-4

4.4 Pruebas de esclerometría lineal

Los ensayos de esclerometría fueron realizados de acuerdo a la Norma ASTM C1624[107], en un equipo marca CETR-UMT Multi-Specimen Test System. El equipo tiene un indentador cónico de punta de diamante tipo Rockwell; con ángulo de 120° y radio de punta de $200\ \mu\text{m}$. En todos los ensayos fue aplicada una precarga de 1N durante 10 segundos. A continuación el desplazamiento del indentador fue hecho con carga que incrementa linealmente con el tiempo, desde 1N- 10N y desde 1N – 50N, con velocidad de desplazamiento de 0.083mm/s y tiempo de ensayo de 60 segundos, obteniéndose una huella de 5 mm de longitud. En cada muestra fueron realizadas dos mediciones, para un total de 8 pruebas de rayado. Durante las pruebas se registraron como una función del tiempo, la fuerza normal, la fuerza tangencial, coeficiente de fricción y emisión acústica. El criterio utilizado para determinar la ocurrencia de falla fue el análisis visual de la huella producida. Se registro como Falla N° 1 el primer “daño reconocible” en la película de óxido y como Falla N° 2 aquella donde el desprendimiento de la película ocurre en dos partes diferentes de la huella. Utilizando un microscopio óptico unido a un software de adquisición de imágenes, se midió la distancia en milímetros desde el inicio de la huella hasta el lugar donde ocurren las fallas y con esos valores se determinó en la figura los valores correspondientes a la fuerza normal en newtons para cada falla. Ese procedimiento fue usado en todos los ensayos realizados.

4.5 Angulo de Contacto

El ángulo de contacto fue obtenido usando el método de la gota, mediante el equipo Contact angle system OCA; la imagen de la gota fue captada mediante un sistema de video y analizador de imagen acoplado al equipo, calculando el ángulo de contacto desde la forma de la gota. El ángulo de contacto final, fue obtenido a partir del promedio del ángulo de la derecha y la izquierda de la gota y las curvas obtenidas en función del tiempo de formación de la gota. Estos ensayos fueron realizados en la Universidad Pontificia Bolivariana, en su laboratorio de materiales.

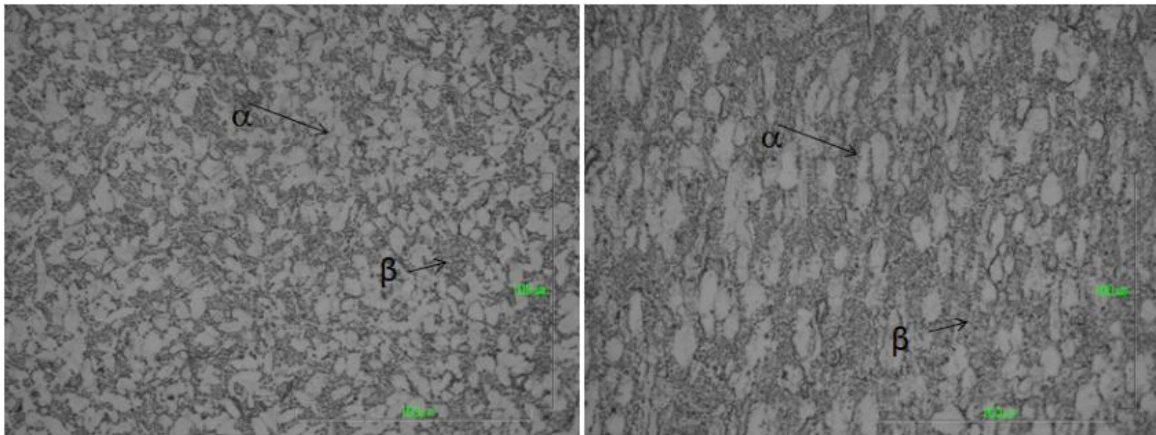
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Esta sección inicia con una caracterización de los materiales de partida como son el Ti6Al4V-ELI y el Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE). Por otra parte se muestran los resultados obtenidos a partir de la modificación superficial de la aleación de titanio mediante anodizado y tratamiento térmico. A seguir se analiza el comportamiento de las películas de óxido obtenidas como resultado de la modificación superficial, en contacto lubricado con el polímero bajo diferentes condiciones de carga y su relación con el coeficiente de fricción obtenido. Finalmente se hace una discusión sobre el régimen de lubricación que se establece en el contacto y sobre las principales variables que lo afectan.

5.1 Caracterización de los materiales base.

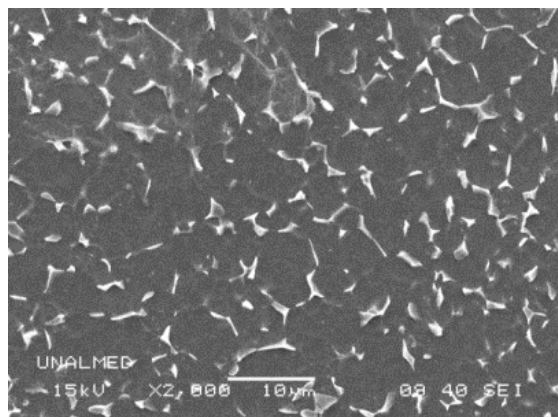
5.1.1 Aleación - Ti6Al4V-ELI

La estructura obtenida en la aleación de titanio Ti6Al4V-ELI base se presenta en la Figura 5.1. Se observa una estructura tipo $\alpha + \beta$, siendo en las imágenes de microscopio óptico las zonas claras la fase α y las zonas oscuras la fase β dispersas en la matriz de α (Figuras 5.1 a y b). Por otro lado, en la figura 5.1c obtenida con microscopio electrónico de barrido, la fase β aparece más brillante y la fase α más oscura. En términos generales, los granos de α observados son de tipo equiaxial.



a)

b)



c)

Figura 5.1 Micrografías de la aleación Ti6Al4V-ELI base, a) Vista transversal b) Vista longitudinal. Microscopio óptico 50X. c) Vista transversal. MEB 2000X.

La Tabla 5.1 muestra el resultado del análisis químico del material obtenido por espectrometría de fluorescencia de rayos X.

Tabla 5.1 Análisis químico de la aleación base Ti6Al4V-ELI obtenido por espectrometría de fluorescencia de rayos X. Valores en % en peso.

Elemento	Titanio(Ti)	Aluminio(Al)	Vanadio(V)	Hierro(Fe)	Silicio(Si)	Niquel(Ni)
% p/p	87.940	7.550	4.080	0.124	0.089	0.0853
Elemento	Zinc(Zn)	Estaño(Sn)	Molibdeno(Mo)	Calcio(Ca)	Zirconio(Zr)	
% p/p	0.0506	0.0402	0.0326	0.0068	0.0053	

En el difractograma de rayos X de la figura 5.2 se observan las fases cristalinas α y β de la aleación. La fase α se encuentra a ángulos de 35.4° , 38.4° , 40.3° , 53.2° , 63.4° , 76.8° , 77.9° y 82.5° , mientras que la fase β se encontró a 70.9° . La mayor intensidad de difracción de la fase α se encontró a 38.4° y corresponde al plano (002).

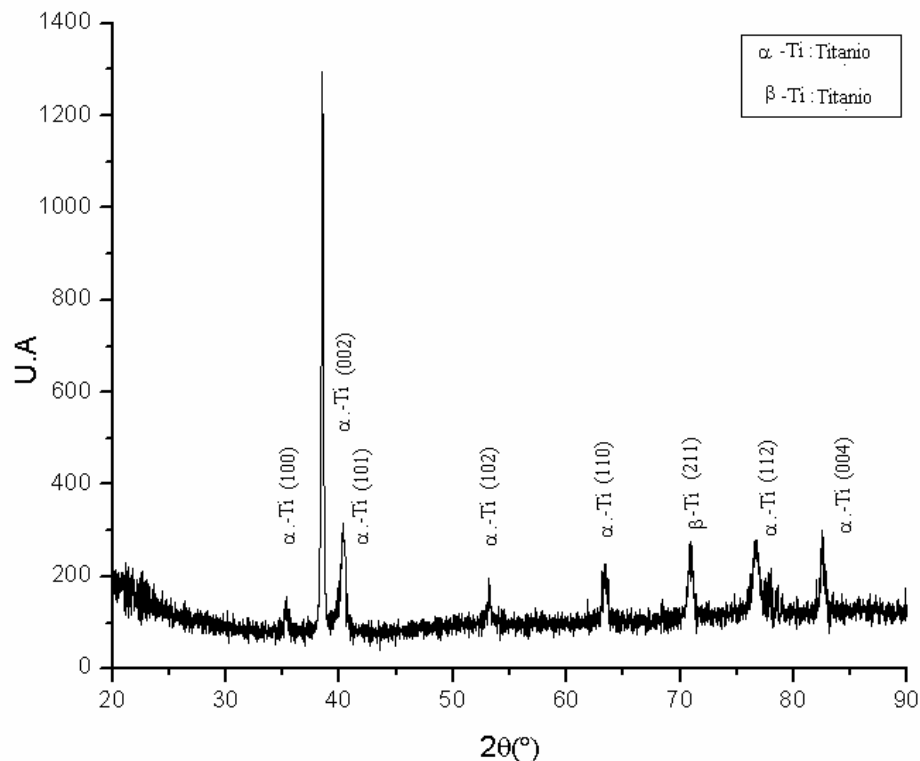


Figura 5.2 Difractograma de rayos X de la aleación Ti6Al4V-ELI base.

La tabla 5.2 muestra los resultados de las mediciones de rugosidad efectuadas en el material base, los cuales indican una superficie de baja rugosidad con valores de Ra de 0.02 μm , que presenta además valores negativos de asimetría (Rsk) y valores altos de Máxima profundidad de valles del perfil de rugosidad (Rv), condición que puede favorecer la lubricación pues se asocia a una menor presencia de picos agudos y una mayor posibilidad de retención de lubricante en la superficie dada la profundidad de los valles.

Respecto a los valores de kurtosis (Rku), éstos se encontraron alrededor de 3, es decir que la distribución de picos guarda una tendencia gaussiana que indica una superficie sin una textura definida en términos de la amplitud de las irregularidades.

Tabla 5.2 Valores de rugosidad de la muestra de Ti6Al4V-ELI, material base.

Código	Ra (μm)	Rq (μm)	Rsk	Rku	Rp (μm)	Rv (μm)	Rsm (mm)
UNT-Ti64	0.024 \pm 0.004	0.030 \pm 0.006	-0.175 \pm 0.16	3.106 \pm 0.20	0.071 \pm 0.01	0.085 \pm 0.01	0.037 \pm 0.002

En lo que se refiere a propiedades mecánicas, la aleación Ti6Al4V-ELI utilizada presentó una dureza de 336 \pm 30.9 HV con carga de 100 gr y 15 segundos.

5.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

Los análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido se presentan en las figuras 5.3 y 5.4. La figura 5.3 muestra que la totalidad de los componentes se han desligado a una temperatura de 500°C, luego de la cual hay una pérdida de masa total sin que se presente parcialidad en la eliminación de grupos funcionales, lo cual revela una gran homogeneidad del material.

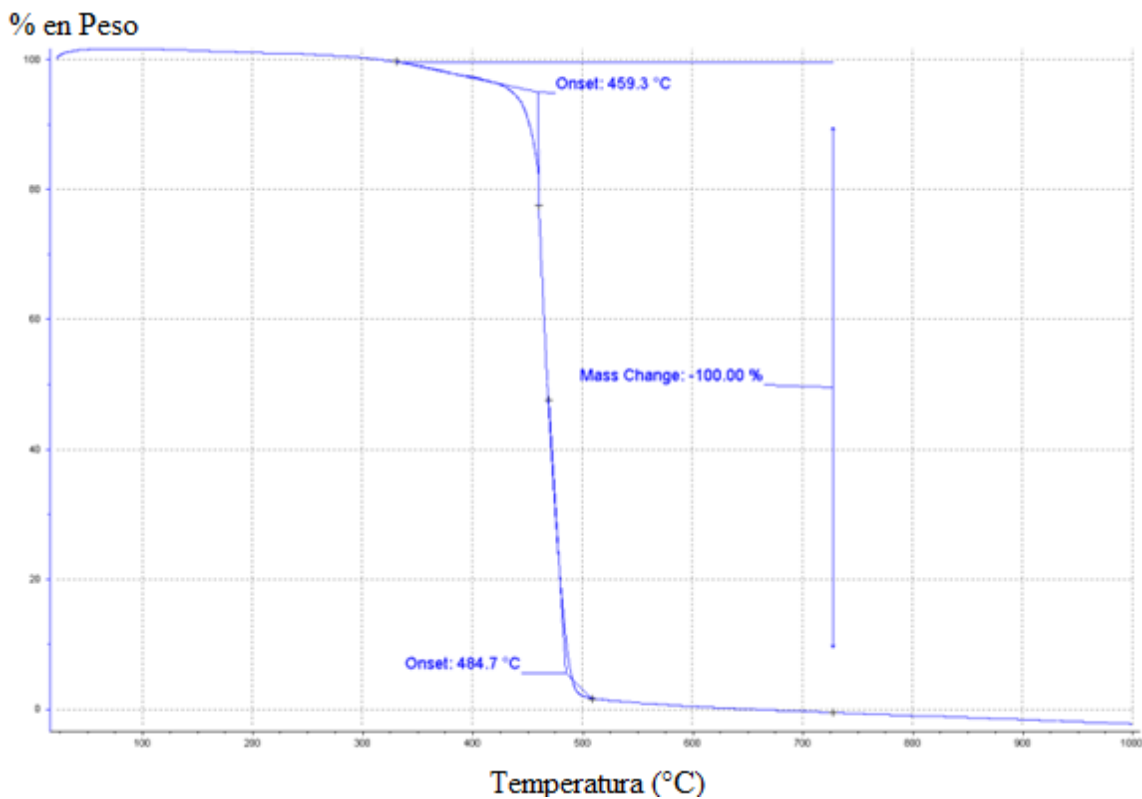


Figura 5.3 Curva TGA para la muestra de polímero UHMWPE

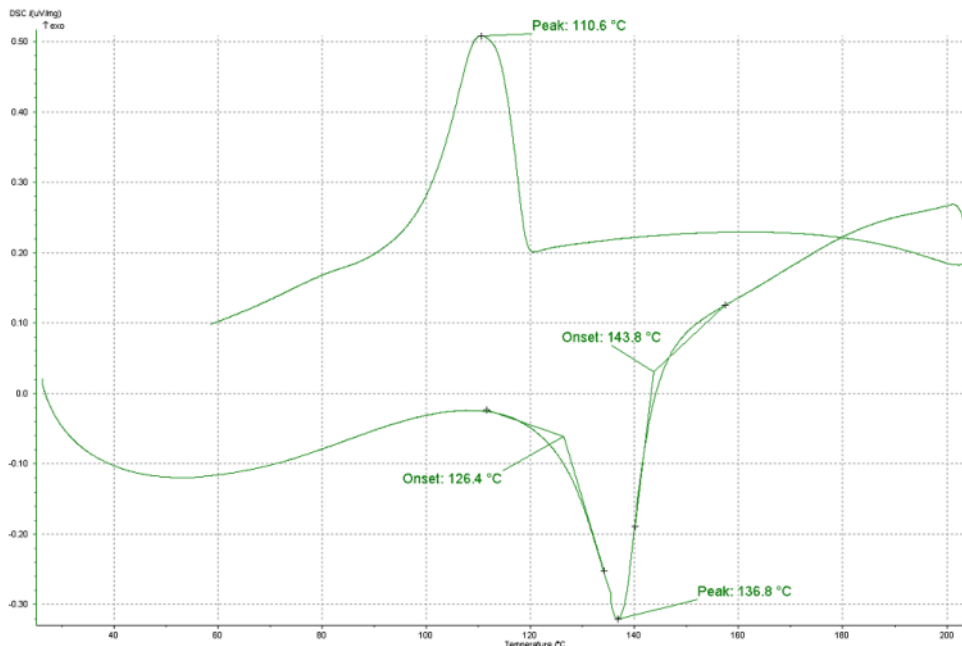


Figura 5.4 Curva DSC para la muestra de polímero UHMWPE.

La Figura 5.4 muestra la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se observa un pico endotérmico que refleja la temperatura de fusión máxima del material (T_m) correspondiente a 136.8°C y que corresponde al punto en que toda la región cristalina se ha fundido; la temperatura de cristalización no se determinó pues el ensayo inició alrededor de los 10°C .

El UHMWPE presentó una dureza de 64 ± 0.2 shore, la cual es un promedio de 5 mediciones hechas sobre la superficie.

Los valores de rugosidad del UHMWPE se presentan en la tabla 5.3. Se observan valores elevados de R_a (entre 0.1 y $0.7 \mu\text{m}$) comparados con los obtenidos en la muestra de Ti6Al4V-ELI; los valores de asimetría R_{sk} son en general negativos, mostrando características similares a las de la superficie metálica, mientras que los valores de kurtosis son mayores a 3, lo que demuestra que la distribución de picos no guarda una tendencia gaussiana; este comportamiento es generado por el proceso de pulido o maquinado que se aplica sobre la superficie, y crea asimetrías negativas ($R_{sk} < 0$) favoreciendo los procesos tribológicos debido a que las superficies se desgastan en una forma sesgada y como los picos están desgastados o deformados, los valles se mantienen sin cambios [108].

Tabla 5.3 Valores de rugosidad promedio de la muestra de polímero UHMWPE.

Código	R_a (μm)	R_q (μm)	R_{sk}	R_{ku}	R_p (μm)	R_v (μm)	R_{sm} (mm)
UHMWPE	0.401 ± 0.27	0.518 ± 0.35	-0.008 ± 0.35	3.689 ± 0.63	1.510 ± 1.09	1.381 ± 0.82	0.151 ± 0.026

5.1.3 Medio interfacial

La viscosidad obtenida en la solución Ringer fue de 0.003 Pa.s, a una tasa de cizalla de 0.550 1/s, entre valores de corte de 0.1 y 1000 en un tiempo de 120 segundos, mientras que para suero bovino fue de 0.0042 Pa.s en una tasa de corte de 0.549 1/s, Figura 5.5. En todas las condiciones ensayadas la solución Ringer presentó menor viscosidad que el Suero Bovino en sus dos concentraciones (50 y 100%).

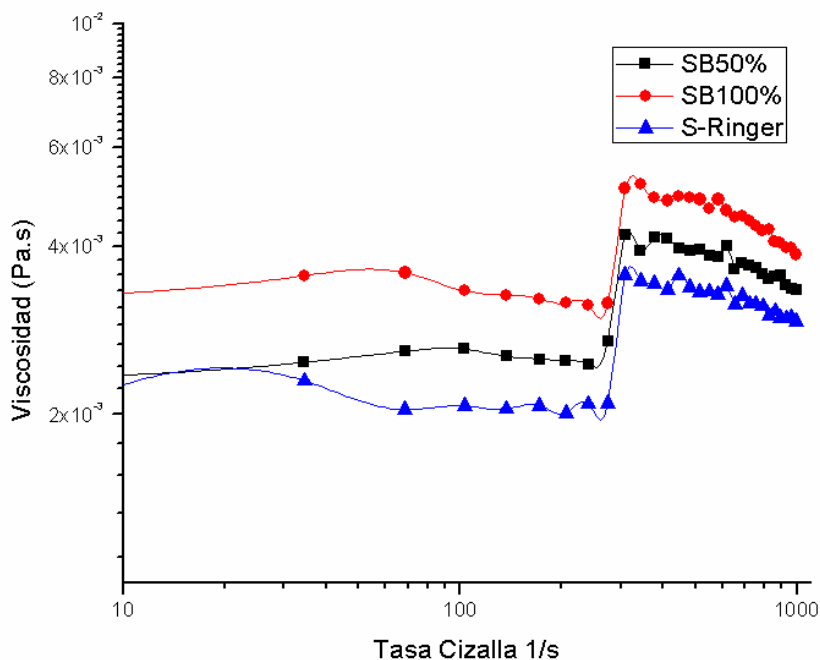


Figura 5.5 Curva Viscosidad vs Tasa de cizalla, para Solución Ringer y Suero Bovino en concentración del 50% y 100%..

El pH a 25°C de la solución Ringer fue de 7.60 ± 0.1 a 25°C y el del Suero Bovino fue de 7.2 ± 0.1 . En el caso de Suero Bovino se realizó análisis de proteínas y se obtuvo un valor 0.6 mg/ml, valor que coincide con el reportado por algunos autores [96,109] que han utilizado este medio como lubricante en pruebas tribológicas.

5.2 Películas de óxido obtenidas por proceso de anodizado tipo 1.

5.2.1 Proceso de obtención

La figura 5.6 muestra las curvas de potencial como función del tiempo de anodizado en solución de H_3PO_4 , 0.3M, para 15,45 y 90 minutos con corrientes de 10 y 15 mA/cm².

Se presenta una primera etapa de crecimiento máximo en la curva de potencial para las muestras a 10 mA/cm^2 , corresponde a 270 V. Por otra parte, cuando se aplicó la densidad de corriente de 15 mA/cm^2 se observó una fluctuación en el potencial y el máximo pico estuvo cerca de los 240 V. En una segunda etapa, después de alcanzar el máximo potencial, todas las muestras exhibieron rompimiento dieléctrico como consecuencia de la cantidad masiva de electrones que son inyectados en la intercara electrolito/óxido, lo cual afecta el espesor de capa límite de la película de óxido [105]. Finalmente en una tercera etapa se sucede un proceso de estabilización del potencial, alrededor de los 190V, con presencia de algunos picos característicos de una diferencia de resistividad eléctrica de la película de óxido.

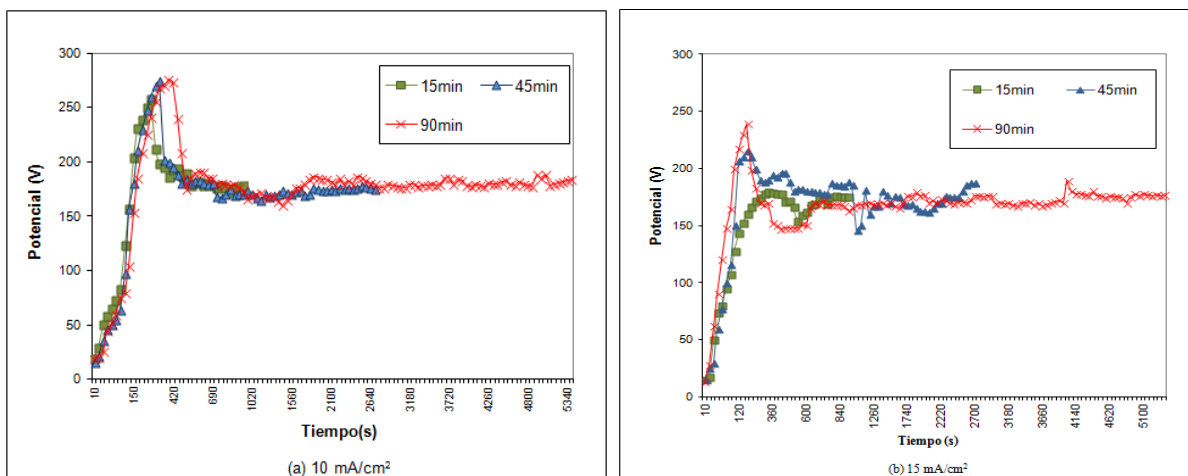
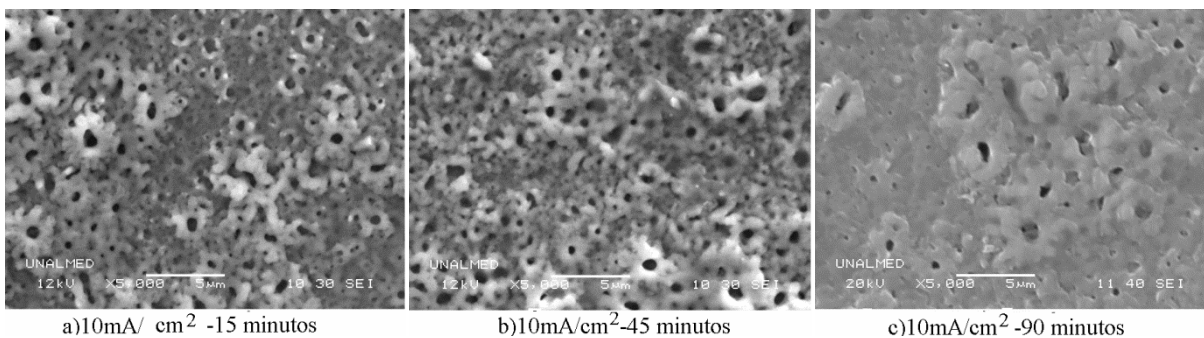


Figura 5.6 Curvas de potencial vs Tiempo para muestras anodizadas. a) 10 mA/cm^2 , y b) 15 mA/cm^2 .

5.2.2 Caracterización microestructural

La figura 5.7 muestra el aspecto de la superficie obtenida por anodizado tipo 1 (AN-G). Las figuras 5.7a, 5.7b y 5.7c corresponden a la parte superior de las muestras anodizadas a 10 mA/cm^2 para 15, 45 y 90 minutos y las figuras 5d, 5e y 5f ilustra las muestras correspondientes a 15 mA/cm^2 .



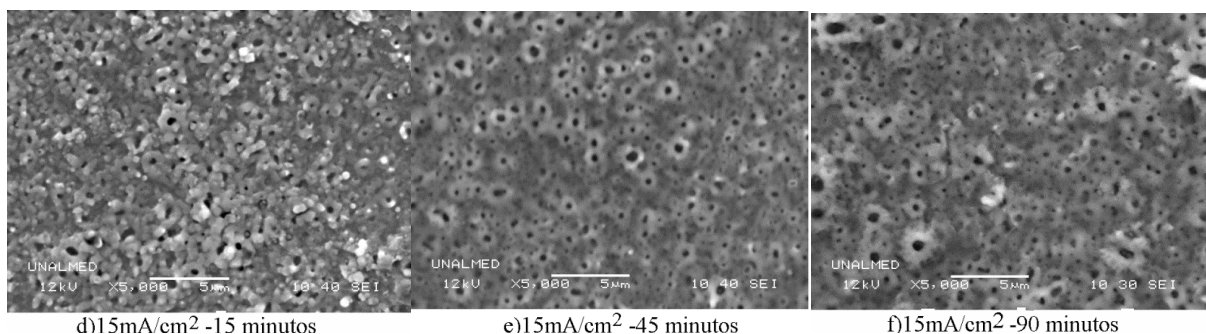


Figura 5.7. Vista superior de las muestras anodizadas bajo condición de 10 mA/cm² y 15 mA/cm², para tiempos de 15, 45 y 90 minutos.

Las muestras presentaron una morfología rugosa con un patrón tipo “florecido”. Las capas obtenidas con baja densidad de corriente tienen porosidad heterogénea con tamaño de poro variando entre 0.4 y 0.8 µm. Por otra parte, el incremento en la densidad de corriente incrementa la porosidad de las muestras, con tamaños de poro más pequeño; la Tabla 5.4 muestra los tamaños de poro de las muestras a las densidades de 10 y 15 mA/cm². La características de los poros depende fuertemente de la naturaleza de descarga en el momento de la oxidación, además del efecto de rompimiento dieléctrico y termolisis de los precipitados de AlPO₄ formados en el electrolito.

Tabla 5.4. Tamaño de poro de las películas de óxido anódico AN-G.

Muestra	Tiempo Anodizado (min)	Densidad de Corriente(A/cm ²)	Tamaño de poro (µm)
AN-G1	15	10	0.744 ±0.25
AN-G2	45	10	0.550 ±0.23
AN-G3	90	10	0.430 ±0.33
AN-G4	15	15	0.480 ±0.13
AN-G5	45	15	0.490 ±0.13
AN-G6	90	15	0.370 ±0.13
UNT-Ti64	Sin Tratamiento		N/A

El crecimiento uniforme de la película de óxido fue observado en muestras anodizadas para 15 y 45 minutos, mientras que muestras tratadas a 90 minutos son estructuras más heterogéneas, como consecuencia del rompimiento dieléctrico y del proceso de formación/disolución de la película de óxido.

Durante el anodizado fueron incorporados en la película de óxido iones de fósforo, los cuales generan la formación de depósitos enriquecidos en este elemento como se muestra en la composición química por EDXS (Ver Tabla 5.5). La concentración de P medida llegó hasta 7.8 % at., con tendencia a aumentar con el tiempo de anodizado. La formación de tales depósitos sobre la superficie ha sido reportado que causa inhibición de la disolución del óxido y promueve la formación de fosfatos de calcio, los cuales incrementan la biocompatibilidad de las muestras [8].

De acuerdo a Afshar et al, las películas formadas en soluciones base fosfato desarrollan películas amorfas y de baja porosidad [105], este efecto también fue evidenciado por Narayanan et al, quienes analizaron que el incremento de fósforo es el responsable de este tipo de morfología, mientras que películas con baja concentración de P, puede presentar estructuras cristalinas en su superficie, además debido a la acción de formación/ disolución del óxido por acción del electrolito utilizado es posible la generación de películas de mayor espesor [10,19,37,110].

Tabla 5.5. Composición química de las superficies anodizadas AN-G (EDXS).

Muestra	Composición de la película de óxido (% atómico)					
	O	Ti	Al	P	V	O/Ti
AN-G1	68.17	21.11	2.70	7.16	0.84	3.25
AN-G2	68.30	20.61	2.29	7.85	0.93	3.38
AN-G3	68.23	20.89	1.97	7.21	1.69	3.27
AN-G4	59.80	28.44	3.11	7.35	1.29	2.18
AN-G5	63.71	24.79	3.22	7.20	1.06	2.66
AN-G6	68.16	20.38	2.63	7.82	0.87	3.38
UNT-Ti64	N/A	87.73	9.52	N/A	2.76	N/A

La figura 5.8 muestra el difractograma de Rayos X de superficies anodizadas tipo 1 AN-G; los recubrimientos obtenidos a 10 mA/cm² y 15 mA/cm², revelan la presencia de algunas especies cristalinas tipo TiO, Ti₂O₃ and TiO₂. Los picos de TiO₂ son característicos de estructuras de anatasa, por otra parte el monóxido de titanio es un óxido duro, soluble en ácidos y que presenta alta resistencia a la corrosión, mientras que el Ti₂O₃ es más denso, y su carácter semiconductor es más reducido.

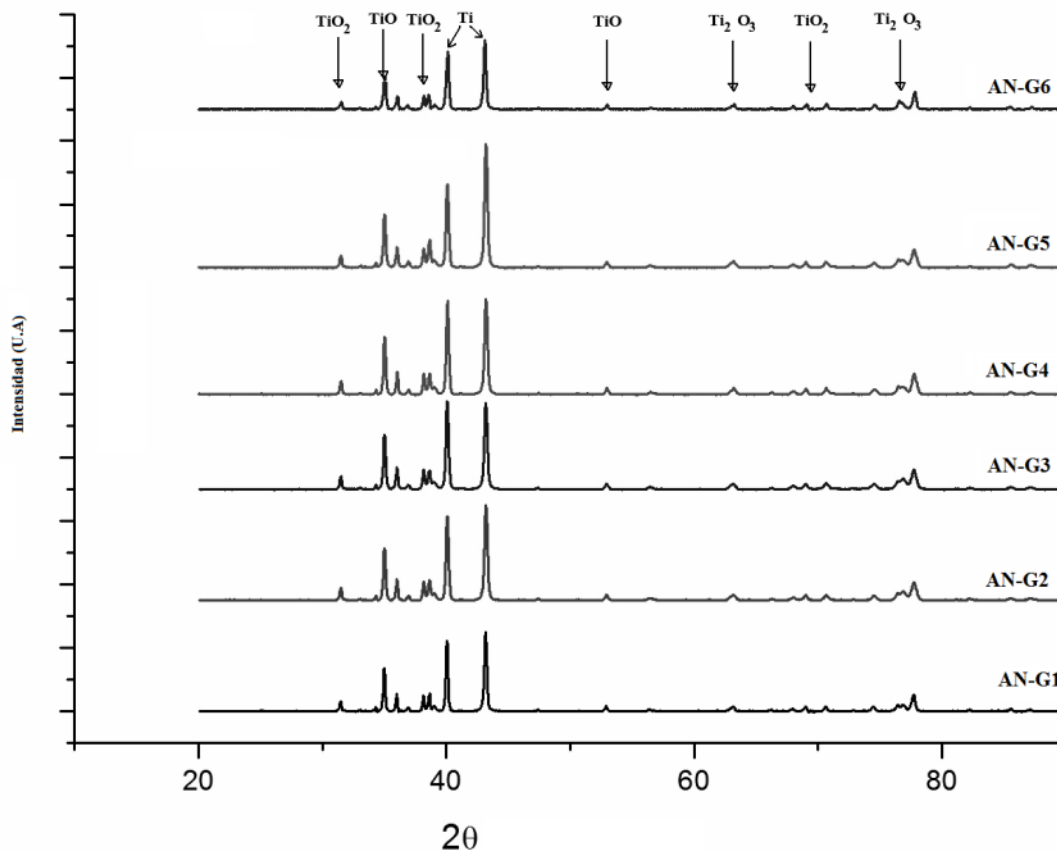


Figura 5.8 Difractograma de rayos X de óxidos obtenidos por anodizado tipo 1 (AN-G). Los picos no marcados corresponden al sustrato, previamente identificados en la figura 5.2.

5.2.3 Rugosidad y espesor de la película de óxido.

La Tabla 5.6 muestra los resultados de los parámetros de rugosidad de las diferentes muestras anodizadas. El parámetro R_a de muestras no modificadas fue alrededor de $0.02 \mu\text{m}$ incrementándose con el proceso de anodizado a alrededor de $0.05 - 0.1 \mu\text{m}$ dependiendo de la densidad de corriente usada. Con respecto al efecto del tiempo, no hubo una variación significativa de los parámetros de rugosidad cuando se trabajó a 15 mA/cm^2 , mientras que a 10 mA/cm^2 se presentó un incremento leve con el tiempo de tratamiento. Kuromoto et al, encontraron que para obtener valores de rugosidad bajos y superficies más suaves con baja porosidad se podía trabajar con bajas concentraciones del electrolito y voltajes por debajo del rompimiento dieléctrico; en esta investigación, el hecho de exceder el rompimiento dieléctrico resultó en capas porosas para la misma concentración de electrolito [63,111].

Los valores de asimetría R_{sk} y Kurtosis R_{ku} , son altos para las condiciones de densidad de corriente estudiadas en comparación a muestras no modificadas, demostrando que las superficies no guardan un comportamiento gaussiano en la distribución de los picos y que el crecimiento de estos aumenta en función del tiempo de tratamiento (Ver Figura 5.9). Mientras que los valores de R_a , R_v (Máxima profundidad de valles del perfil de rugosidad) y R_p

(Máxima altura de picos del perfil de rugosidad) incrementan con el tiempo de tratamiento, los valores de Rsk y Rku disminuyen para 10 mA/cm². En el caso de tratamientos con 15 mA/cm² no hay variaciones significativas en función del tiempo. Es de señalar que mientras los valores de Rugosidad varían para las dos condiciones, el valor de espaciamento medio Rsm, entre los picos se mantiene aproximadamente constante para todas las condiciones de estudio.

Tabla 5.6. Rugosidad de la superficie anodizada AN-G como función de las condiciones de anodizado.

Muestra	Parámetros de Rugosidad			
	Ra(um) ±SD	Rq(um)±SD	Rsk±SD	Rku±SD
AN-G1	0,075 ±0,005	0,097 ±0,007	0,730 ±0,095	3,582 ±1,054
AN-G2	0,098 ±0,003	0,125 ±0,005	0,546 ±0,183	3,482 ±0,382
AN-G3	0,107 ±0,007	0,134 ±0,008	0,495 ±0,077	3,158 ±0,041
AN-G4	0,051 ±0,001	0,065 ±0,001	0,650 ±0,142	4,251 ±0,451
AN-G5	0,057 ±0,002	0,072 ±0,004	0,503 ±0,079	3,470 ±0,210
AN-G6	0,058 ±0,005	0,075 ±0,005	0,617 ±0,063	3,603 ±0,227
UNT-Ti64	0,024 ±0,004	0,030 ±0,005	-0,175 ±0,165	3,106 ±0,203

Muestra	Parámetros de Rugosidad		
	Rp±SD	Rv±SD	Rsm±SD
AN-G1	0,345 ±0,022	0,201 ±0,011	0,0231±0,0013
AN-G2	0,394 ±0,032	0,281 ±0,021	0,0236±0,0015
AN-G3	0,416 ±0,012	0,284 ±0,004	0,024±0,0028
AN-G4	0,246 ±0,020	0,150 ±0,011	0,0215±0,0008
AN-G5	0,243 ±0,012	0,171 ±0,015	0,022±0,0016
AN-G6	0,262 ±0,016	0,169 ±0,014	0,020±0,0004
UNT-Ti64	0,071 ±0,011	0,085 ±0,015	0,037±0,0015

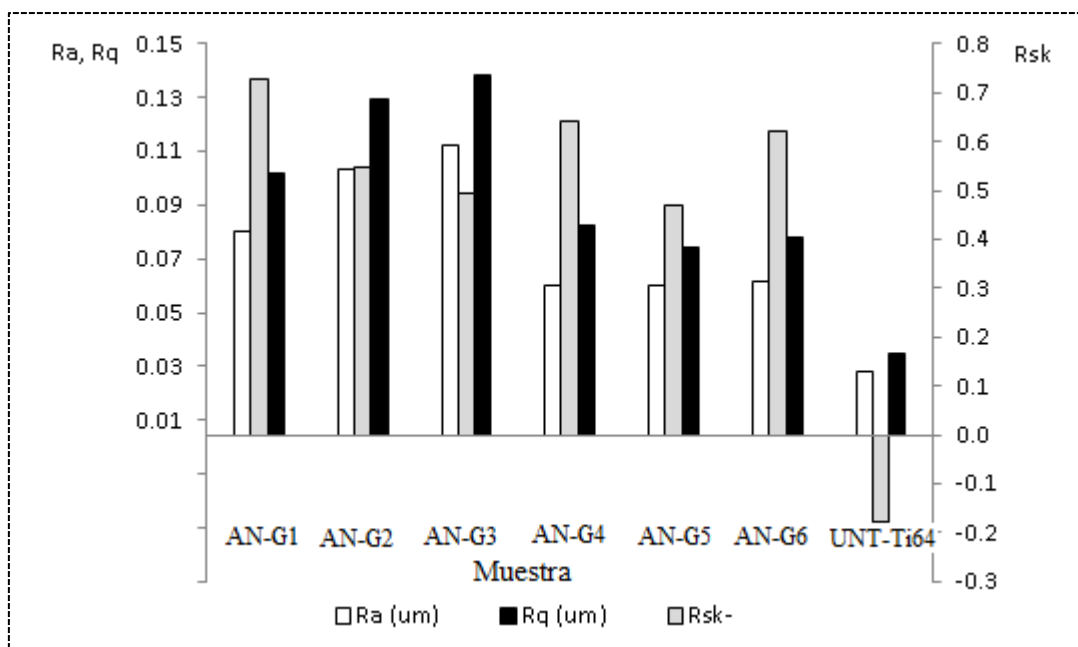
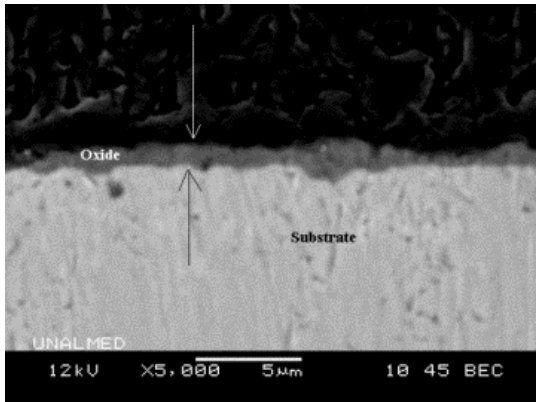


Figura 5.9 Parámetros de rugosidad de superficie Ra, Rq and Rsk de muestras anodizadas.

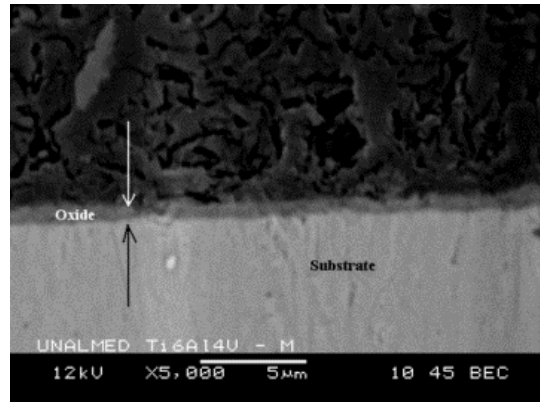
La Figura 5.10 muestra la vista transversal de la película óxido y las variaciones de espesor son mostradas en la tabla 5.7, allí se observa una disminución del espesor con el incremento de densidad de corriente y del tiempo de anodizado. Este efecto se relaciona con la deposición de fósforo sobre la superficie anodizada dado que este elemento inhibe la disolución del óxido y limita el crecimiento continuo de la película [19,105]. Esto es particularmente relevante para aplicaciones biomédicas, desde el punto de vista en que el contenido de fósforo favorece la formación de fosfatos incrementando la biotolerancia de los implantes [8,112].

Tabla 5.7. Espesor de película de óxido tipo AN-G, como función de las condiciones de anodizado.

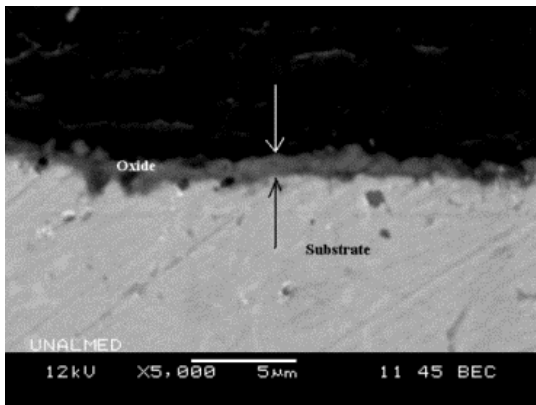
Muestra	Tiempo Anodizado-(min)	Espesor (um) ±SD
AN-G1	15	0,815±0,097
AN-G2	45	0,878±0,151
AN-G3	90	0,554±0,070
AN-G4	15	0,676±0,083
AN-G5	45	0,710±0,107
AN-G6	90	0,597±0,127
UNT-Ti64	Sin Tratamiento	N/A



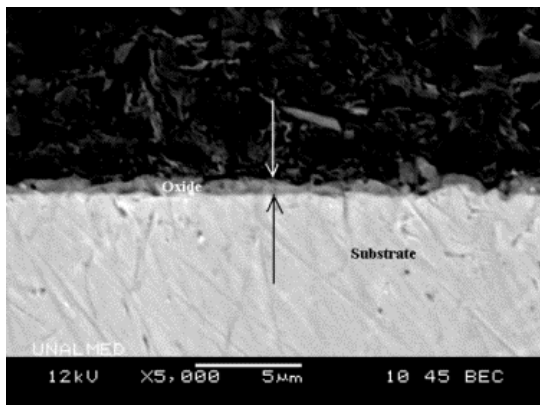
a) 10mA/cm^2 - 15 minutos



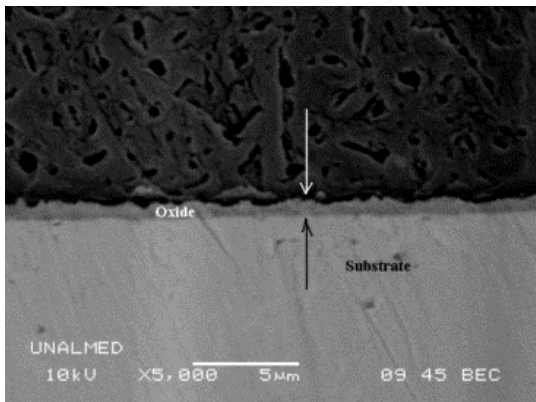
b) 15mA/cm^2 - 15 minutos



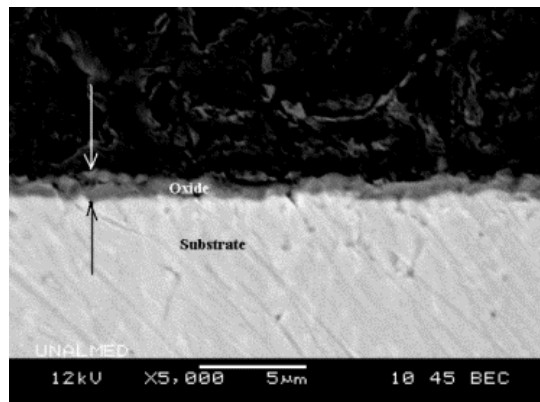
c) 10mA/cm^2 - 45 minutos



d) 15mA/cm^2 - 45 minutos



e) 10mA/cm^2 - 90 minutos



f) 15mA/cm^2 - 90 minutos

Figura 5.10 Vista de la sección transversal de las películas de óxido producidas en solución de H_3PO_4 (0.3M) a 10mA/cm^2 (izquierda) y 15mA/cm^2 (derecha) para 15, 45 y 90 minutos.

5.3 Películas de óxido obtenidas por proceso de anodizado tipo 2- (AN)

5.3.1 Proceso de obtención

En la Figura 5.11 se observa la curva de Potencial vs Tiempo de formación de la película de óxido AN, obtenidas a partir del proceso de anodizado galvanostático en solución de H_3PO_4 / H_2SO_4 en relación 5:1 y NaF 0.5% p/v, a densidad de corriente de 35 mA/cm^2 . A diferencia de la formación del anodizado AN-G, en este caso se buscó un límite de formación antes del rompimiento dieléctrico, es decir no se presenta caída de potencial, asegurando un crecimiento más uniforme. Se encontró un máximo pico a 160V con un crecimiento progresivo y constante en un tiempo de 5 minutos.

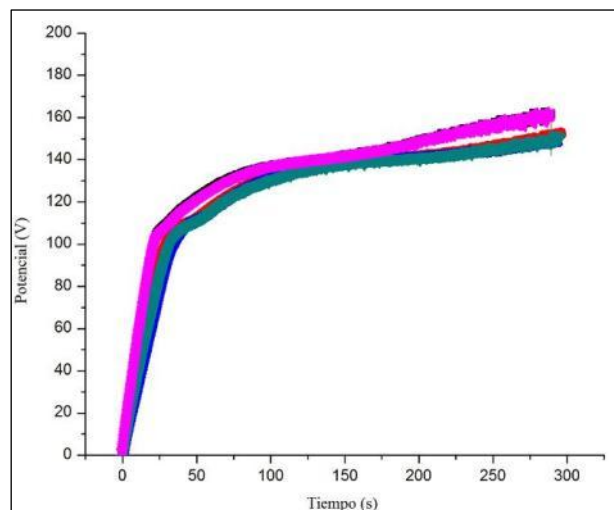
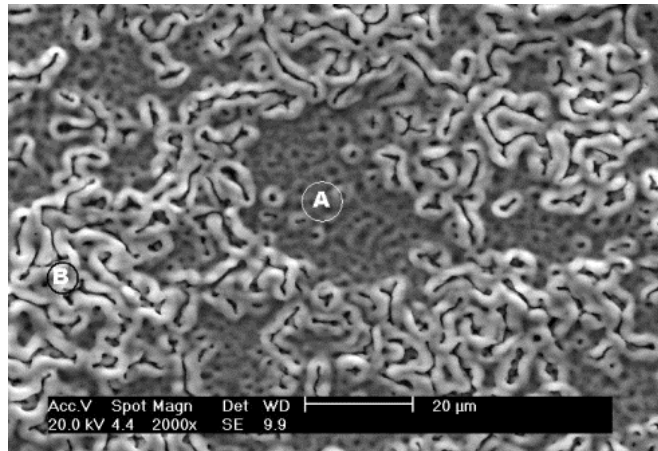


Figura 5.11 Curva de potencial vs Tiempo para muestras anodizadas a 35 mA/cm^2 , en solución de H_3PO_4 / H_2SO_4 en relación 5:1 y NaF 0.5% p/v.

5.3.2 Caracterización microestructural

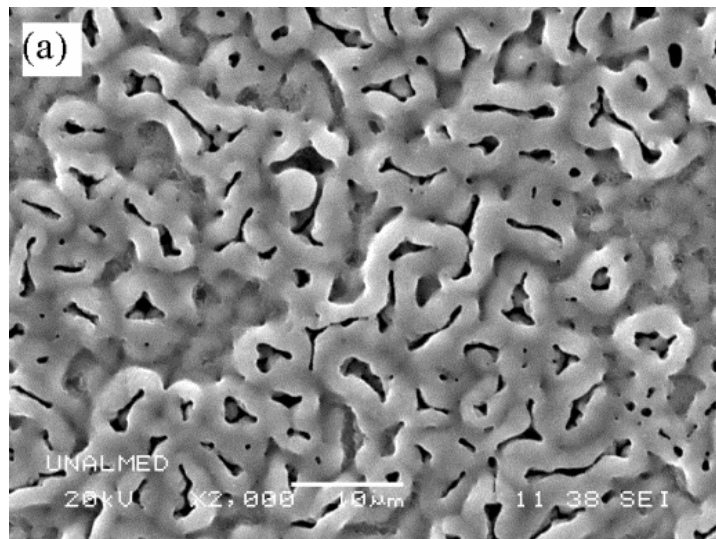
La Figura 5.12 muestra la micrografía MEB de la película de óxido obtenida por anodizado tipo 2 y una tabla de análisis por EDXS en 2 zonas de la película. Se observan 2 zonas de crecimiento del óxido, la zona A, con un incipiente crecimiento y formación de poros redondeados, mientras que en la zona B se nota un crecimiento de la película más uniforme, con tendencia a formación de TiO_2 (incremento en el contenido de oxígeno), además se observó un incremento en el contenido de fósforo, que es consistente con una mayor formación de fosfatos. Se buscó que el crecimiento de la película fuera lo más cercano al observado en la zona B, para garantizar un crecimiento uniforme que no genere variación en las propiedades mecánicas de la película.



Elemento	At % A	At % B
O K	38,53	47,92
AlK	5,19	3,17
P K	3,18	11,89
TiK	51,89	36,68
V K	1,2	0,34
Total	100	100

Figura 5.12 Micrografía MEB de película de óxido de titanio obtenida por anodizado. Tabla: Análisis EDXS en zonas A y B.

Las Figuras 5.13a y b muestran una vista superior y una vista transversal de las películas de óxido obtenidas por proceso de anodizado AN. Las películas presentan una estructura tipo canales, con tamaño de poro promedio entre 1 y 2 μm . En la sección transversal se observa la película con un espesor promedio de $5.5 \pm 0.80 \mu\text{m}$.



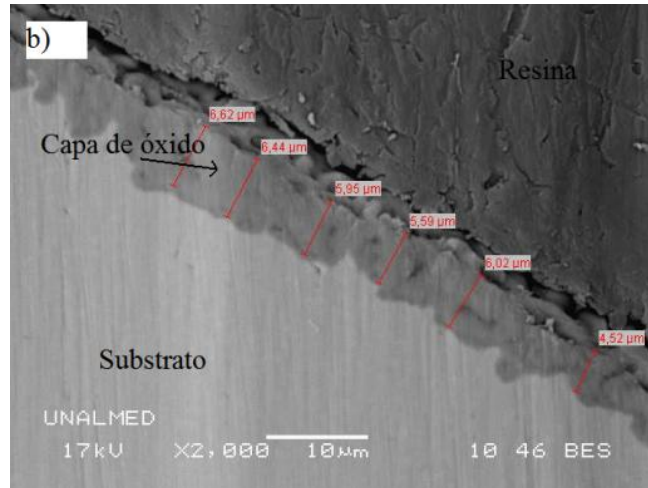


Figura 5.13. a) Vista superior y b) Vista de la sección transversal de las películas de óxido producidos de la muestras anodizada tipo 2 - AN.

La figura 5.14 muestra el difractograma de Rayos X de superficies anodizadas tipo 2 (AN) con densidad de corriente de 35 mA/cm^2 . Se encontraron estructuras cristalinas tipo TiO_2 (tipo anatasa) y Ti_2O_3 , siendo esta última una estructura más densa. Los picos correspondientes a las estructuras de titanio son muy fuertes en el difractograma, posiblemente debido a que el espesor de la película obtenida está por debajo de la máxima profundidad de penetración de los rayos X, lo que genera una alta incidencia del sustrato [113].

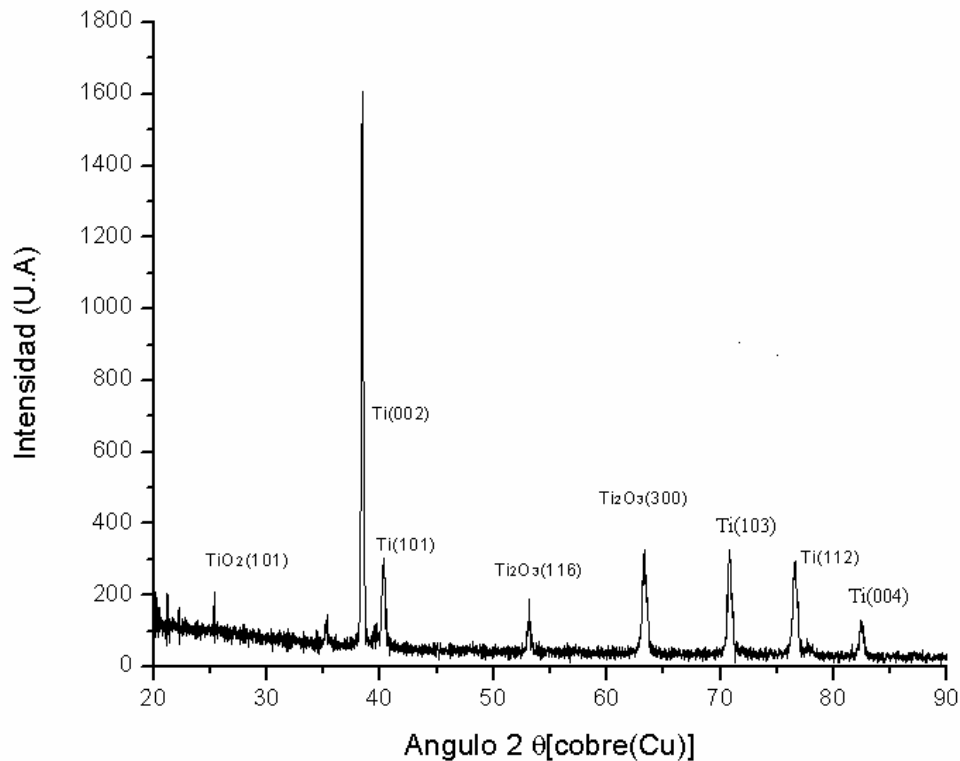


Figura 5.14 Difractograma de rayos X de óxidos obtenidos por anodizado tipo 2(AN).

5.3.3. Rugosidad de la película de óxido

La Tabla 5.8 muestra los parámetros de rugosidad de las muestras anodizadas tipo AN en comparación con muestras no modificadas.

Para muestras de titanio sin tratamiento alguno, UNT-Ti64, se encontró que debido a su preparación de desbaste y pulido a espejo se obtuvo un valor de Ra de 0.024 ± 0.004 ; este valor se incrementó debido al proceso de anodizado hasta Ra: 0.28 ± 0.004 . Este incremento se presenta debido al crecimiento electrolítico de la película de óxido de titanio y depende del método aplicado para la formación del óxido [14]. Como se explicó arriba, esta película está formada por una serie de canales generados por el crecimiento de la película con el incremento de voltaje.

Tabla 5.8. Rugosidad de la superficie anodizada en comparación con muestras no modificadas. Condición de anodizado: AN.

Muestra	Ra(μm)	Rq(μm)	Rsk	Rku	Rp	Rv	Rsm
UNT-Ti64	0.024 ± 0.004	0.03 ± 0.006	-0.175 ± 0.166	3.106 ± 0.203	0.071 ± 0.011	0.085 ± 0.016	0.037 ± 0.002
AN	0.283 ± 0.004	0.357 ± 0.005	0.153 ± 0.093	3.167 ± 0.226	1.228 ± 0.09	1.082 ± 0.06	0.026 ± 0.003

Según los valores obtenidos de asimetría, Rsk y Kurtosis, Rku en muestras anodizadas, se observa que el crecimiento de la película fue uniforme y que la distribución de picos con respecto a la media conserva un comportamiento gaussiano.

Con el proceso de anodizado AN fue obtenido un tipo de película que podría responder bien a los procesos de oseointegración, premisa que soportan autores como Le Guéhenec, C.Marino, Y.Shibata, entre otros [10,17,20,52,55,59,80]. Por otra parte, la generación de una película de base con morfología uniforme como ésta, permite que el crecimiento de nuevas películas mantenga esta característica.

5.4 Aplicación de oxidación térmica a muestras anodizadas.

La figura 5.15 muestra una secuencia de la morfología obtenida por el tratamiento de oxidación térmica sobre muestras anodizadas (AN) para temperaturas desde 450 a 850 °C por espacio de una hora. Con el incremento de temperatura se presentó un crecimiento progresivo de granos columnares de rutilo en dirección perpendicular a la intercara capa-substrato.

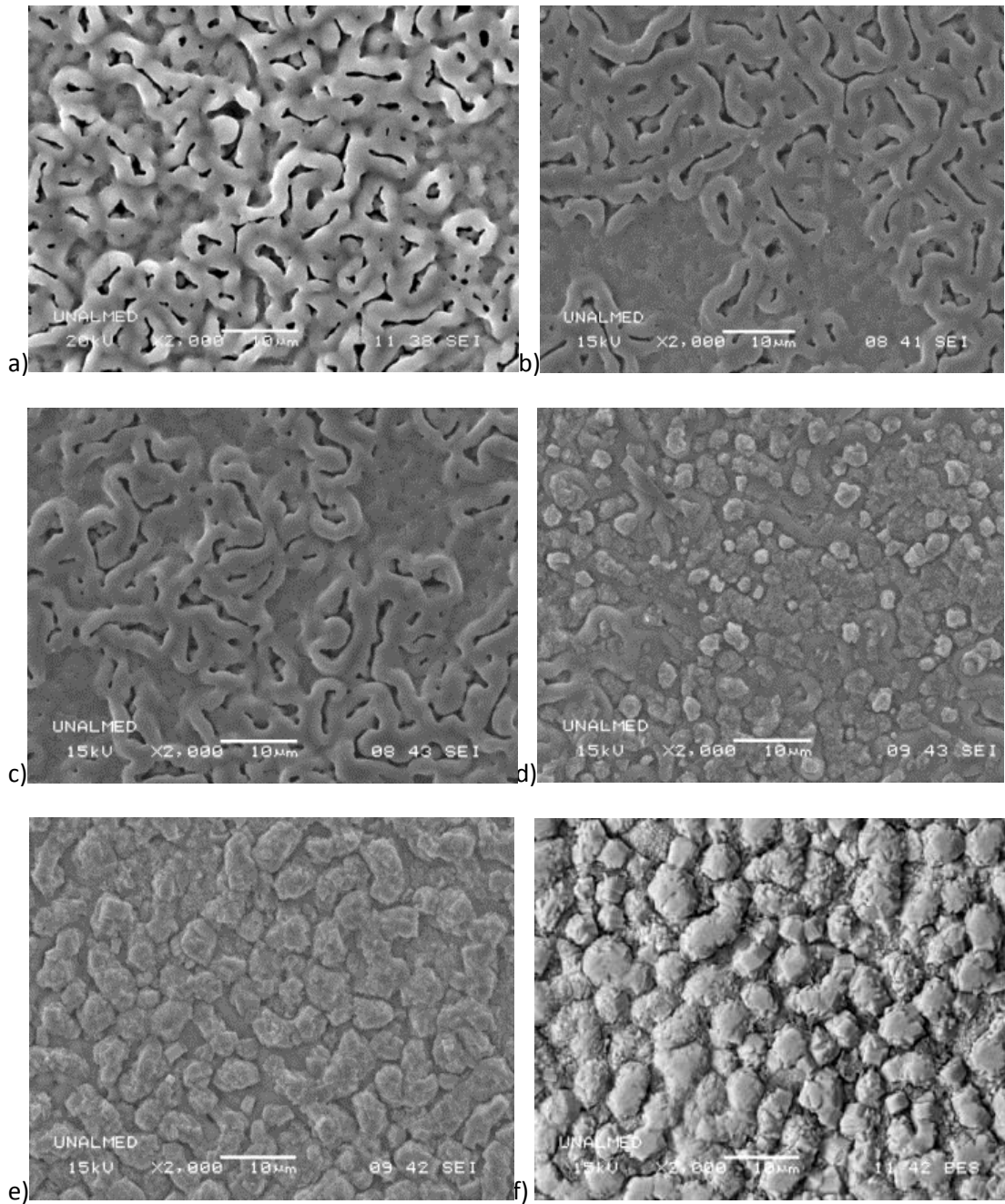


Figura 5.15 Morfología obtenida por tratamiento de oxidación térmica para temperaturas entre 450 y 850°C sobre muestras anodizadas. a) AN, b) AN-OT450°C, c) AN OT 550°C, d) AN-OT 650°C, e) AN-OT 750 y f) AN-OT 850°C. Tiempo de tratamiento: 60 minutos.

En la figura 5.15d se observa como hacia los 650°C aparecen a través de los canales pequeñas formaciones cristalinas con granos equiaxiales, que se incrementan con el aumento de temperatura, cubriendo hacia los 850°C toda la superficie con tamaño final aproximado de $4.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$, formándose una superficie con un recubrimiento muy denso. Además el enfriamiento lento de las muestras permitió reducir esfuerzos térmicos y generar una película más densa y con mejor adhesión al sustrato [23].

La tabla 5.9 muestra la composición química de las muestras oxidadas térmicamente en comparación con muestras anodizadas solamente. Se observa una disminución de la relación O/Ti con el incremento de temperatura, además de una disminución en el contenido de fósforo hasta que a 850°C no se encuentran rastros de este elemento, debido a efecto de disolución de los productos de termólisis generados [113]. Un caso similar de la disminución de fósforo por efecto de temperatura fue evidenciado por Park et al quienes encontraron en el tratamiento térmico una técnica de mejorar las características de las películas y además de generar la formación de compuestos tipo TiP, que favorece la resistencia en la interfase hueso – implante de Ti, en el proceso de oseointegración [114]. Por otra parte se presenta una reducción del 30% de oxígeno desde temperatura ambiente hasta temperatura de 850°C y un incremento significativo del titanio entre 450 y 750°C. Esta reducción de oxígeno puede generarse por la acción del Al, quien reduce la cantidad de oxígeno disuelto a altas temperaturas de tratamiento y favorece la formación de óxidos tipo Al₂O₃ [72,80].

Tabla 5.9. Composición química de las películas de óxido obtenidas por Anodizado y Oxidación térmica a diferentes temperaturas.

T°C - Muestra	Composición de las muestras oxidadas térmicamente(% atómico).						
	O	Ti	Al	P	V	C	O/Ti
AN-OT450°C	68.83	21.26	1.83	7.32	0.8	2.19	3.21
AN-OT550°C	57.27	25.42	2.13	6.67	0.93	9.14	2.38
AN-OT650°C	59.01	36.87	2.02	2.04	1.09	4.87	1.71
AN-OT750°C	42.47	46.73	2.93	0.61	2.18	10.01	1.04
AN-OT850°C	48.61	38.32	6.51	--	0.10	7.37	1.47
AN	64.69	26.97	2.32	5.28	0.97		2.39

5.4.1. Análisis de transformaciones de fase

A partir del proceso de anodizado se presenta una superficie parcialmente amorfa, con estructuras cristalinas tipo TiO₂ y Ti₂O₃. Una fase característica es la Anatasa (TiO₂), la cual presenta una estructura tetragonal centrada en las caras con un parámetro de red c/a= 2.515. Cuando se aplica el tratamiento térmico y con el incremento de temperatura se da la transformación de anatasa a rutilo, esta estructura es también tetragonal pero con un parámetro de red c/a= 0.644 y cuenta con mayor distancia interplanar que la anatasa en muchos de los planos principales, debido a que presenta menor energía superficial [115].

La oxidación térmica promovió la transformación de anatasa a rutilo, como se observa en el difractograma de rayos X mostrado en la figura 5.16; la transformación es evidente por encima de los 650°C, donde se verifica la presencia de picos de rutilo hasta que a 850°C se presenta

una transformación total a este tipo de estructura. La presencia de ruido en los patrones de DRX está asociada con la existencia de poros y pequeñas cantidades de material amorfo. La fase de rutilo contribuye a la densificación de la película anódica y mejora algunas propiedades tales como la estabilidad química, la adherencia y biocompatibilidad [20,39,64,70,72,115].

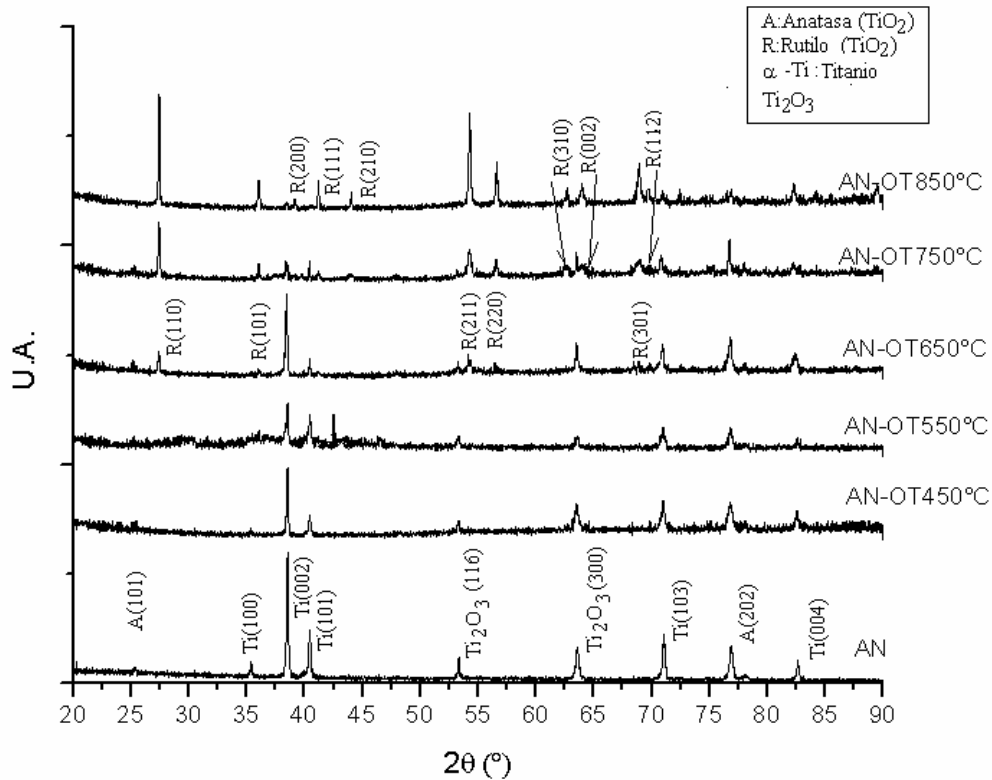


Figura 5.16 Difractograma de rayos X de muestras anodizadas (AN) y oxidadas térmicamente (AN-OT).

Debido al cambio de estructura de anatasa a rutilo por efecto de la oxidación térmica se generan algunos cambios como la reducción de volumen y aumento de la densidad de empaquetamiento del rutilo; este aumento de densidad genera un incremento de dureza y debido a la distribución de los planos el número de sistemas de deslizamiento incrementa y se mejora la ductilidad del material [116].

5.4.2 Rugosidad y espesor de las películas de óxido (AN-OT)

Como consecuencia de los cambios microestructurales durante la oxidación térmica se presentó un incremento significativo del espesor de la capa anódica. El espesor se incrementó de $5.5 \pm 0.80 \mu\text{m}$ obtenido por anodizado, hasta $30.2 \pm 0.80 \mu\text{m}$ obtenido en muestras con oxidación térmica. Estudios previos desarrollados por Kumar et al encontraron condiciones similares pero con tiempos de tratamiento del orden de 20 horas, lo que indica una reducción significativa en el proceso desarrollado [80].

La rugosidad de muestras oxidadas térmicamente se presenta en la Tabla 5.10. Se observa un incremento de la rugosidad, pasando de 0.28 μm de Ra en muestras anodizadas a 0.65 μm de Ra para muestras anodizadas y oxidadas térmicamente (AN-OT). La observación de la superficie indicó que la rugosidad incrementó con la oxidación térmica debido al crecimiento anisotrópico de la película de óxido generados por mecanismos de nucleación y crecimiento.

Los valores de asimetría Rsk y kurtosis Rku incrementaron con la oxidación térmica. Según estos parámetros la distribución de picos con respecto a la media no guarda un comportamiento gaussiano; este efecto, como se observó en la figura 5.15d, se debe a que el crecimiento de los cristales se da inicialmente en los espacios o cavidades presentes en la morfología de la película anodizada, generando anisotropía en el crecimiento de los cristales aunque a 850°C la transformación haya sido total. Por otra parte se incrementó el espaciamiento medio entre los picos, Rsm, comparado con el observado en muestras anodizadas solamente, de igual forma el incremento de Rv (Máxima profundidad de valles del perfil de rugosidad) y Rp (Máxima altura de picos del perfil de rugosidad) fue significativo.

Tabla 5.10 Parámetros de Rugosidad en muestras, AN, AN-OT850°C y AN-OT-P850°C en comparación con muestras no modificadas -UNT-Ti64.

Muestra	Parámetros de Rugosidad						
	Ra (um)	Rq (um)	Rsk-	Rku-	Rp (um)-	Rv (um)-	Rsm(mm)
UNT-Ti64*	0.020±0.004	0.03±0.006	-0.175±0.166	3.106±0.203	0,071±0.011	0,085±0.016	0,037±0.002
AN	0.283±0.004	0.357±0.005	0.153±0.093	3.167±0.226	1,228±0.090	1,082±0.060	0,026±0.003
AN-OT850°C	0.657±0.2	0.925±0.340	0.715±0.516	5.230±2.082	3,802±1.527	2,429±0.546	0,083±0.050
AN-OT-P850°C	0.408±0.048	0.603±0.063	-0.697±0.412	5.910±0.599	1,484±0.233	2,360±0.294	0,203±0.074

*Valor tomado de la tabla 5.1

Se realizó un proceso de pulido sobre la superficie oxidada térmicamente AN-TO850°C, con el fin de disminuir su rugosidad y minimizar efecto de fricción en pruebas tribológicas. La Fig. 5.17 muestra la sección transversal antes y después de la oxidación térmica a 850°C y una sección pulida de la muestra oxidada térmicamente; el proceso de pulido redujo el espesor a aproximadamente 5-7 μm y su Ra a 0.40 μm .

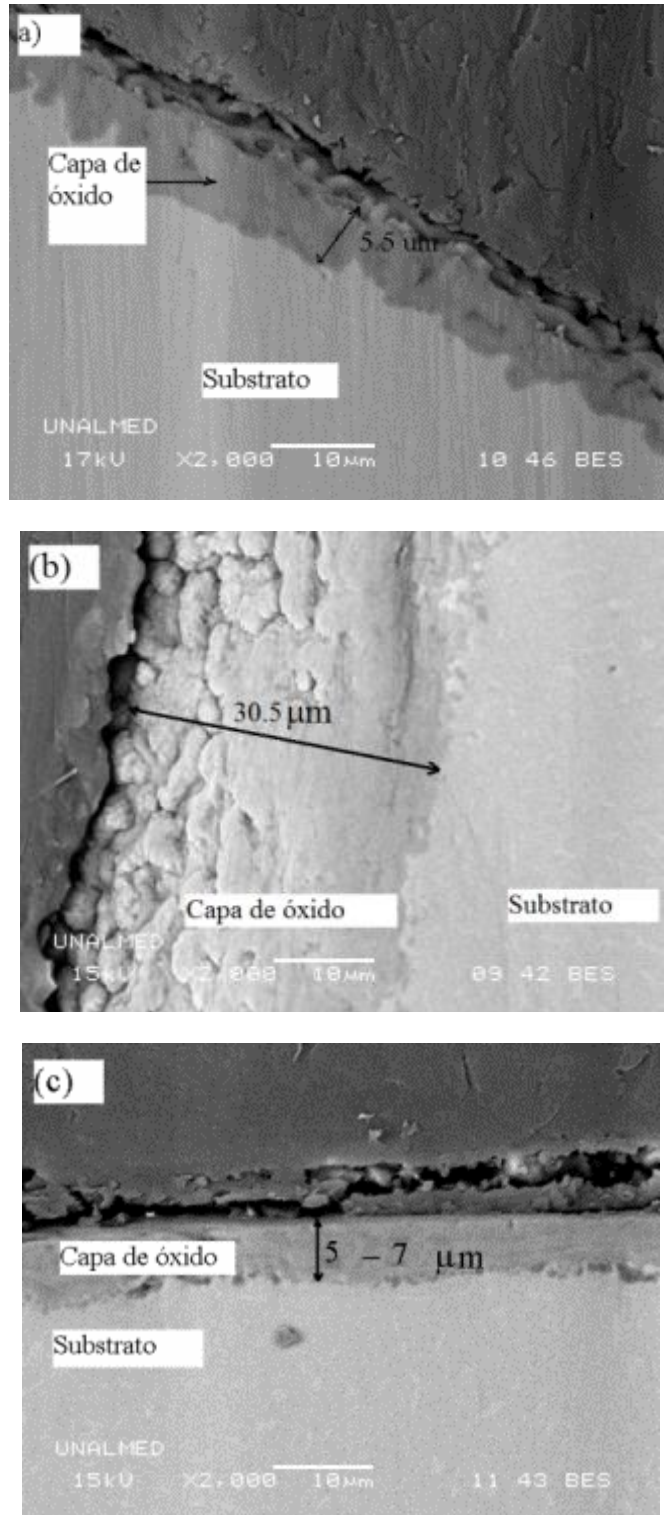


Figura 5.17 Sección transversal de la película de óxido producida por a) Anodizado (AN), b) Anodizado + Oxidación térmica a 850°C (AN-OT850°C) y c) Anodizado + Oxidación térmica a 850°C + Pulido (AN-OT-P850°C).

La figura 5.18 muestra los parámetros de rugosidad Ra, Rq y Rsk para superficies UNT-Ti64, AN, AN-TO850°C y AN-TO-P850°C. Se observa un incremento en la rugosidad Ra desde muestras no modificadas hasta muestras oxidadas térmicamente. Por otra parte los valores de Rsk son negativos y los de Rsm más altos para muestras no modificadas y para muestras AN-TO-P850°C, lo que revela que el proceso de pulido sobre muestras oxidadas térmicamente disminuyó la altura de los picos y amplió la distancia media entre las irregularidades (Ver tabla 5.10). Este efecto posiblemente influya en la distribución de lubricante en el contacto y contribuya a un mejor desempeño tribológico.

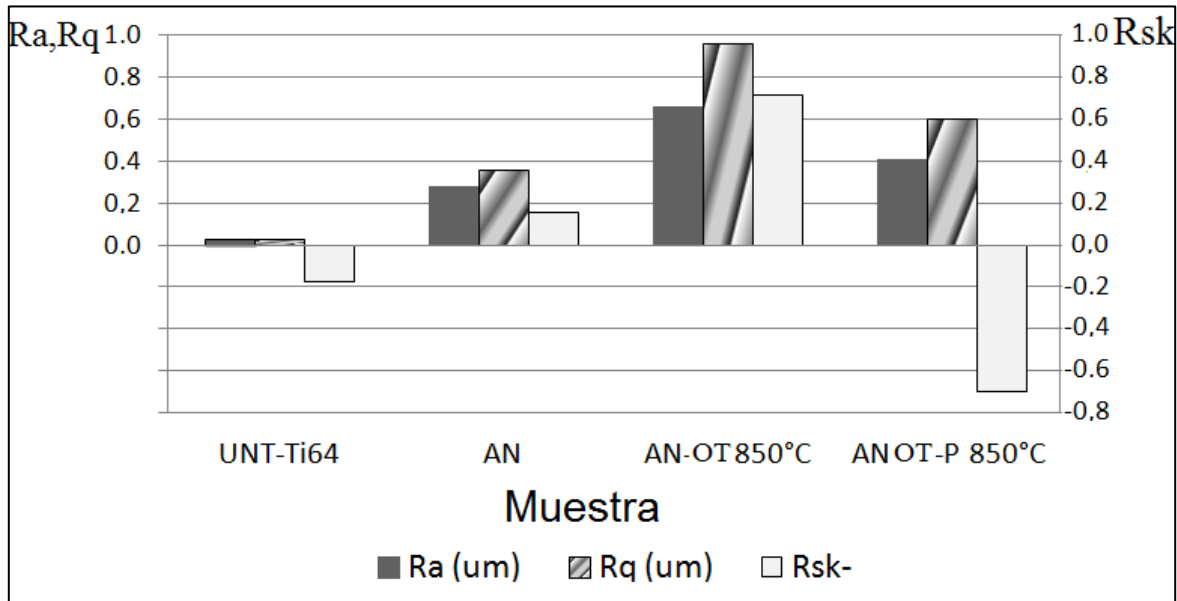


Figura 5.18 Parámetros de Rugosidad Ra, Rq y Rsk de superficies UNT-Ti64, AN, AN-TO850°C y AN-TO-P850°C.

5.4.3 Angulo de Contacto en muestras Modificadas.

La tabla 5.11 muestra los valores de ángulo de contacto de Suero bovino en muestras UNT-Ti64 y AN en diferentes concentraciones de suero, y ángulo de contacto en solución Ringer para muestras anodizadas y oxidadas térmicamente. Se observa una disminución del ángulo de contacto con la disminución de la concentración del suero bovino en muestras no modificadas. De igual forma se observa como los diferentes tratamientos aplicados cambian la mojabilidad de la superficie. La muestra sometida a oxidación térmica es la que presenta mayor mojabilidad, es decir es más hidrofílica, seguida de muestras no modificadas. La variación del ángulo de contacto depende de la morfología, la composición química de la superficie y de la carga superficial que presenta [117] [118].

Tabla 5.11 Ángulo de contacto de Suero Bovino en diferentes concentraciones y Solución Ringer sobre superficies de muestras UNT-Ti64 y AN.

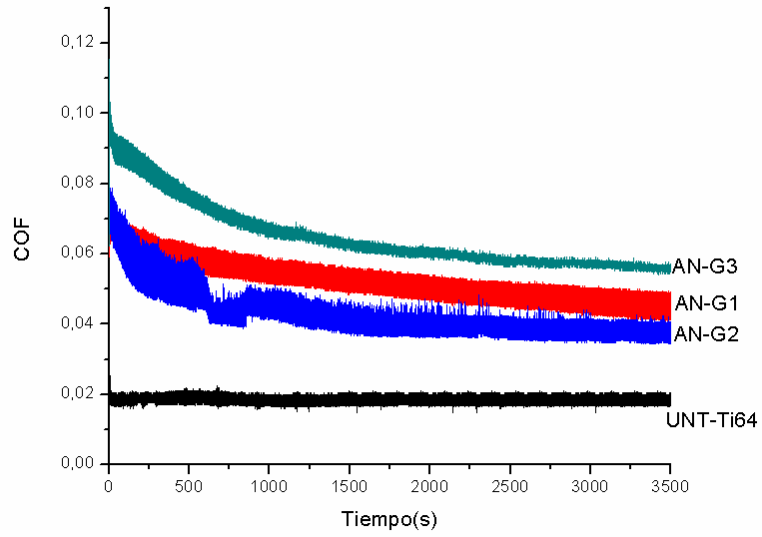
Superficie	Concentración de suero bovino (%)	Ángulo de contacto(°)	Desviación Standard
UNT-Ti64-	50	78	0.962
UNT-Ti64-	100	102	0.523
AN.	50	104	1.266
AN.	100	101	2.215
Superficie	Concentración de Solución Ringer (%)	Ángulo de contacto(°)	Desviación Standard
UNT-Ti64	100	83	0.609
AN-	100	96	0.345
AN-OT850°C	100	60	2.284
AN-OT-P850°C	100	90	0.183

5.5 Propiedades tribológicas de películas anodizadas y tratadas térmicamente.

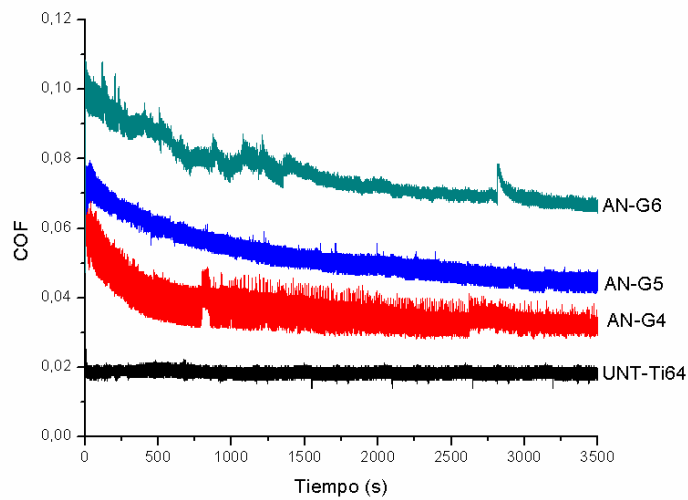
5.5.1 Fricción y Desgaste en pruebas Pin-Disco

Anodizado tipo 1 (AN-G).

La Figura 5.19 muestra la variación del Coeficiente de fricción de las muestras anodizadas (AN-G) y muestras no modificadas en contacto lubricado con UHMWPE, en función del tiempo. Las pruebas fueron desarrolladas con una carga de 21.5N y lubricación con solución Ringer. Se observó un incremento del COF en función del tiempo, con valores entre 0.04 y 0.07 para condición de 10 mA/cm², y valores entre 0.04 y 0.08 para 15 mA/cm², de muestras anodizadas en comparación con 0.02 medido en muestras no modificadas. Este incremento de COF puede estar relacionado con el incremento de rugosidad generado en función del tiempo de anodizado. La capa más estable se observó para condición de 10mA/cm² a 45 minutos con menor COF.



a)

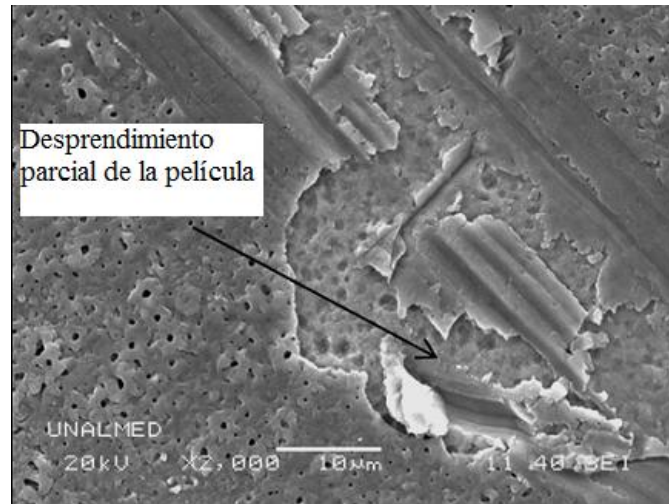


b)

Figura 5.19 Variación del Coeficiente de fricción de las muestras anodizadas(AN-G) y muestras no modificadas (UNT-Ti64) en contacto lubricado con UHMWPE, en función del tiempo para a) $10\text{mA}/\text{cm}^2$ y b) $15\text{ mA}/\text{cm}^2$, bajo carga de 21.5N en solución Ringer.

Uno de los problemas que presentó este tipo de óxidos es que a tiempos muy cortos de contacto con el polímero se generó desprendimiento de la película. La Figura 5.20a muestra la superficie después de 10 minutos de prueba pin-disco, en la cual se ve el desprendimiento progresivo de la película y se evidencia la formación de una doble capa, con una capa superior mucho más frágil; en la figura 4.20b se observa un desprendimiento total después de 60 minutos de prueba.

Como consecuencia del daño de la película, las partículas de óxido son transferidas al medio interfacial produciendo un desgaste abrasivo por tercer cuerpo, con delaminación de la película [81,82].



(a)



(b)

Figura 5.20. Imágenes MEB de la película de óxido producida en solución de H_3PO_4 (0.3M) y probada en configuración pin-disco. a) Desprendimiento progresivo (tiempo de ensayo: 10 minutos), b) desprendimiento total al final de la prueba pin-disco (tiempo de ensayo: 60 minutos).

La Tabla 5.12 muestra la tasa de desgaste para muestra anodizadas a 10 y 15 mA/cm^2 . La tasa de desgaste fue determinada por pérdida de peso de acuerdo a la Ec. 2, tomada de las normas ASTM G99 y ASTM G40. Se encontró que el desgaste incrementó con el tiempo de anodizado y la densidad de corriente.

Tabla 5.12 Tasa de desgaste para muestras anodizadas a 10 y 15 mA/cm² y tiempos de 15,45 y 90 minutos.

Muestra	Tasa de desgaste(mm ³ /m)
AN-G1	8.4E-07
AN-G2	3.7E-06
AN-G3	8.4E-06
AN-G4	3.7E-07
AN-G5	3.0E-06
AN-G6	3.2E-05
UNT-TI64	2.0E-06

Anodizado tipo 2 (AN).

La Figura 5.21 muestra la variación del Coeficiente de fricción de las muestras anodizadas AN y muestras no modificadas en contacto lubricado con UHMWPE, en función del tiempo. Los valores promedio de coeficiente de fricción (COF) son de 0.10, 0.16 y 0.18 para 20, 35 y 50 N respectivamente, en comparación con el valor promedio de 0.05 encontrado en muestras no modificadas. En las muestras anodizadas se observa un incremento del COF con la carga en comparación con muestras no modificadas, este efecto se debe entre otros a la rugosidad que se presenta y las características morfológicas de la película de óxido. Los círculos en la figura indican puntos dentro de la prueba donde se presentaron desprendimientos de la película. Las variaciones del COF en la figura se pueden deber por una parte a la deformación y adhesión de polímero que minimiza la rugosidad de la superficie y facilita el deslizamiento y por la otra cuando la película se ha desprendido se generan picos de COF entre las superficies en contacto.

Por otra parte la Figura 5.22 presenta las curvas de COF vs Tiempo para muestras Anodizadas pero lubricadas con Suero Bovino en concentración de 100 y 50% respectivamente. Es de anotar que el COF disminuyó en muestras lubricadas en suero bovino, especialmente a bajas concentraciones, como lo han reportado algunos autores [119][71]. Por otra parte las curvas presentan mínima variación y un comportamiento más uniforme, efecto que puede ser debido a la interacción del Suero bovino que minimiza la transferencia de polímero en el contacto, haciendo que el coeficiente de fricción se mantenga constante durante todo el ensayo[86]. De igual forma que cuando se trabaja con solución Ringer se presenta desgaste abrasivo y desprendimiento de la película al final de la prueba.

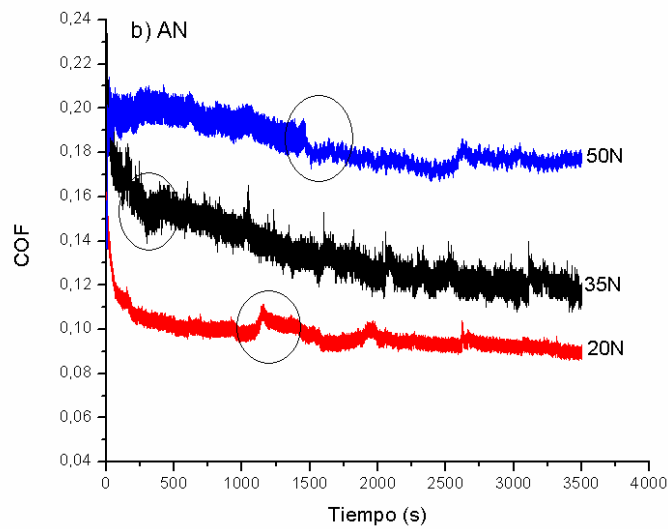
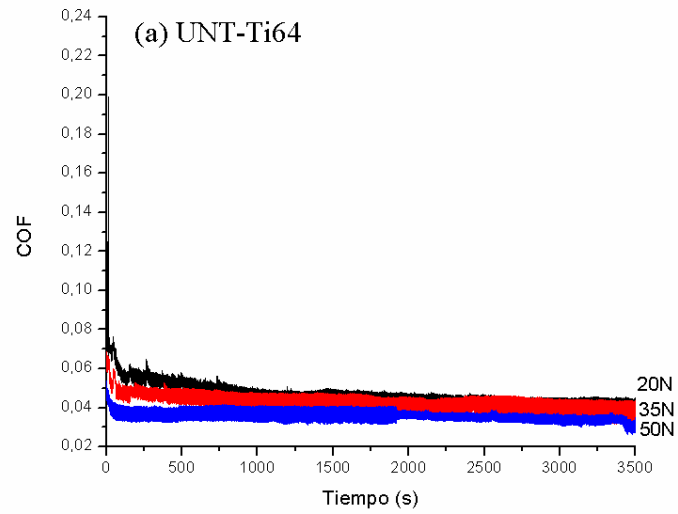
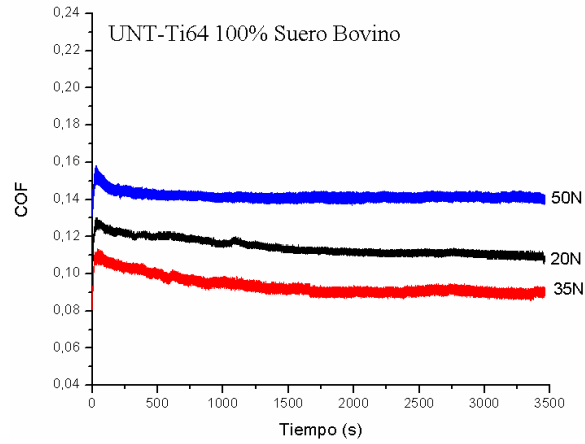
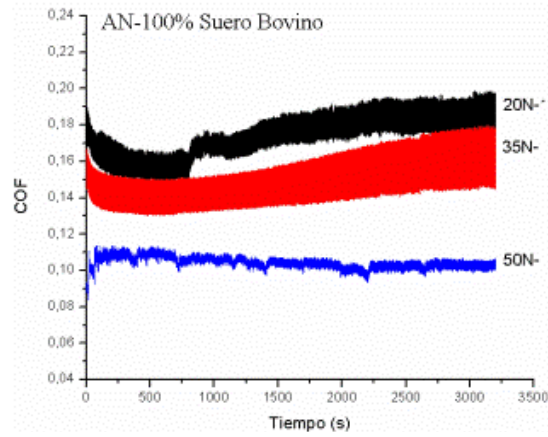


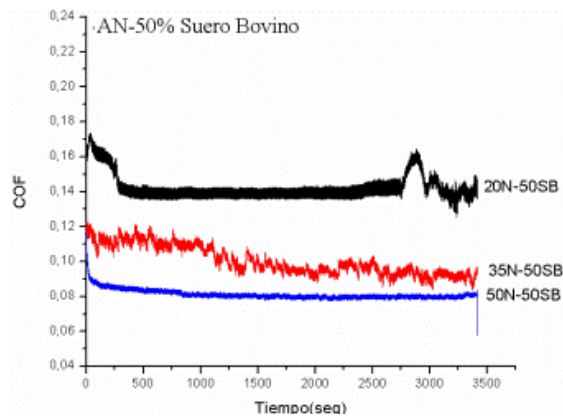
Figura 5.21. Variación del Coeficiente de fricción de las muestras anodizadas AN y muestras no modificadas-UNT-Ti64, en contacto lubricado con UHMWPE, con carga de 20, 35 y 50 N y tiempo de 60 minutos, a)UNT-TI64, b)AN, en solución Ringer.



a)



b)



c)

Figura 5.22 Variación del Coeficiente de fricción de las muestras UNT-Ti64, y muestras anodizadas AN en contacto lubricado con UHMWPE, en solución de Suero Bovino. a) UNT-Ti64, 100% Suero Bovino, b) AN- 100% Suero Bovino, c) AN-50% de Suero bovino.

La figura 5.23 muestra el comportamiento de la película en la etapa de acomodación o Running-in. Allí se observa el COF vs tiempo para ensayos a 30, 60, 90, 180, 300 y 600 s con carga de 35N, además se muestra mediante micrografías el proceso de deformación y desprendimiento de la película.

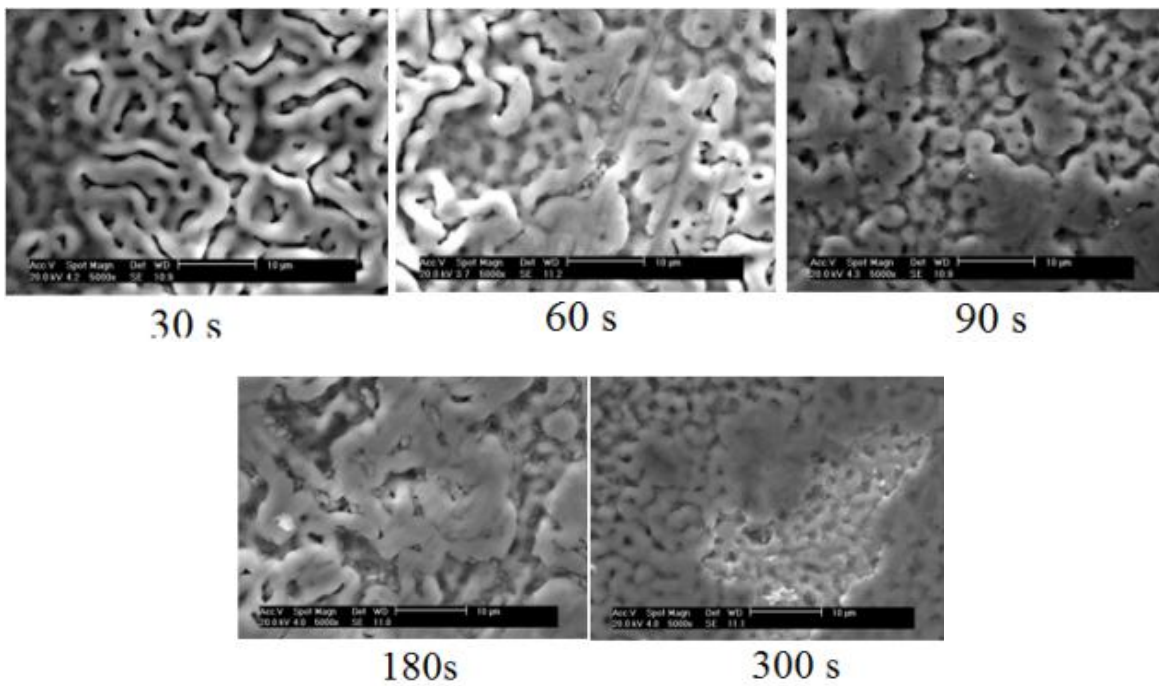
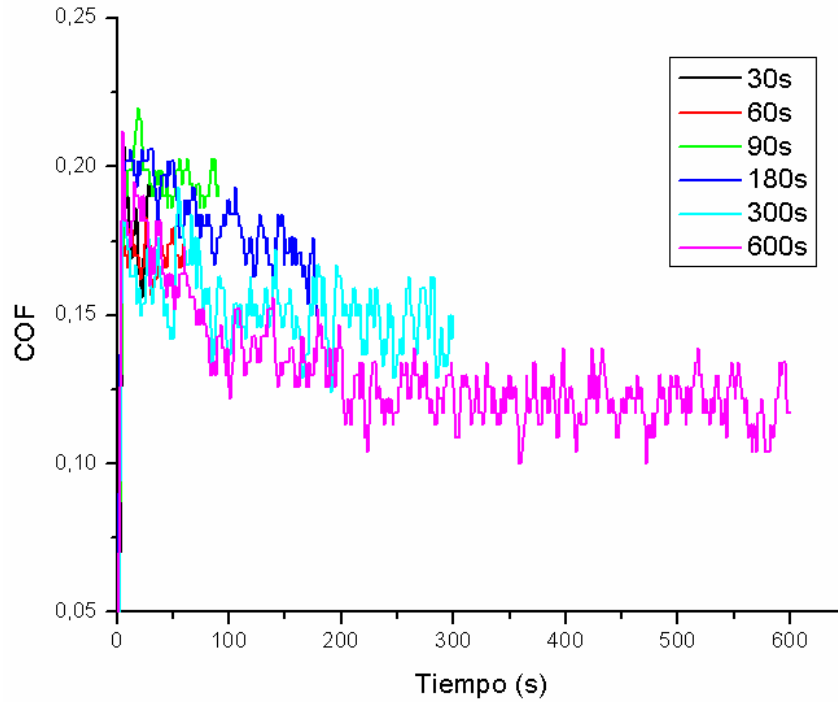


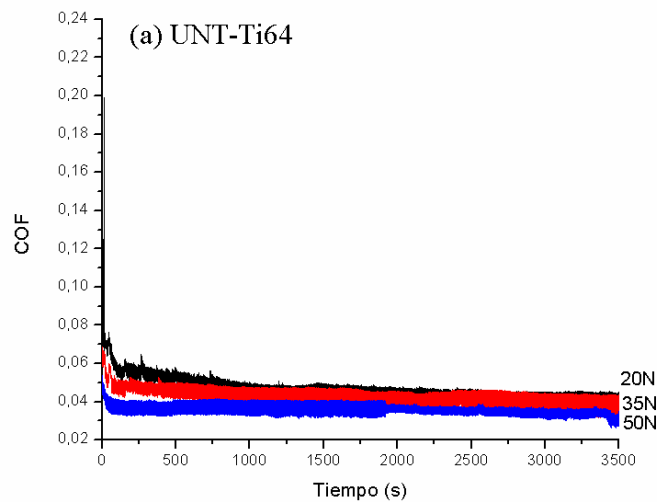
Figura 5.23 Curvas de COF vs tiempo en la etapa de Running-in para tiempos de 30,60,90, 180, 300 y 600 segundos bajo carga de 35 N.

En la etapa de acomodación se puede observar como la película de óxido se deforma con el tiempo debido a la carga aplicada; cuando se superan los esfuerzos de corte debido al proceso de deslizamiento se inicia una fractura y por consiguiente un desprendimiento de parte de la película como se observa en la figura a los 5 minutos, luego de esta etapa de acomodación se presenta un período de estado estacionario para cargas de 20 N y 50 N mientras que para la carga de 35N continua una tendencia decreciente en el COF (Ver Fig.5.22). Este comportamiento se genera debido a la baja adhesión de la película de óxido, por lo que partículas de esta se desprenden y quedan atrapadas entre las superficies en contacto generando posible desgaste abrasivo y adhesivo entre las superficies.

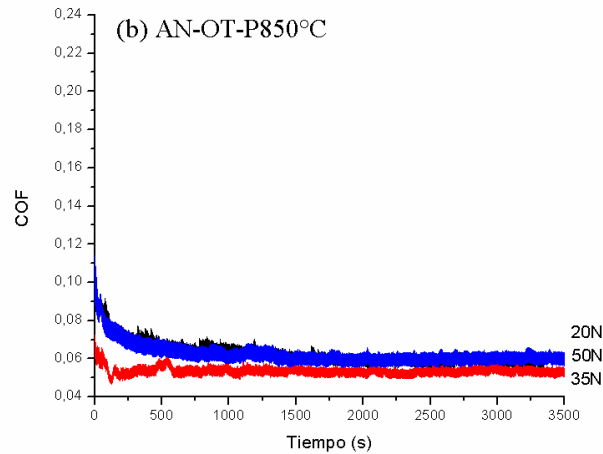
En general para el caso de muestras anodizadas se presenta pobre adhesión con el sustrato y su desprendimiento se presenta después de los 5 – 10 minutos para todas las cargas de trabajo; este efecto incrementa la velocidad de desgaste. En la literatura se encontró que este tipo de películas presentan pobre adhesión para contacto por deslizamiento, mientras que presentan buenas propiedades de oseointegración [8,15,59,120].

Anodizado y Oxidado térmicamente (AN-OT-P850°C).

La variación del Coeficiente de fricción de las muestras con tratamiento de oxidación térmica y muestras no modificadas en contacto lubricado con UHMWPE en función del tiempo son mostradas en las Figuras 5.24a y 5.24b respectivamente. Los valores obtenidos en muestras con tratamiento de oxidación térmica muestran valores de COF alrededor de 0.06, muy similares a los obtenidos en muestras no modificadas (UNT-Ti64).



a)



b)

Figura 5.24. Variación del Coeficiente de fricción de las muestras a) UNT-Ti64, y b) muestras oxidadas térmicamente en contacto lubricado con UHMWPE, con carga de 20, 35 y 50 N y tiempo de 60 minutos de prueba.

La figura 5.25 muestra la tasa de desgaste para muestras AN, AN-TO 850°C y AN-TO-P 850°C como función de la carga normal. Es importante resaltar que aunque las muestras AN-TO-P 850°C presentaron COF similar a muestras no modificadas (UNT-Ti64), su tasa de desgaste fue menor. Este comportamiento se debe entre otros a la buena adhesión generada entre el sustrato y la película, el incremento de dureza, un espesor de película mayor y un mejor comportamiento a la fricción, caso contrario de las muestra anodizadas que debido a su elevada rugosidad y rompimiento de la película genero mayor tasa de desgaste en el polímero.

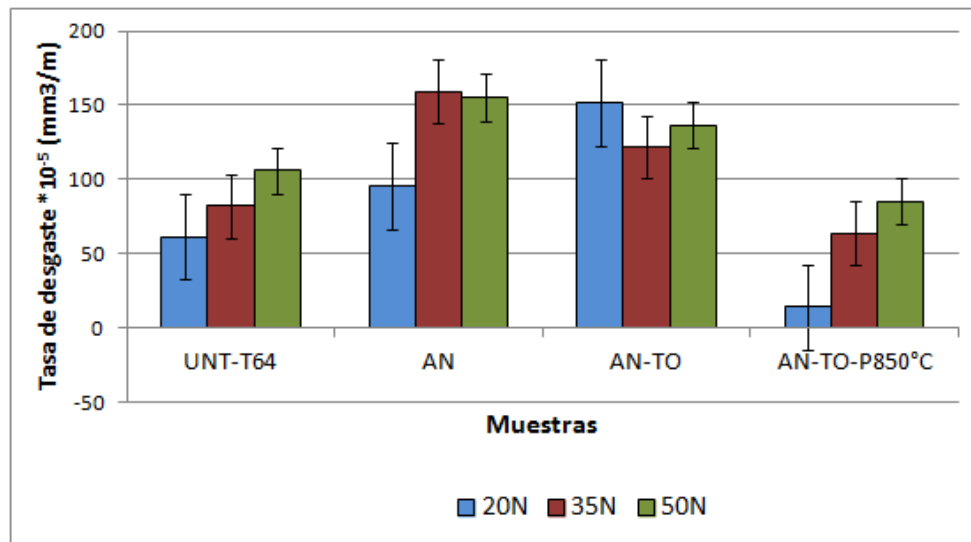


Figura 5.25 Tasa de desgaste del disco de polímero para muestras AN, AN-TO 850°C y AN-TO-P 850°C como función de la carga normal en prueba pin sobre disco lubricadas con

solución Ringer.

Comparando los parámetros de rugosidad con COF y tasa de desgaste, fue encontrado que la fricción y el desgaste incrementan con Ra y Rq. Por otra parte una relación inversa se presenta con los valores de asimetría, Rsk, pues entre más negativos son, menor es el desgaste generado. Este efecto puede estar relacionado a la presencia de grandes y numerosos valles y su efecto como repositorio de lubricante en el par tribológico, estimulando así la generación de una película fluida que minimiza el desgaste entre las superficies en contacto, caso que se evidencia en las muestras oxidadas térmicamente y pulidas. [39] [79].

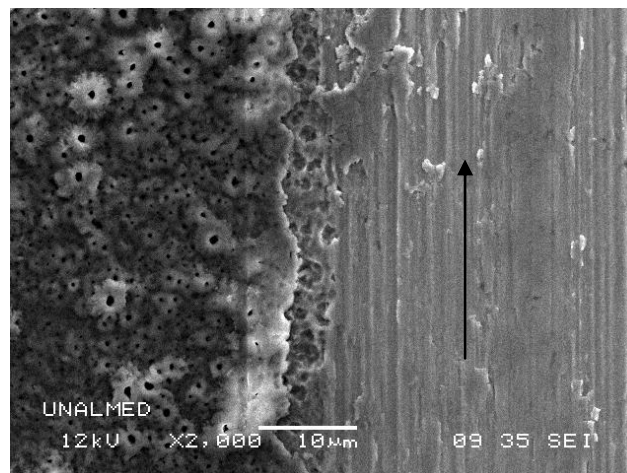
5.5.2. Mecanismos de daño de las películas

Una serie de mecanismos de desgaste se presentaron en la superficie de los materiales en contacto para las diferentes condiciones estudiadas.

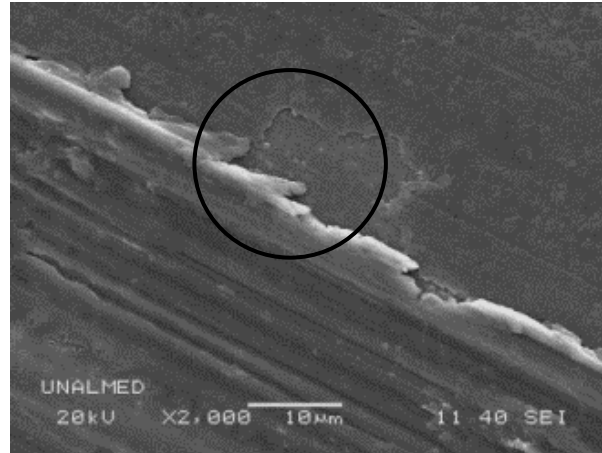
Anodizado tipo 1 (AN-G).

La Figura 5.26 muestra diferentes tipos de daños generados sobre la película de óxido y el UHMWPE en contacto. La Figura 5.26a muestra la superficie de titanio anodizado con evidencias de desgaste abrasivo, en este caso la película de óxido fue desprendida totalmente al final de la prueba, esto pudo generarse por acción de las mismas partículas desprendidas que al quedar atrapadas entre los dos cuerpos generan mayores tensiones ocasionando fractura y correspondiente desprendimiento de la película. La flecha indica la dirección de deslizamiento. En la Fig 5.26b se observan marcas de desgaste adhesivo, aquí parte del polímero es adherido a la superficie de la muestra AN, esta adhesión de material puede ser efecto del contacto con el substrato, debido a la afinidad que presenta la aleación de titanio con el UHMWPE [89].

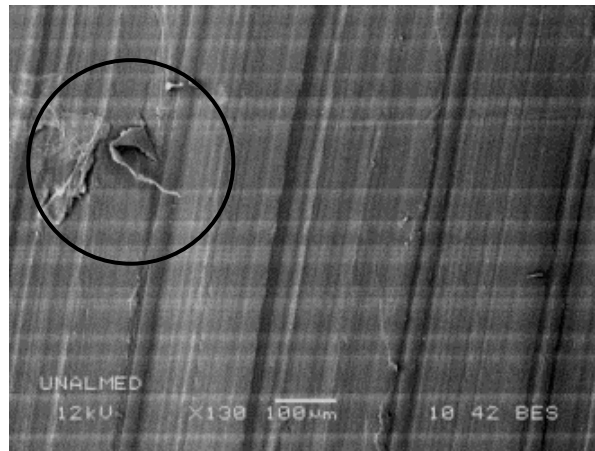
La Fig 5.26c muestra la huella dejada sobre el polímero, siguiendo el modelo de Bowden &Tabor [121] para fricción por deslizamiento se sabe que las partículas del material más duro generan un fenómeno de arado sobre la superficie más suave como se muestra aquí. Por efecto del aumento en la fuerza friccional se generan microcortes en los bordes de la huella, formando partículas de *debris* tipo cinta en este caso.



a)



b)

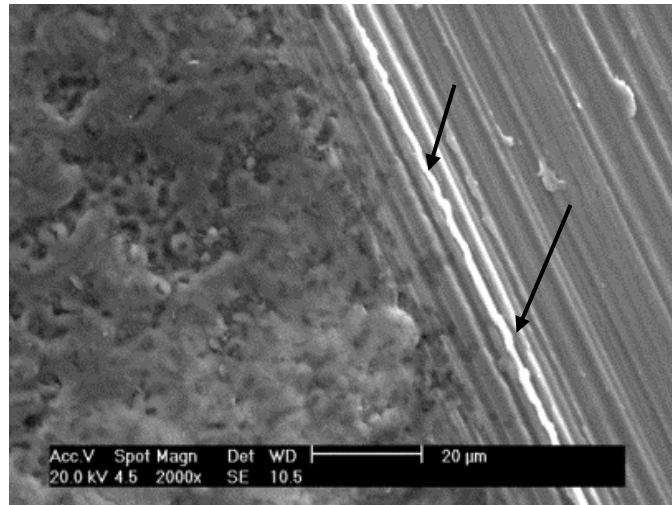


c)

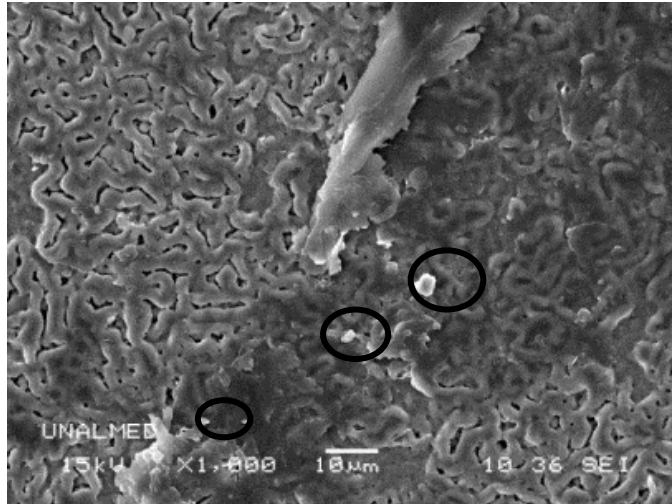
Figura 5.26 Mecanismos de desgaste presentes en muestras anodizadas tipo 1 (AN-G) a) abrasivo, b) adhesivo y en muestras de UHMWPE c) efecto de arado.

Anodizado tipo 2 (AN)

Los mecanismos de desgaste presentado en este tipo de proceso fueron muy similares al caso anterior, en la Figura 5.27 se puede observar en primer lugar una deformación de la película de óxido que se incrementa con el tiempo de prueba, igual que el caso anterior se genera un desprendimiento de la película de óxido generando partículas que quedan en medio de las 2 superficies. Por acción de las partículas y la carga aplicada se genera desgaste abrasivo sobre la muestra AN; cuando sucede este fenómeno y por la misma acción del polímero, parte de éste se adhiere a la muestra AN, generando desgaste adhesivo. Las flechas indican este fenómeno, Fig.5.27a. Las partículas de desgaste varían en su naturaleza durante el deslizamiento, en el caso de UHMWPE /AN se encontró *debris* compuesto por partículas en forma de cinta y algunas de forma irregular (Figura 4.27 b).



a)



b)

Figura 5.27 Muestras después de prueba pin sobre disco. a) Muestra AN con desgaste abrasivo y adhesivo, b) Partículas de *debris* en muestra AN. Las flechas indican la formación de labios como consecuencia de procesos abrasivos.

La figura 5.28 presenta el UHMWPE después de la prueba pin-disco. Se observó una severa deformación plástica y la formación de surcos en dirección paralela a la dirección de deslizamiento (deformación tipo arado), se encontró además que la rugosidad del polímero se incrementó después de la prueba. Algunos autores, estudiando Ti6Al4V-ELI en contacto con UHMWPE, encontraron deformación del polímero y características morfológicas muy similares a las aquí expuestas. Lo anterior indica que en muestras AN, la película se desprende y el sustrato queda expuesto y en contacto con el polímero [14,68,83].

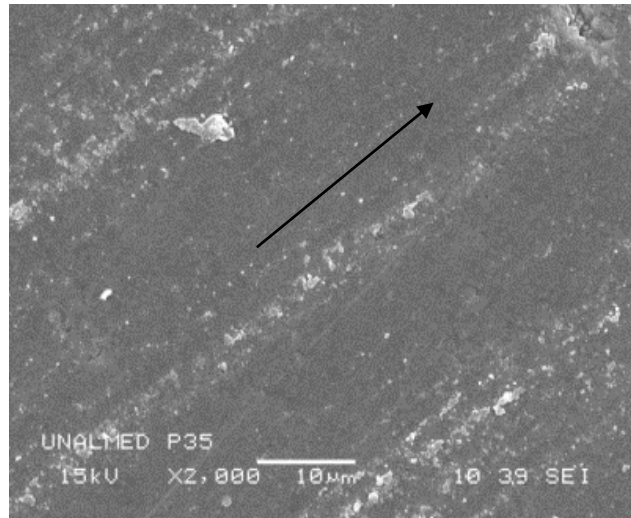


Figura 5.28 Micrografía MO de UHMWPE que presenta deformación plástica tipo arado. La flecha indica la dirección de deslizamiento.

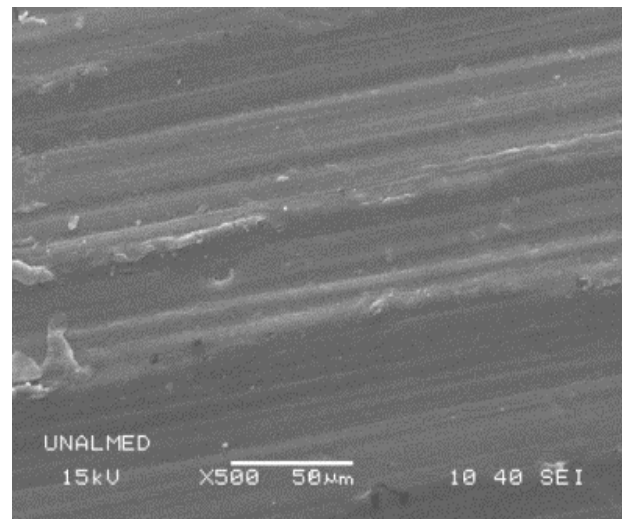
Anodizado y Oxidación térmica (AN-OT-P)

La figura 5.29 muestra una micrografía MEB de una muestra AN-OT-P850°C después de la prueba pin disco. La muestra AN-OT-P850°C no presentó daño sobre su superficie, este efecto se debe a la generación de películas de óxido tipo TiO_2 la cual cuenta con buenas propiedades mecánicas y tribológicas, como fue demostrado por algunos autores quienes bajo procesos de oxidación térmica a diferentes temperaturas y tiempos prolongados encontraron este tipo de óxidos que respondieron satisfactoriamente a las pruebas tribológicas desarrolladas [14,71,80].

Por otra parte estudios desarrollados por Shi et al [85], demostraron que el tratamiento de oxidación térmica genera una película de óxido que en contacto con UHMWPE posee una resistencia a la transferencia del polímero debido a su baja compatibilidad con el óxido [48] y a las características de mojabilidad adquiridas por el tratamiento de oxidación térmica, efecto que se ve en la figura 5.29a donde la adhesión de polímero es mínima. La Fig 5.29b muestra la huella dejada sobre el polímero después de la prueba pin disco, allí se observan pequeños canales sobre la superficie con una deformación leve, de igual forma se observan algunas partículas de *debris* de forma irregular.



a)



b)

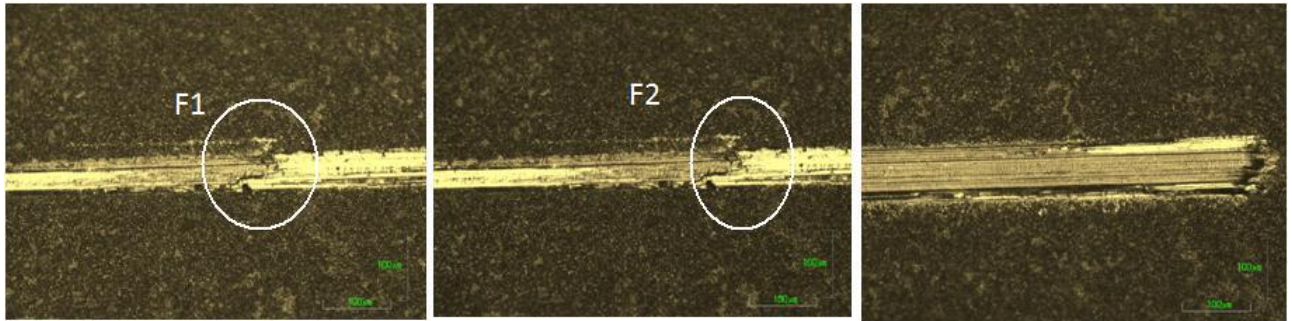
Figura 5.29 Imágenes MEB de a) muestra de titanio AN-OT-P850°C, b) muestra UHMWPE, huella generada sobre el polímero con el incremento de carga 35N. Las flechas muestran la dirección de deslizamiento.

5.5.3. Resistencia al rayado (Ensayo de esclerometría lineal).

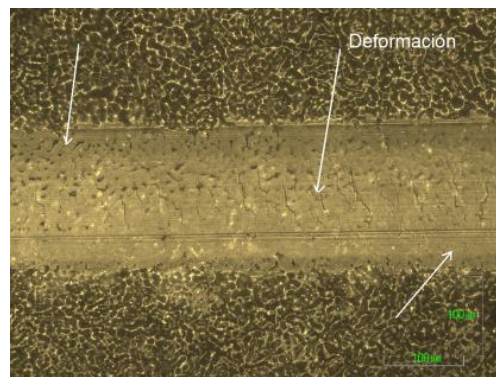
La figura 5.30a muestra la huella dejada por la prueba de esclerometría en muestras anodizadas (AN) y muestras con tratamiento térmico (AN-OT850°C). En el caso de muestras anodizadas se observa desprendimiento de la película debido a esfuerzos individuales y grietas interfaciales, con cargas por debajo de los 10N. F1 y F2 representan la primera y segunda falla según norma ASTM C1624 [107], es decir falla cohesiva y falla adhesiva. Para el caso de la segunda falla se deja ver parte del sustrato con el desprendimiento de la película de óxido. En algunos ensayos fue visible un efecto de deformación plástica en la parte inicial del

ensayo, donde el material removido es presionado de nuevo contra la superficie en contacto extendiendo sobre la huella, como se aprecia en la Fig 5.30b

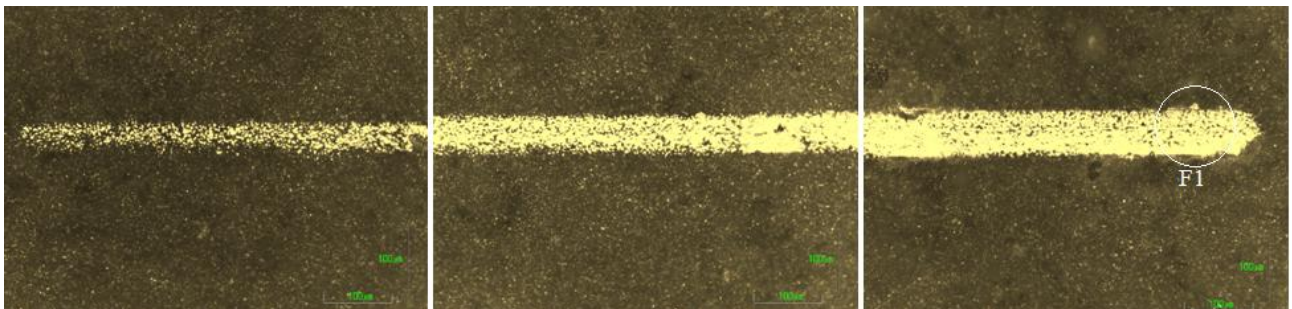
Para el caso de muestras AN-OT850°C se observa una leve deformación de las asperezas y en la parte final una superficie más uniforme y algo deformada. F1 representa una primera falla adhesiva por encima de los 40N de carga. (Fig. 5.30 c)



a)



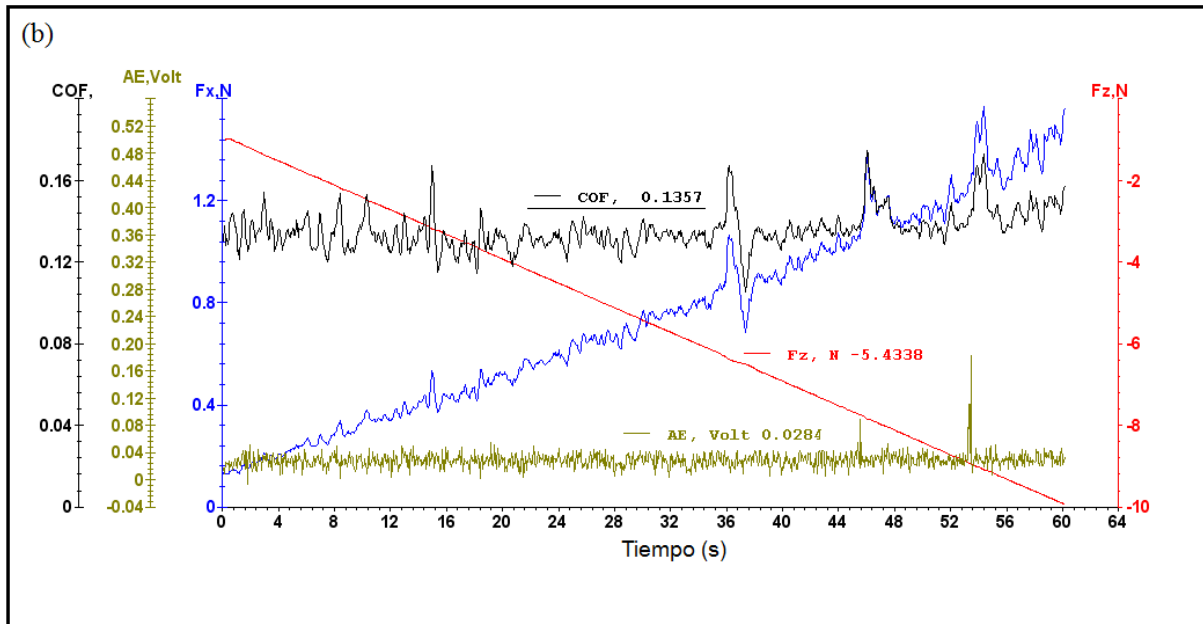
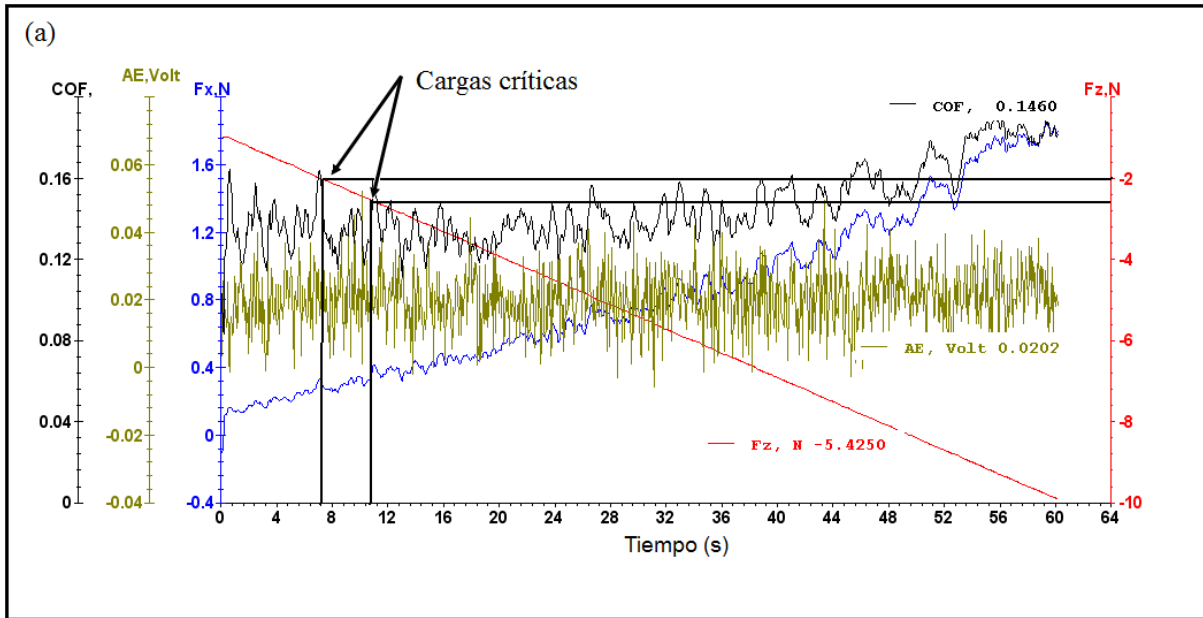
b)



c)

Figura 5.30 Huellas de abrasión producidas por prueba de esclerometría sobre la superficie de la capa de óxido, F1 y F2 según Norma ASTM C1624. a) Muestras AN, b) Muestra AN-evidencias de deformación plástica y c) Muestra AN-OT 850°C.

La figura 5.31 muestra el Coeficiente de fricción, la intensidad de emisión acústica y la fuerza normal contra tiempo en las pruebas con las muestras AN y AN-OT850°C con carga progresiva (1-50N). Para el caso de la figura 5.31a la falla 1 se presenta cerca de los 2 N, mientras que para las mismas condiciones no se presenta falla para muestras AN-TO850°C. Cuando la carga se incrementa hasta los 50N, se presenta una primera falla hacia los 24N y una segunda falla hacia los 45 N para el caso de muestras AN-TO850°C, demostrando así la mayor resistencia a la abrasión de las muestras con oxidación térmica en comparación con las que fueron solamente anodizadas.



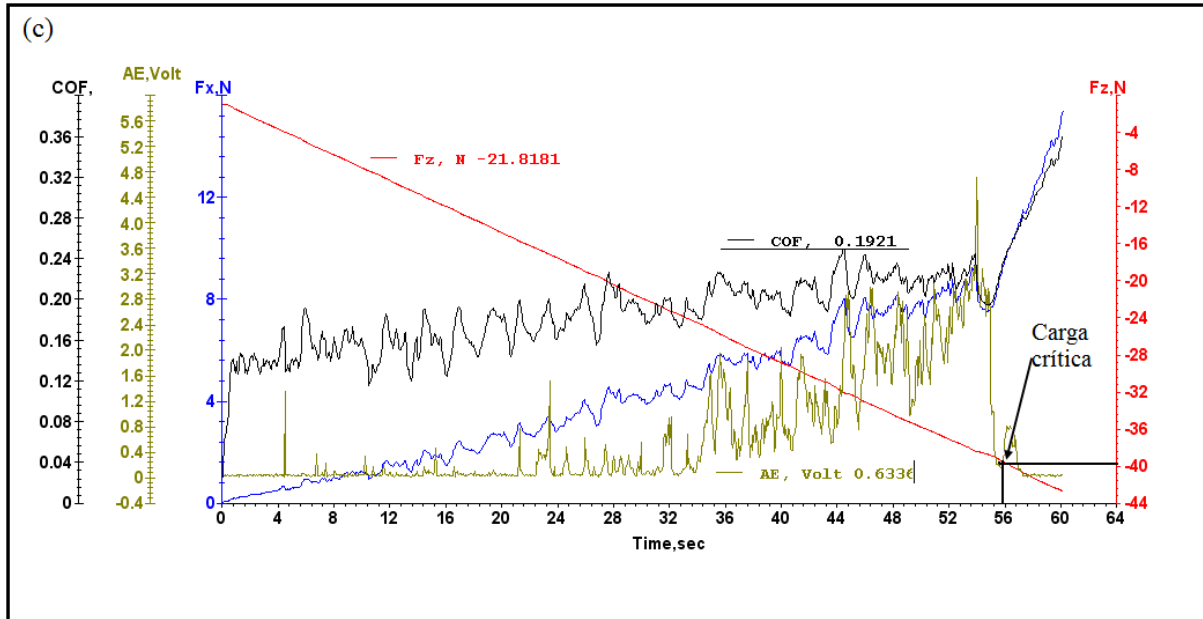


Figura 5.31 COF, Emisión acústica y fuerza normal contra tiempo en muestras a) anodizadas con carga entre 1-10N, b) AN-TiO850°C con carga entre 1-10N y c) AN-TiO850°C con carga entre 1 – 50N.

5.6 Análisis del régimen de lubricación

5.6.1. Análisis de las condiciones de contacto

Para determinar el Índice de plasticidad se utilizó el modelo propuesto por Archard y Onions en 1973 [122], quienes basados en los principios de Greenwood y Williamson encontraron un índice de plasticidad a partir de parámetros de las irregularidades de la superficie. Según estos autores si el índice dado es menor a 0.25 se dice que es un contacto elástico, mientras que si es mayor a 0.45 es un contacto plástico.

A partir de la Ecuación 5.1 se obtuvo el Índice de plasticidad para las muestras modificadas y no modificadas en contacto con UHMWPE. En el caso de la aleación modificada se asumió que presenta un espesor de película gruesa como para considerar las propiedades combinadas del sustrato y la capa de óxido.

$$\psi = \frac{E^*}{H} \left(\frac{\sigma}{\beta^*} \right) \quad \text{Ec 5.1}$$

Donde E^* es el módulo de elasticidad reducido, H es la dureza del material más blando (UHMWPE), σ es el parámetro de rugosidad RMS y β^* es el parámetro de rugosidad que indica una distancia de correlación, es decir una medida de la aleatoriedad de la superficie.

Los valores obtenidos de índice de plasticidad corresponden a 2.08, 3.1, 3.9 y 1.08 para muestras UNT-Ti64, AN, AN-OT850°C y AN-OT-P850°C respectivamente (todas en contacto con UHMWPE). Dado que el índice obtenido es mayor a 0.45, se considera que el tipo de contacto esperado para todos los casos es predominantemente plástico.

Bajo las condiciones de contacto plástico el área real de contacto (A_r) está dada por la relación de carga con respecto a la dureza del material más blando, y es independiente del área aparente (A_a) [45,83]. Para los pares tribológicos estudiados en esta investigación el área real de contacto es en promedio 48 veces menor que el área aparente para la carga máxima utilizada (50N) y casi 500 veces menor para la mínima carga utilizada (5N), en todos los casos. Tabla 5.13.

Tabla 5.13 Valores calculados de carga Normal, Presión media y Área real de contacto.

Carga Normal (N)	Presión Media (MPa)	A_r (m ²)	A_r/A_a^*
5	6.0	4.17E-07	0.0021
20	9.5	1.667E-06	0.0082
35	11.4	2.917E-06	0.0145
50	12.96	4.167E-06	0.021

* A_a : área aparente de contacto.

Es importante tener en cuenta para el caso de contacto con UHMWPE que el área real de contacto se incrementa con el tiempo y aplicación de la carga, esto debido a que hay una redistribución de esfuerzos cuando se supera un valor crítico de carga (8 MPa), como fue reportado por Teoh et al [123]. Por otra parte, para el caso de sólidos multicapa se sabe que si el radio de contacto es más grande que el espesor de capa, el efecto del módulo de Young y dureza será predominante del substrato y no de la capa [45], por lo anterior se hace necesario evaluar ciertas propiedades a partir de técnicas como nanoindentación, que permite evaluar de manera real el comportamiento de la película obtenida.

5.6.2 Espesor mínimo de película lubricante - $h_{\text{mín}}$

El espesor de película lubricante fue analizado en un contacto lubricado con Solución Ringer. El comportamiento de la película fluida corresponde a un fluido newtoniano simple dado que su viscosidad se mantiene constante con el incremento de tasa de corte (1/s), según las propiedades reológicas medidas (ver numeral 5.1.3).

Para el caso de estudio se asumió un régimen de lubricación EHL-blando, modelo utilizado en componentes modulares de prótesis de cadera cuando las superficies en contacto tienen bajo módulo elástico [48]. Esto es consistente con el bajo módulo elástico del UHMWPE y con el uso de presiones medias entre 6 y 12 MPa.

El espesor de película lubricante fue determinado a partir de la ecuación de Hamrock [73] basada en materiales de bajo módulo elástico. Esta ecuación se apoya en una serie de parámetros adimensionales de velocidad y de carga que relacionan la viscosidad (η), la carga (Wz), el módulo Elástico reducido de los cuerpos en contacto (E'), la velocidad relativa (\bar{u}) y el radio de contacto reducido (Rx). K es un factor de elipticidad que corresponde a 1 para casos de contacto circular:

$$h_{min}/Rx = 7.43U^{0.65}W^{-0.21}[1 - 0.85 \exp(-0.31k)] \quad \text{Ec. 5.2}$$

Teniendo en cuenta que:

$$U = \frac{\eta \bar{u}}{E' Rx} \quad \text{Ec.5.3}$$

$$W = \frac{Wz}{E' Rx^2} \quad \text{Ec.5.4}$$

La tabla 5.14 muestra los valores de espesor mínimo de película lubricante h_{min} para los diferentes contactos estudiados. Se consideró para los diferentes cálculos una carga de 20N, con velocidad de 0.3 m/s, viscosidad $\eta = 0.0035$ Pa-s, y asumiendo un contacto bola sobre plano.

El espesor mínimo de película lubricante fue muy similar para todos los casos, y aunque los valores de módulo elástico de las películas de óxido difieren en más de 50 MPa, la variación de módulo reducido no es significativa en comparación con la que se obtendría si se variaran la viscosidad o la velocidad relativa. Dado que el espesor de película lubricante puede ser muy similar a la rugosidad de las superficies en contacto (altura de las asperezas), se espera que se presente una mezcla de lubricación mixta y límite.

La predicción del régimen de lubricación se basa en la relación λ , que está dada por Dowson [124] como:

$$\lambda = \frac{h_{min}}{Rq'} \quad \text{Ec.5.5}$$

Donde h_{min} corresponde al espesor mínimo de película lubricante y Rq' al parámetro de rugosidad compuesta evaluada. Los valores de λ obtenidos (ver Tabla 5.14) indican que un régimen de **lubricación límite** es el más probable en este tipo de contactos.

Tabla 5.14 Valores de h_{\min} para los diferentes pares tribológicos en estudio.

Par Tribológico	Rq ₁ (μm)	Rq ₂ (μm)	h_{\min} (μm)*	λ	COF
UNT-Ti64 / UHMWPE	0.03	0.2	0.0386	0.192	0.044
AN / UHMWPE	0.35	0.2	0.0387	0.096	0.094
AN-OT/ UHMWPE	0.5	0.11	0.0386	0.076	0.164
AN-OT-P/ UHMWPE	0.1	0.09	0.0386	0.288	0.052

*(L=20N, $\eta = 0.0035$ Pa.s)

La tabla 5.15 muestra los valores de h_{\min} y λ , en función de la carga y el tiempo de ensayo, para el contacto AN/UHMWPE y AN-OT-P850°C/UHMWPE. Allí se observa que el espesor de película lubricante disminuye con el incremento de carga, mientras que el valor de λ cambia tanto con el tiempo como con la carga, debido a que este último está afectado por la rugosidad de la superficie y ésta cambia por la deformación generada en el contacto.

Según estas consideraciones, en el caso de contacto AN-OT-P850°C/UHMWPE, no se logra mantener un espesor de película EHL entre las superficies en deslizamiento, generando contacto entre las asperezas y una posible lubricación límite. En este caso las fuerzas repulsivas que se generan en el contacto soportan la carga y disminuyen la fricción en el par tribológico, como lo demuestran algunos autores como Bhushan, Mattei y Jalali [32,45,125]. Para el caso AN/UHMWPE, es clara la lubricación límite, allí el espesor de película lubricante es casi 3 veces menor que en contacto con muestras modificadas, y los valores de λ son menores a 0.1, este efecto pudo generarse debido al incremento de la rugosidad por efecto de las partículas de óxido desprendidas durante el contacto.

Tabla 5.15 Valores de h_{\min} , λ y Rq' obtenidos en los pares AN/UHMWPE y AN-OT-P850°C/UHMWPE, en tiempos de ensayo de 0, 10 y 60 minutos y cargas de 20, 35 y 50N

	CARGA	Tiempo(mín)	h_{\min} (m)	λ	Rq'
AN	20 N	t_0	3.87E-8	0.09	0.42
		t_{10}	3.87E-8	0.17	0.22
		t_{60}	3.87E-8	0.21	0.18
	35N	t_0	3.44E-8	0.11	0.32
		t_{10}	3.44E-8	0.14	0.24
		t_{60}	3.44E-8	0.14	0.24
	50N	t_0	3.19E-8	0.10	0.32
		t_{10}	3.19E-8	0.14	0.22
		t_{60}	3.19E-8	0.15	0.22
AN-OT-P850°C	20 N	t_0	1.069E-7	0.49	0.20
		t_{10}	1.069E-7	0.78	0.11
		t_{60}	1.069E-7	0.88	0.10
	35N	t_0	9.52E-8	0.62	0.13
		t_{10}	9.52E-8	0.74	0.10
		t_{60}	9.52E-8	0.89	0.07
	50N	t_0	8.83E-8	0.44	0.18
		t_{10}	8.83E-8	0.68	0.10
		t_{60}	8.83E-8	0.77	0.08

5.6.3. Relación H/E

Como ha sido demostrado por algunos autores, la relación entre dureza y módulo elástico es un parámetro que ofrece correlaciones útiles con la resistencia al desgaste en tribosistemas específicos [91].

A partir de pruebas de nanoindentación se encontraron valores de dureza y módulo de elasticidad de las muestras UNT-Ti64, AN y AN-OT850°C, como se observa en la tabla 5.16. El incremento de dureza en muestras AN-OT850°C se debió entre otros a una dura capa de óxido obtenida y a efectos generados por la difusión de oxígeno.

La relación H/E obtenida fue de 0.03, 0.061 y 0.079 para muestras UNT-Ti64, AN y AN-OT-P850°C respectivamente (Ver tabla 5.16). Se observa un incremento de este parámetro que según Leyland et al [91], conlleva a recubrimientos más resistentes y de mayor durabilidad, donde una combinación apropiada de propiedades entre el sustrato y el recubrimiento permite minimizar esfuerzos internos que conllevan a fallas en este tipo de sistemas.

Se encontró además que los valores de módulo elástico de las superficies modificadas no superaron el valor del módulo elástico del sustrato, lo cual reduce los esfuerzos interfaciales entre el sustrato y el recubrimiento.

Tabla 5.16 Dureza (H) y Módulo de elasticidad (E), de muestras modificadas y no modificadas, por pruebas de nanoindentación.

	UNT-Ti64	AN	AN-OT850°C
E (GPa)	110.20	85.68	121.77
H (GPa)	3.36	5.26	9.66
H/E	0.0305	0.061	0.079

5.6.4. Alteraciones de la capa de óxido como consecuencia del contacto

La Figura 5.32a muestra una secuencia de la deformación de la capa de óxido a carga creciente desarrollado por prueba de esclerometría. En la zona 1 se observa como la capa se deforma, cerrando las cavidades y generando una estructura porosa más homogénea; en la zona 2 se observa como esas cavidades se reducen en tamaño y empieza a crearse una superficie más lisa, y por último en la zona 3 se observa una zona muy lisa con mínima porosidad. Este comportamiento adaptable de la superficie lleva a una reducción transitoria en el valor del coeficiente de fricción y permite prever un aumento del valor de λ puesto que la rugosidad se reduce dinámicamente como consecuencia del contacto.

Este comportamiento dinámico de la capa de óxido podría permitirle cumplir una función semejante a la del cartílago en las articulaciones, tal y como fue descrita entre otros por Hlaváček et al y Dowson [126,127]. Para cumplir tal propósito son fundamentales las características de elasticidad, porosidad, y permeabilidad bajo carga de la capa de óxido, pero existe una limitante de gran importancia y es la baja tenacidad a la fractura de la capa cuando se la compara con la del cartílago sano promedio.

Por otra parte en el caso de películas oxidadas térmicamente, Fig.5-32b, y debido a la dureza de la superficie y su elevada rugosidad, se observa en la zona 1 una leve deformación de las asperezas, en la zona 2 aumenta la zona de contacto y por lo tanto el proceso de deformación; ya en la parte final, se ha generado una película más uniforme y lisa, en la que aún hay cierto grado de porosidad que podrían generar un efecto de sustentación hidrodinámica del lubricante.

Lo que se observó en las pruebas desarrolladas en esta investigación muestra, sin embargo, que debido a la alta rugosidad al inicio del contacto, el efecto positivo de adaptación de la capa de óxido en términos del aumento gradual de λ con el tiempo no es significativo a menos que se realice un pulido adecuado antes de iniciar las pruebas. Esto garantizaría un período de acomodación más corto, con menos daño de las superficies, y el par tribológico podría alcanzar más rápidamente niveles altos de estabilidad.

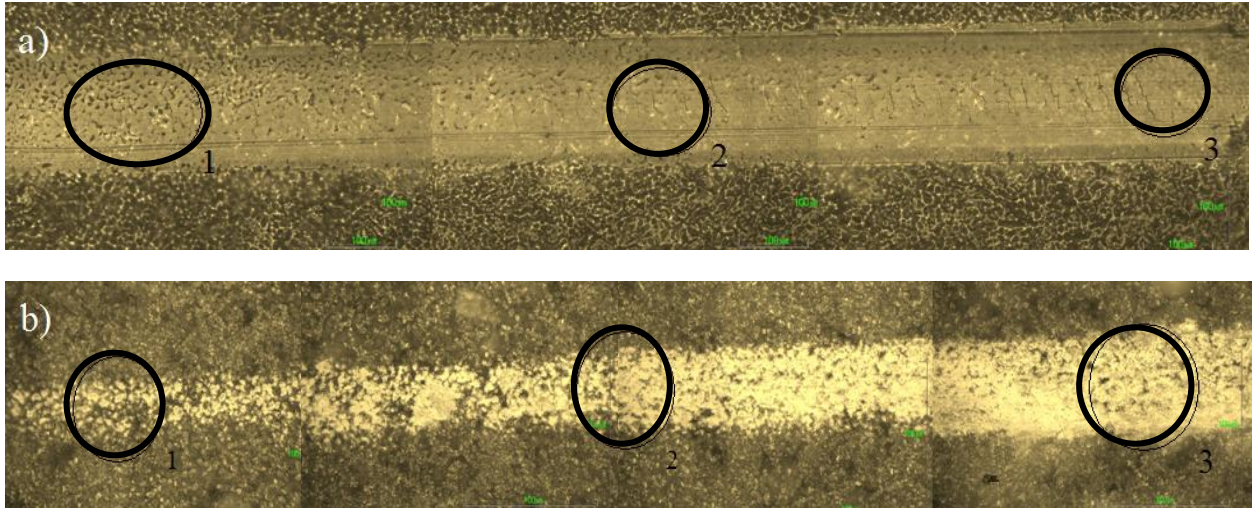


Figura 5.32 a) Muestra AN deformada a carga constante entre 1 y 10 N, b) Muestra AN-TO850°C a carga constante entre 1-50N. Microscopio óptico 100X.

5.6.5 Curvas de Stribeck

La figura 5.33 muestra las curvas de Stribeck (COF vs Z) para muestras de UNT-Ti64, AN, AN-TO850°C y AN-TO-P850°C en contacto lubricado (Solución Ringer) con UHMWPE, para cargas de 5, 20, 35 y 50 N; en la Figura 5.34 se muestran en mayor detalle las curvas para cargas de 20, 35 y 50 N, por la fuerte variación que presenta la carga más baja (5N).

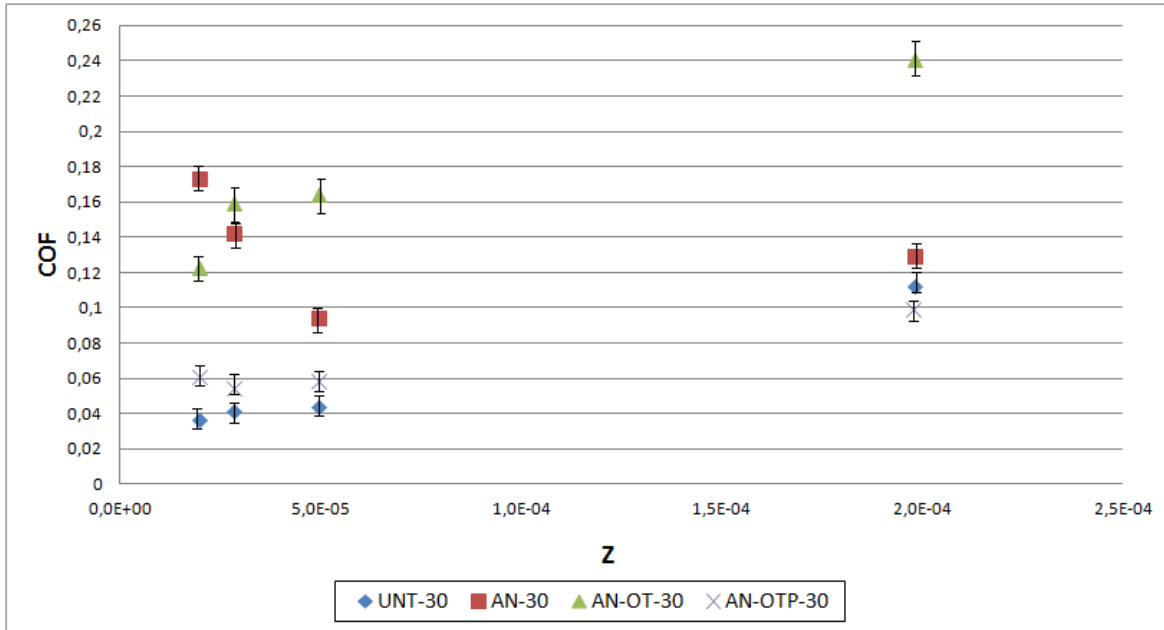


Figura 5.33 COF vs Z ($\mu\eta/N$) en muestras a) UNT-Ti64, b) AN, c) AN-TO850°C y d) AN-TO-P850°C a 30 minutos de prueba, para cargas de 5, 20, 35 y 50N. Ensayos con solución Ringer.

A partir de las curvas de Stribeck, se encuentra que el régimen de lubricación en muestras anodizadas AN/UHMWPE - presentan una disminución del Coeficiente de fricción en función del incremento del parámetro de Sommerfeld (Z), lo que podría indicar un régimen de lubricación mixta, sin embargo teniendo en cuenta que el valor de λ obtenido es menor que 1 se puede decir que el régimen de lubricación en este par fue del tipo límite, lo cual fue evidenciado por el desgaste intenso que se generó en las superficies de contacto, con el desprendimiento progresivo de la película de óxido.

El coeficiente de fricción tuvo, no obstante, una variación de $\pm 40\%$ entre las diferentes cargas. Esta variación se puede asociar al hecho de que el comportamiento de las superficies en contacto cambia durante la prueba debido al rompimiento de la capa de óxido, lo que puede ocasionar variaciones en el espesor de la película líquida y generar contacto entre las asperezas y fricción entre ellas.

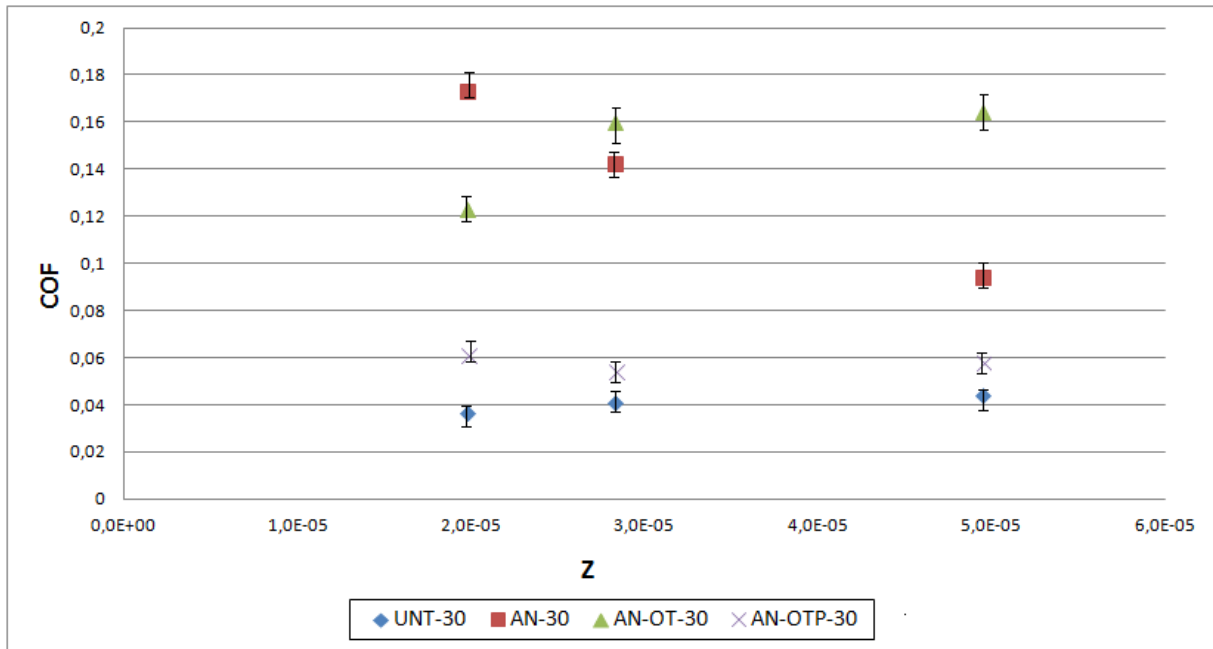


Figura 5.34. COF vs Z ($\mu\eta/N$) en muestras a) UNT-Ti64, b) AN, c) AN-TO850°C y d) AN-TO-P850°C a 30 minutos de prueba, para cargas de 20,35 y 50N. Ensayos con solución Ringer.

En el par AN-OT-850°C/UHMWPE se observó un incremento del COF con el aumento del parámetro de Sommerfeld, lo cual podría sugerir el establecimiento de un régimen de lubricación hidrodinámico (HL); no obstante, el COF obtenido es alto en comparación a muestras no modificadas y a los valores típicamente reportados en la literatura para dicho régimen. En consecuencia, este efecto se atribuyó al incremento de rugosidad generado por la oxidación térmica [22,23,70,72,80,85], el cual es responsable por el aumento de los esfuerzos de contacto localizados. Es importante notar que estudios en articulaciones humanas han mostrado que el cartílago, a pesar de presentar una rugosidad relativamente elevada (R_a de hasta 5 μm), al poseer un módulo elástico bajo (típicamente entre 10 y 50 MPa) se deforma elásticamente durante el contacto dando lugar a una superficie “transiente” más lisa y con líquido sinovial atrapado y presurizado en múltiples cavidades, lo que desplaza el régimen de lubricación de la condición límite-mixta hacia elasto-hidrodinámica (EHD) e incluso hasta hidrodinámica (HD) [124], [128].

Los resultados de esta investigación muestran que la modificación superficial de la aleación Ti6Al4V-ELI tiene el potencial para generar un comportamiento similar al del cartílago, pero es necesario un control fino de las condiciones de anodizado, oxidación térmica e incluso de operaciones de pulido mecánico posterior a la oxidación. En efecto, al someter las muestras oxidadas térmicamente a un proceso de pulido disminuyó la rugosidad y mejoró de manera significativa el COF, aproximadamente en un 60%. Por otra parte se encontró que el tipo de óxido formado, TiO_2 , mejoró las propiedades de resistencia al desgaste de este material,

debido a sus propiedades de dureza, estabilidad química, distribución de planos y sus características de mojabilidad, así como la incompatibilidad que presenta frente al UHMWPE, que lo hace menos propenso al desgaste adhesivo [39,70,72,129].

En la curva de Stribeck para el par AN-OT-P850°C/UHMWPE se presentó un punto de inflexión característico de lubricación EHL, el cual es consistente con la baja tasa de desgaste medida. No obstante, las evidencias de desgaste adhesivo en la superficie de contacto indican que existe una mezcla entre régimen EHL y régimen Mixto. Por otra parte, las características de mojabilidad presentes en el tipo de óxido formado, TiO₂ tipo rutilo, refuerzan la tendencia al establecimiento del régimen EHD, debido principalmente a su naturaleza hidrofílica y su elevada energía de superficie [89,130].

Finalmente el comportamiento del par UNT-Ti64/UHMWPE presentó una tendencia lineal creciente muy uniforme en el COF, con una fuerte variación de casi 3 veces con respecto a la carga más baja aplicada; en general, puede decirse que dominó un tipo de régimen entre límite y mixto debido a que los valores de COF son estables alrededor de 0.045 y hay evidencias de desgaste adhesivo. Este resultado es consistente con estudios desarrollados en simuladores de cadera, en los que se encontró que el régimen característico de este tipo de contacto es una combinación entre mixto y límite, especialmente para contacto metal – polímero, con valores de COF entre 0.02 y 0.06 [2,17, 16,18].

La figura 5.35 muestra la Curva de Stribeck para muestras no modificadas y muestras anodizadas lubricadas con Suero bovino.

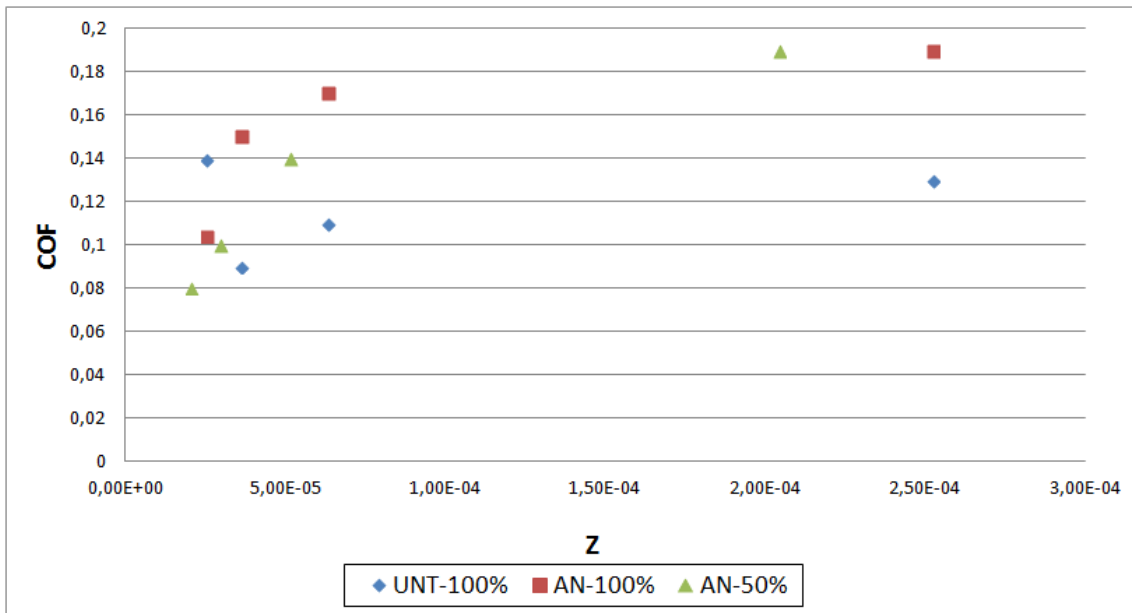


Figura 5.35 COF vs Z ($\mu\eta/N$) en muestras a) UNT-Ti64,-100% SB b) AN-100%-SB, c) AN-50%-SB, para cargas de 5,20,35 y 50N. En Solución de suero bovino a 50 y 100% de concentración.

En este caso la lubricación con Suero Bovino se aplicó solo a muestras AN, en 2 concentraciones de 50 y 100%. Según la curva de Stribeck para los diferentes pares tribológicos en estudio se encontró que los experimentos fueron llevados a cabo bajo condición entre régimen mixto y límite, siendo dominante la tendencia hacia este último ($\mu > 0.09$). Por otra parte se presentó una mayor fluctuación en muestras no modificadas.

El comportamiento de la curva de Stribeck para el par AN-50%/UHMWPE, presentó una tendencia creciente en su COF con respecto a Z; estos valores fueron menores que los obtenidos para muestras tratadas con 100% de suero bovino debido a su incremento de viscosidad, así como el grado de mojabilidad presente en la muestra modificada, la cual es superior a las condiciones UNT-100% y AN-100%. En general, puede decirse que dominó un tipo de régimen límite, ya que los valores encontrados de COF están por encima de 0.08 y las evidencias de desgaste abrasivo confirman esta teoría.

CONCLUSIONES

En relación a los procesos de anodizado aplicado sobre la superficie de la aleación se puede concluir:

- a. Las película de óxido obtenidas por Anodizado tipo 1(AN-G) fueron porosas con tamaño de poros entre 0.4 y 0.8 μm , el cual disminuyó con el tiempo de anodizado. El espesor de película obtenido estuvo entre 500 y 800 nm. La rugosidad de la película estuvo influenciada por el efecto de rompimiento dieléctrico, especialmente a bajas densidades de corriente (10 mA/cm^2). La morfología obtenida es principalmente amorfa con presencia parcial de algunos depósitos de estructuras cristalinas tipo TiO , TiO_2 y Ti_2O_3 .
- b. La película obtenida por Anodizado tipo 2(AN) presentó una estructura tipo canal con tamaño de poro entre 1 y 2 μm y espesor del orden de $5.5 \pm 0.8 \mu\text{m}$. Su estructura fue más cristalina que el Anodizado tipo 1 con presencia de óxidos Ti_2O_3 y TiO_2 (anatasa). La rugosidad se incrementó en este tipo de películas debido a su crecimiento electrolytico, en orden de Ra de $0.28 \pm 0.004 \mu\text{m}$.

En relación a las películas oxidadas térmicamente:

- a. El incremento de temperatura generó cambios microestructurales con formación de estructuras cristalinas tipo anatasa y rutilo. La transformación de fase de anatasa a rutilo generó incremento del espesor y dureza de la película.
- b. El espesor final obtenido fue de $30.2 \pm 0.8 \mu\text{m}$ con rugosidad del orden de Ra de 0.6 ± 0.2 .

En relación al comportamiento tribológico de las diferentes películas de óxido obtenidas:

- a. En el contacto AN-G /UHMWPE, el COF incremento con el tiempo de prueba y densidad de corriente, este efecto se presento debido a una baja resistencia de la película de óxido, que generó desprendimiento de ésta en tiempos cortos de ensayo.
- b. Para contacto AN/UHMWPE se presentaron valores promedio de COF de 0.1, 0.16 y 0.18 para cargas de 20, 35 y 50N respectivamente. Se presentó variación en las curvas de COF debido a la deformación y adhesión de polímero, este efecto de adhesión disminuye la rugosidad de la superficie y facilita el deslizamiento.

CONCLUSIONES

- c. La dureza de la película AN fue menor que la del sustrato, lo que generó una baja adhesión entre ellos y un desprendimiento de la película a cargas por debajo de los 10N.
- d. Las películas oxidadas térmicamente y pulidas (AN-OT-P850°C) mostraron valores bajos de COF alrededor de 0.06 ± 0.01 , muy similares a los obtenidos en muestras no modificadas.
- e. La tasa de desgaste en contacto AN-OT-P850°C/UHMWPE fue menor que en muestras no modificadas. Este efecto fue generado por la buena adhesión entre el sustrato y la película, así como el incremento de dureza en la película.

En relación de los mecanismos de daño presentes:

- a. Los dos tipos de anodizado realizados presentaron desgaste adhesivo y abrasivo en contacto con UHMWPE. Este tipo de desgaste se agudizó debido al desprendimiento de la película de óxido.
- b. Las películas oxidadas térmicamente presentaron buenas propiedades mecánicas y tribológicas. Esto fue demostrado en pruebas de esclerometría lineal donde la Falla adhesiva se presentó por encima de los 40N. Por otra parte se evidenciaron pequeñas deformaciones sobre el polímero y desgaste irregular.
- c. El tipo de óxido generado sobre muestras oxidadas térmicamente fue TiO_2 (Rutilo), el cual fue el responsable de incrementar la dureza y mejorar las propiedades de resistencia al desgaste del material modificado.
- d. La relación H/E fue de 0.079 para muestras oxidadas térmicamente, en comparación con 0.03 para muestras base, lo anterior indicó que una combinación adecuada de estos parámetros conduce a recubrimientos más resistentes y de mayor durabilidad, porque minimiza esfuerzos internos que conllevan a fallas entre el sustrato y el recubrimiento debido a un gradiente funcional entre la matriz de titanio y la película anodizada y oxidada térmicamente.

En relación al régimen de lubricación:

- a. Los valores obtenidos de índice de plasticidad corresponden a 2.08, 3.1, 3.9 y 1.08 para muestras UNT-Ti64, AN, AN-OT850°C y AN-OT-P850°C respectivamente, según estos valores el tipo de contacto para todos los contactos es predominantemente plástico.
- b. El espesor de película lubricante estuvo entre 40 y 100 nm y el valor de λ entre 0.07 y 0.28. Según estos resultados y de acuerdo a los mecanismos de daño presentes en la mayoría de los casos prevaleció un Régimen de lubricación límite, sin embargo en el caso de muestras AN-OT-P850°C, se presentó una mezcla entre Régimen límite y mixto.
- c. La deformación plástica sufrida sobre la película de óxido tipo AN, presentó un comportamiento dinámico a bajas cargas, este efecto unido a características de

porosidad, permeabilidad y elasticidad pudo preveer un aumento de λ , puesto que la rugosidad se redujo como consecuencia del contacto.

- d. La deformación bajo carga de la película oxidada térmicamente fue mínima, y aunque el valor de λ incrementó con el tiempo de ensayo, éste no fue significativo, debido a la elevada rugosidad inicial de la muestra, fue entonces evidente la necesidad de un pulido previo que garantice una estabilidad del contacto en corto tiempo.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS.

- a. Desarrollar ensayos de desgaste más largos y comprender los mecanismos de desgaste que se presentan en aleaciones de titanio modificadas.
- b. Analizar mediante procesos de nanoindentación, la relación H/E en películas obtenidas por oxidación térmica en un rango de temperatura entre 450 y 750°C. y determinar las propiedades tribológicas de estas capas en contacto con polímero y metal.
- c. Evaluar el régimen de lubricación respecto a los cambios microestructurales de las películas de óxido obtenidas a diferentes temperaturas en aleaciones de titanio.

REFERENCIAS

- [1] J.D. Park, J. B., Bronzino, *Biomaterials , Principles and Applications*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2000, 2000.
- [2] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications.*, WILEY-VCH, Weinheim, 2003.
- [3] R. Hsu, C. Yang, C. Huang, Y. Chen, Investigation on the corrosion behavior of Ti–6Al–4V implant alloy by electrochemical techniques, *Materials Chemistry and Physics*. 86 (2004) 269–278.
- [4] A.S. Mogoda, Y.H. Ahmad, W.A. Badawy, Corrosion Behaviour of Ti–6Al–4V Alloy in Concentrated Hydrochloric and Sulphuric Acids, *Journal of Applied Electrochemistry*. 34 (2004) 873–878.
- [5] S. Assis, S. Wolyneec, I. Costa, Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 1815–1819.
- [6] K.-H. Kim, T.-Y. Kwon, S.-Y. Kim, I.-K. Kang, S. Kim, Y. Yang, et al., Preparation and characterization of anodized titanium surfaces and their effect on osteoblast responses., *The Journal of Oral Implantology*. 32 (2006) 8–13.
- [7] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran, Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*. 52 (2006) 839–846.
- [8] H.-J. Song, S.-H. Park, S.-H. Jeong, Y.-J. Park, Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes, *Journal of Materials Processing Technology*. 209 (2009) 864–870.
- [9] Y.-T. Sul, C.B. Johansson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, et al., Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: the oxide thickness, micropore configurations, surface roughness, crystal structure and chemical composition., *Biomaterials*. 23 (2002) 491–501.
- [10] C. Marino, E.M. De Oliveira, R.C. Rocha-, S.R. Biaggio, On the stability of thin-anodic-oxide films of titanium in acid phosphoric media, *Corrosion Science*. 43 (2001) 1465–1476.

- [11] K. Das, S. Bose, A. Bandyopadhyay, Surface modifications and cell-materials interactions with anodized Ti., *Acta Biomaterialia*. 3 (2007) 573–85.
- [12] E. Ingham, J. Fisher, The role of macrophages in osteolysis of total joint replacement., *Biomaterials*. 26 (2005) 1271–86.
- [13] K.G. Budinski, Tribological properties of titanium alloys, *Wear*. 151 (1991) 203–217.
- [14] H. Dong, Potential of improving tribological performance of UHMWPE by engineering the Ti6Al4V counterfaces, *Wear*. 225-229 (1999) 146–153.
- [15] X. Liu, P. Chu, C. Ding, Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 47 (2004) 49–121.
- [16] A. Vadiraj, M. Kamaraj, Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys, *Tribology International*. 40 (2007) 82–88.
- [17] E. Krasicka-Cydzik, Gel-like layer development during formation of thin anodic films on titanium in phosphoric acid solutions, *Corrosion Science*. 46 (2004) 2487–2502.
- [18] S. Vangils, Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, *Surface and Coatings Technology*. 185 (2004) 303–310.
- [19] R. Narayanan, S.K. Seshadri, Phosphoric acid anodization of Ti–6Al–4V – Structural and corrosion aspects, *Corrosion Science*. 49 (2007) 542–558.
- [20] M.V. Diamanti, M.P. Pedferri, Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation, *Corrosion Science*. 49 (2007) 939–948.
- [21] A. Biswas, J. Dutta Majumdar, Surface characterization and mechanical property evaluation of thermally oxidized Ti-6Al-4V, *Materials Characterization*. 60 (2009) 513–518.
- [22] A. Biswas, I. Manna, U.K. Chatterjee, U. Bhattacharyya, D.J. Majumdar, Evaluation of electrochemical properties of thermally oxidised Ti–6Al–4V for bioimplant application, *Surface Engineering*. 25 (2009) 141–145.
- [23] H. Güleriyüz, H. Cimenoglu, Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion – wear behaviour of a Ti – 6Al – 4V alloy, *Biomaterials*. 25 (2004) 3325–3333.
- [24] A.R. Ebrahimi, F. Zarei, R.A. Khosroshahi, Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy, *Surface and Coatings Technology*. 203 (2008) 199–203.

- [25] D. Rodríguez, Obtención de capas de nitruro de titanio por tratamientos termoquímicos en Titanio y Ti6Al4V y caracterización de las propiedades para aplicaciones biomédicas, Universidad Politecnica de Cataluña, 1999.
- [26] J. Vydehi, Titanium Alloys, Taylor & Francis group, Boca-raton-Florida, 2006.
- [27] ASTM Norma, F67-06. Standard Specification for Unalloyed Titanium , for Surgical Implant Applications., ASTM Copyright. (2006) 1–5.
- [28] L. Córdoba, Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente, Universidad Nacional de Colombia, 2009.
- [29] G. Lütjering, J. Williams, Titanium, Second edi, New York, 2007.
- [30] S.M. Kurtz, UHMWPE Biomaterials Handbook, 2nd Editio, Academic Press Inc, Philadelphia, PA, 2009.
- [31] J. Gunther, R.M. Rose, J. Long, Effect of Medical Implants, Wear. 4 (1994) 157–175.
- [32] L. Mattei, F. Di Puccio, B. Piccigallo, E. Ciulli, Lubrication and wear modelling of artificial hip joints: A review, Tribology International. 44 (2011) 532–549.
- [33] A. Ianuzzi, C. Mkandawire, Applications of UHMWPE in Total Ankle Replacements, Second Edi, Elsevier Inc., 2006.
- [34] S. Kurtz, UHMWPE-Biomaterials Handbook, 2nd ed., Philadelphia, PA, 2009.
- [35] L. Ceschini, E. Lanzoni, E. et. a. Martini, Comparison of dry sliding friction and wear of Ti6Al4V alloy treated by plasma electrolytic oxidation and PVD coating., Wear. 264 (2008) 88–95.
- [36] Y. Liu, Microstructure developed in the surface layer of Ti-6Al-4V alloy after sliding wear in vacuum, Materials Characterization. 50 (2003) 275–279.
- [37] S. Roessler, R. Zimmermann, D. Scharnweber, C. Werner, H. Worch, Characterization of oxide layers on Ti6Al4V and titanium by streaming potential and streaming current measurements, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 26 (2002) 387–395.
- [38] S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. anodizing, Materials Science and Engineering: C. 30 (2010) 921–927.
- [39] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports. 48 (2003) 53–229.

- [40] I. Proubasta, J. Gil, J. Planett, Fundamentos de Biomecánica y biomateriales., Ediciones Ergon S.A., Madrid. España, 1997.
- [41] M. Comin, R. Dejoz, A. Et, Biomecánica articular y sustituciones protésicas, IBV. Instituto de Biomecánica de Valencia. Martin Impresores, S.L., Valencia, 1998.
- [42] V. Voegeli, Lecciones básicas de biomecánica del aparato locomotor, Springer, 2000.
- [43] G. Stachowiak, A. Batchelor, Enginnering Tribology, Third Ed., Elsevier B.V., Burlington,USA, 2005.
- [44] K. Zum Garh, Microestructure and wear of materials, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1987.
- [45] B. Bhushan, Introduction to tribology, John Wiley & Sons, New York, 2002.
- [46] K. Grote, E. Antonsson, Handbook - Mechanical Engineering, Springer, 2010.
- [47] B. Bhushan, G. Wei, P. Haddad, Friction and wear studies of human hair and skin, Wear. 259 (2005) 1012–1021.
- [48] I.M. Hutchings, Tribology: Friction and Wear of Engineering Materials, Edward Arn, London, 1992.
- [49] A. Suarez, Efecto de la textura superficial en el desempeño a fricción de un cojinete plano de deslizamiento, Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [50] C. Ferrer, V. Amigó, Tecnología de materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2005.
- [51] R. Schutz, H. Watkins, Recent developments in titanium alloy application in the energy industry, Materials Science and Engineering A. 243 (1998) 305–315.
- [52] D. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, Titanium in medicine, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 2001.
- [53] I. Gurrappa, D.V. Reddy, Characterisation of titanium alloy, IMI-834 for corrosion resistance under different environmental conditions, Journal of Alloys and Compounds. 390 (2005) 270–274.
- [54] M.A. Khan, R.L. Williams, D.F. Williams, In-vitro corrosion and wear of titanium alloys in the biological environment., Biomaterials. 17 (1996) 2117–26.
- [55] L. Le Guéhennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq, Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration., Dental Materials : Official Publication of the Academy of Dental Materials. 23 (2007) 844–54.

- [56] Z. Jin, M. Stone, E. Ingham, J. Fisher, (v) *Biotribology*, *Current Orthopaedics*. 20 (2006) 32–40.
- [57] C. Larsson, P. Thomsen, B.O. Aronsson, M. Rodahl, J. Lausmaa, B. Kasemo, et al., Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses., *Biomaterials*. 17 (1996) 605–16.
- [58] W. Chrzanowski, J. Szewczenko, J. Tyrlikheld, J. Marciniak, J. Zak, Influence of the anodic oxidation on the physicochemical properties of the Ti6Al4V ELI alloy, *Journal of Materials Processing Technology*. 162-163 (2005) 163–168.
- [59] Y. Shibata, D. Suzuki, S. Omori, R. Tanaka, a Murakami, Y. Kataoka, et al., The characteristics of in vitro biological activity of titanium surfaces anodically oxidized in chloride solutions., *Biomaterials*. 31 (2010) 8546–55.
- [60] J. Li, M. Sun, X. Ma, Structural characterization of titanium oxide layers prepared by plasma based ion implantation with oxygen on Ti6Al4V alloy, *Applied Surface Science*. 252 (2006) 7503–7508.
- [61] I. Milosev, M. Metikos-Huković, H.H. Strehblow, Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy., *Biomaterials*. 21 (2000) 2103–13.
- [62] H. Song, M. Kim, G. Jung, M. Vang, Y. Park, The effects of spark anodizing treatment of pure titanium metals and titanium alloys on corrosion characteristics, *Surface and Coatings Technology*. 201 (2007) 8738–8745.
- [63] N. Kuromoto, R. Simao, G. Soares, Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages, *Materials Characterization*. 58 (2007) 114–121.
- [64] I. Apachitei, B. Lonyuk, L.E. Fratila-Apachitei, J. Zhou, J. Duszczuk, Fatigue response of porous coated titanium biomedical alloys, *Scripta Materialia*. 61 (2009) 113–116.
- [65] M.V. Diamanti, M. Sebastiani, V. Mangione, B. Del Curto, M.P. Pedefferri, E. Bemporad, et al., Multi-step anodizing on Ti6Al4V components to improve tribomechanical performances, *Surface and Coatings Technology*. (2012).
- [66] S.M. Hsu, M. Shen, Wear prediction of ceramics, *Wear*. 256 (2004) 867–878.
- [67] M. Geetha, a. K. Singh, R. Asokamani, a. K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*. 54 (2009) 397–425.

- [68] X.Y. Li, H. Dong, W. Shi, New insights into wear of Ti6Al4V by ultra-high molecular weight polyethylene under water lubricated conditions, *Wear*. 250 (2001) 553–560.
- [69] F.J. Gil, M.P. Ginebra, J. a Planell, Surface hardening by anodizing and heat treatments of Ti6Al4V alloys for articular prostheses., *Bio-medical Materials and Engineering*. 12 (2002) 271–81.
- [70] H. Dong, T. Bell, Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment, *Wear*. 238 (2000) 131–137.
- [71] D. Xiong, Y. Yang, Y. Deng, Bio-tribological properties of UHMWPE against surface modified titanium alloy, *Surface and Coatings Technology*. (2012) 4–7.
- [72] Z. Abdolldhi, A.A.M. Ziaee, A. Afshar, Investigation of Titanium Oxide Layer in Thermal-Electrochemical Anodizing of Ti6Al4V Alloy, *Biomolecular Engineering*. (2009) 44–48.
- [73] B. Hamrock, D. Dowson, Elastohydrodynamic lubrication of elliptical contacts for material of low elastic modulus, *Journal of Lubrication Technology. Trans ASME*. 100 (1978) 236–45.
- [74] A. Pichat, L.-M. Rabbe, J. Rieu, A. Rambert, C. Chabrol, M. Robelet, Effect of ion implantation on titanium alloy / polyethylene and 316L stainless steel / polyethylene friction couples running in joint prostheses, *Surface and Coatings Technology*. 45 (1991) 15–22.
- [75] H. Cho, W. Wei, H. Kao, C. Cheng, Wear behavior of UHMWPE sliding on artificial hip arthroplasty materials, *Materials Chemistry and Physics*. 88 (2004) 9–16.
- [76] A. Wang, A. Essner, V.K. Polineni, C. Stark, J.H. Dumbleton, Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements, *Tribology International*. 31 (1998) 17–33.
- [77] A. Buford, T. Goswami, Review of wear mechanisms in hip implants: Paper I – General, *Materials & Design*. 25 (2004) 385–393.
- [78] S. Alhassan, T. Goswami, Wear rate model for UHMWPE in total joint applications, *Wear*. 265 (2008) 8–13.
- [79] M. Sedlacek, B. Podgornik, J. Vizintin, Influence of surface preparation on roughness parameters, friction and wear, *Wear*. 266 (2009) 482–487.
- [80] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization, *Materials Chemistry and Physics*. 119 (2010) 337–346.

- [81] F. Yildiz, a. F. Yetim, a. Alsarar, I. Efeoglu, Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment, *Wear*. 267 (2009) 695–701.
- [82] S. Jacobson, S. Hogmark, Surface modifications in tribological contacts, *Wear*. 266 (2009) 370–378.
- [83] N.K. Myshkin, M.I. Petrokovets, a. V. Kovalev, Tribology of polymers: Adhesion, friction, wear, and mass-transfer, *Tribology International*. 38 (2005) 910–921.
- [84] R. Roest, B. a. Latella, G. Heness, B. Ben-Nissan, Adhesion of sol–gel derived hydroxyapatite nanocoatings on anodised pure titanium and titanium (Ti6Al4V) alloy substrates, *Surface and Coatings Technology*. 205 (2011) 3520–3529.
- [85] W. Shi, Tribological behaviour and microscopic wear mechanisms of UHMWPE sliding against thermal oxidation-treated Ti6Al4V, *Materials Science and Engineering A*. 291 (2000) 27–36.
- [86] M.P. Gispert, a. P. Serro, R. Colaço, B. Saramago, Friction and wear mechanisms in hip prosthesis: Comparison of joint materials behaviour in several lubricants, *Wear*. 260 (2006) 149–158.
- [87] C.N. Elias, Y. Oshida, J.H.C. Lima, C.A. Muller, Relationship between surface properties (roughness, wettability and morphology) of titanium and dental implant removal torque., *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 1 (2008) 234–42.
- [88] D.M. Mulvihill, M.E. Kartal, D. Nowell, D. a. Hills, An elastic–plastic asperity interaction model for sliding friction, *Tribology International*. 44 (2011) 1679–1694.
- [89] Y. Luo, L. Yang, M. Tian, Influence of Bio-Lubricants on the Tribological Properties of Ti6Al4V Alloy, *Journal of Bionic Engineering*. 10 (2013) 84–89.
- [90] S.R. Golish, P. a Anderson, Bearing surfaces for total disc arthroplasty: metal-on-metal versus metal-on-polyethylene and other biomaterials., *The Spine Journal : Official Journal of the North American Spine Society*. 12 (2012) 693–701.
- [91] A. Leyland, A. Matthews, On the significance of the H / E ratio in wear control : a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour, 246 (2000) 1–11.
- [92] A. Unsworth, S.C. Scholes, S.L. Smith, A.P.D. Elfick, H.A. Ash, Tribology of Replacement Hip Joints, (2000) 195–202.
- [93] F.J. Jin ZM, Dowson D, Analysis of fluid film lubrication in artificial hip joint replacements with surfaces of high elastic modulus, *Proc Inst Mech Eng H*. 211 (1997) 247–56.

- [94] M.T. Mathew, P. Srinivasa Pai, R. Pourzal, a. Fischer, M. a. Wimmer, Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status, *Advances in Tribology*. 2009 (2009) 1–12.
- [95] M.P. Heuberger, M.R. Widmer, E. Zobeley, R. Glockshuber, N.D. Spencer, Protein-mediated boundary lubrication in arthroplasty., *Biomaterials*. 26 (2005) 1165–73.
- [96] A. Mavraki, P.M. Cann, Lubricating film thickness measurements with bovine serum, *Tribology International*. 44 (2011) 550–556.
- [97] C. Myant, P. Cann, In contact observation of model synovial fluid lubricating mechanisms, *Tribology International*. (2012) 1–8.
- [98] Y. Lu, Z. Liu, A calculated model for the porosity effect of a self-lubricating composite on its lubrication property, *Tribology International*. 60 (2013) 169–175.
- [99] ASTM Norma, F-136-Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401)., ASTM Copyright. (2012) 6–10.
- [100] ASTM Norma, E3-11 Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens 1, ASTM Copyright. (2011) 1–12.
- [101] ASTM Norma, F732-00-Standard Test Method for Wear Testing of Polymeric Materials Used in Total Joint, ASTM Copyright. 00 (2000) 1–11.
- [102] ASTM Norma, D2240-05-Standard Test Method for Rubber Property — Durometer Hardness 1, ASTM Copyright. 05 (2005) 1–13.
- [103] A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J. Celis, Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer’s solution, *Wear*. 261 (2006) 987–993.
- [104] J. Geringer, B. Forest, P. Combrade, Fretting-corrosion of materials used as orthopaedic implants, *Wear*. 259 (2005) 943–951.
- [105] A. Afshar, M. Vaezi, Evaluation of electrical breakdown of anodic films on titanium in phosphate-base solutions, *Surface and Coatings Technology*. 186 (2004) 398–404.
- [106] ASTM Norma, G-99- Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus 1, ASTM Copyright. 05 (2011) 1–5.
- [107] ASTM-, C-1624-Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of ceramic coatings by quantitative single point scatch testing., American Society of Mechanical Engineers. 05 (2011) 1–28.

- [108] T.R. Thomas, *Rough Surfaces*, T.R.Thomas, Longman Inc., New York, 1982.
- [109] J. Yao, The influences of lubricant and material on polymer/CoCr sliding friction, *Wear*. 255 (2003) 780–784.
- [110] C. Estupiñán, H.A., Salazar, J., Peña, Y., Vasquez, Correlación experimental entre la resistencia ala corrosión de Ti6Al4V en solución Ringer, anodizada en H2SO4 y los parámetros de tiempo y voltaje electrolítico., *Scientia*. (2007) 227–232.
- [111] A. Bandyopadhyay, F. Espana, V.K. Balla, S. Bose, Y. Ohgami, N.M. Davies, Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants., *Acta Biomaterialia*. 6 (2010) 1640–8.
- [112] W. Simka, A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, et al., Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 8962–8968.
- [113] Y. Wang, T. Lei, B. Jiang, L. Guo, Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution, *Applied Surface Science*. 233 (2004) 258–267.
- [114] C.-H. Park, M.Y. Jung, L.D. Tijing, H.B. Lee, N.S. Kim, C.S. Kim, Characterization and biostability of HA/Ti6Al4V ACL anchor prepared by simple heat-treatment, *Ceramics International*. 38 (2012) 5385–5391.
- [115] D. Sivaramakrishna, Y. Brama, Y. Sun, Thick rutile layer on titanium for tribological applications, *Tribology International*. 40 (2007) 329–334.
- [116] L. Gonzalez, Síntesis Sonoquímica de TiO2 y estudio de sus propiedades Optoelectrónicas., Instituto Politécnico Nacional-México D.F., 2009.
- [117] S.R. Paital, N.B. Dahotre, Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 66 (2009) 1–70.
- [118] J.J. Ramsden, D.M. Allen, D.J. Stephenson, J.R. Alcock, G.N. Peggs, G. Fuller, et al., The Design and Manufacture of Biomedical Surfaces, *CIRP Annals - Manufacturing Technology*. 56 (2007) 687–711.
- [119] M.T. Mathew, T. Uth, N.J. Hallab, R. Pourzal, a. Fischer, M. a. Wimmer, Construction of a tribocorrosion test apparatus for the hip joint: Validation, test methodology and analysis, *Wear*. 271 (2011) 2651–2659.
- [120] A.F. Yetim, Investigation of wear behavior of titanium oxide films, produced by anodic oxidation, on commercially pure titanium in vacuum conditions, *Surface and Coatings Technology*. 205 (2010) 1757–1763.

- [121] F. Bowden, D. Tabor, Friction and lubrication of solids, Clarendon Press, Oxford, 1964.
- [122] R.A. Onions, J.F. Archard, The contact of surfaces having a random structure, Journal of Physics D: Applied Physics. 6 (1973) 289–304.
- [123] S.H. Teoh, W.H. Chan, R. Thampuran, An elasto-plastic finite element model for polyethylene wear in total hip arthroplasty., Journal of Biomechanics. 35 (2002) 323–30.
- [124] D. Dowson, Z.M. Jin, Microelastohydrodynamic lubrication of sinovial joints., Engineering in Medicine. 15 (1986) 63–65.
- [125] D. Jalali-Vahid, M. Jagatia, D. Dowson, Elastohydrodynamic lubrication analysis of UHMWPE hip joint replacements, in: D. et. a. Dowson (Ed.), Thinning Films and Tribological Interfaces, Elsevier Science B.V., 2000: pp. 329–339.
- [126] D. Dowson, C. Taylor, T. Childs, G. Dalmaz, Lubricants and Lubrication, Elsevier S, 1995.
- [127] M. Hlaváček, Lubrication of the human ankle joint in walking with the synovial fluid filtrated by the cartilage with the surface zone worn out: steady pure sliding motion., Journal of Biomechanics. 32 (1999) 1059–69.
- [128] T. Moghani, J.P. Butler, S.H. Loring, Determinants of friction in soft elastohydrodynamic lubrication., Journal of Biomechanics. 42 (2009) 1069–74.
- [129] L. Gonzalez, Sintesis sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas., Instituto Politécnico Nacional, 2009.
- [130] B. Panjwani, N. Satyanarayana, S.K. Sinha, Tribological characterization of a biocompatible thin film of UHMWPE on Ti6Al4V and the effects of PFPE as top lubricating layer, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 4 (2011) 953–960.
- [131] S. Williams, D. Jalali-Vahid, C. Brockett, Z. Jin, M.H. Stone, E. Ingham, et al., Effect of swing phase load on metal-on-metal hip lubrication, friction and wear., Journal of Biomechanics. 39 (2006) 2274–81.
- [132] S.C. Scholes, A. Unsworth, R.. Hall, R. Scott, The effects of material combination and lubricant on the friction of total hip prostheses, Wear. 241 (2000) 209–213.

ANEXOS

Anexo 1. Registro de análisis de proteínas totales en Suero Bovino. Laboratorio Agrolab – Lab. Clínico veterinario.



INFORME DE RESULTADOS DE LABORATORIO			
Profesional que solicita	MERCEDES CELY	CODIGO (S):	2440 N.N
Teléfono / email	3013534199	Fecha de toma de muestra	01/06/2011
Propietario	UNIVERSIDAD NACIONAL	Fecha de ingreso:	13/06/2011
Predio / Empresa	PAYSANDU	Fecha de reporte:	13/06/2011
Departamento	ANTIOQUIA	Examen solicitado:	PROTEINAS TOTALES POR REFRACTOMETRO
Municipio	SANTA HELENA	Especie / Raza	Bovino/
Vereda	NO REPORTA	Sexo / Edad	Hembra / adulto
Propósito del examen	Diagnostico	Factura: Debe: X	Cancelo: Abono:

Bovinos Pruebas Bioquímicas determinados en suero sanguíneo:

Parámetro	Resultado	Valores De Referencia Unidades
Proteinas totales	6.0 mg/dl	6,7 – 7,4

NOTA: RESULTADO VALIDO PARA LA MUESTRA ANALIZADA.

EL LABORATORIO SE CIÑE A LA IDENTIFICACION DEL VIAL O TUBO

CAROL ELENA OROZCO F
Médico Veterinario Zootecnista

GLORIA INES RIVERA LUNA
Analista de Laboratorio-Bacterióloga C.M.A.