

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN PRESENCIA
DE FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V
RECUBIERTA CON HIDROXIAPATITA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Rubén Darío Briceño Botino

Caracas, noviembre 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN PRESENCIA
DE FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V
RECUBIERTA CON HIDROXIAPATITA**

Tutora académica: Prof. Sonia Camero

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Rubén Darío Briceño Botino

Caracas, noviembre 2007



ACTA

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado titulado:

**“ESTUDIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN
PRESENCIA DE FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS DE UNA
ALEACIÓN Ti6Al4V RECUBIERTA CON HIDROXIAPATITA”**

presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. **Rubén Dario Briceño Botino**, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requerimientos establecidos para optar al título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levante la presente Acta en Caracas, a los veintiún días del mes de Noviembre del dos mil siete.

Profa. Sonia Camero
Tutora Académica

Profa. Ruth Bisbal
Jurado

Profa. Anna Di Prinzio
Jurado



VEREDICTO

Los suscritos, miembros del Jurado examinador designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el **Br. Rubén Darío Briceño Botino**, CI. 16.369243, el cual lleva por título: **“Estudio de la susceptibilidad a la corrosión en presencia de fluidos corporales simulados de una aleación Ti6Al4V recubierta con hidroxiapatita”** decidimos conferirle una **MENCIÓN HONORÍFICA** como premio al esfuerzo realizado y como estímulo a la actividad creativa demostrada en el transcurso de la elaboración de esta Tesis de Grado.

En fe de lo cual se levante la presente Acta en Caracas, a los veintiún días del mes de Noviembre del dos mil siete, dejándose constancia que, de acuerdo a la normativa vigente actuó como Coordinador del Jurado examinador la Profa. Sonia Camero

Prof. Sonia Camero
Tutor - Coordinadora

Prof. Ruth Bisbal
Jurado

Prof. Anna Di Prinzio
Jurado

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, le doy *gracias a Dios* por haberme dado salud y la energía para emprender el logro de mis objetivos.

A *mis padres*, quienes me acompañan y apoyan incondicionalmente en el alcance de mis metas y se enorgullecen de mis logros.

A mis profesoras, *Sonia Camero y Gema Gonzáles*, para quienes no encuentro las palabras que describan el inmenso agradecimiento que siento por ellas, por la confianza depositada en mi, por todo su apoyo incondicional, paciencia, y por compartir sus valiosos conocimientos.

Al *Grupo de Investigadores del Departamento de Ingeniería III del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC)*: María Elena, Amaya y Lisbeth quienes siempre me brindaron apoyo y colaboración en el desarrollo de este trabajo. Un especial agradecimiento al Químico *Rafael Villalba* y al Físico *Antonio Monsalve*, por la disposición de ayudarme en todo momento y por sus valiosos consejos en el desarrollo de este trabajo.

Al profesor *Adalberto Rosales*, por darme la oportunidad de trabajar en el laboratorio de corrosión de la *Universidad Simón Bolívar* y por la disposición de ayudarme en todo momento.

Hago extensivo mi agradecimiento al *Centro de Microscopia Electrónica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela*, por la cooperación prestada en todo momento.

Rubén Darío Briceño Botino

DEDICATORIA

A mis padres, quienes me han brindado su apoyo incondicional en todos los momentos que han transcurrido en mi vida y han forjado en mi la constancia y el empeño de trabajar para ser profesional y continuar en el camino hacia el progreso y la realización.

A mi hijo, Rubén Darío, quien representa la mayor motivación en estos momentos de mi vida para el logro de todas mis metas.

Rubén Darío Briceño Botino.

RESUMEN

Briceño B. Rubén D.

ESTUDIO DE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN EN PRESENCIA DE FLUIDOS CORPORALES SIMULADOS DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V RECUBIERTA CON HIDROXIAPATITA

Tutor Académico: Profa. Sonia Camero, Tutor Industrial: Profa. Gema González. Tesis, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. 2007, pág. 139

Palabras claves: Hidroxiapatita, fosfato de calcio, método biomimético, bioactividad, biomaterial, tratamiento alcalino, pasivación térmica, corrosión, aleación Ti6Al4V.

En el presente trabajo se estudió la formación de recubrimientos de apatita mediante el método biomimético sobre la superficie de una aleación Ti6Al4V, a través de Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.) con Microanálisis Químico por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.), posteriormente se estudió la susceptibilidad a la corrosión de los mismos luego de 0, 120 y 240 h de inmersión en una solución de fluido corporal simulado (SBF) a través de la técnica electroquímica de polarización potenciodiámica y se evaluaron los productos formados sobre la superficie de los recubrimientos a través de Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.) con Microanálisis Químico por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.). Además la aleación Ti6Al4V se caracterizó química y microestructuralmente a través de Difracción de Rayos X (D.R.X.) y Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.) con Microanálisis Químico por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.). Los recubrimientos de apatita sobre la aleación Ti6Al4V se obtuvieron a partir de tres condiciones diferentes: la primera consiste en someter la aleación en estudio a una pasivación térmica a 600 °C por 1 h y luego sumergirla durante 7 días en una solución similar al fluido corporal concentrada en iones calcio (SBFCa), esta condición es llamada recubrimiento 1; la segunda condición consiste en someter a la aleación a una pasivación térmica a 600 °C por 1 h y luego sumergirla durante 7 días en una solución buffer salina de fosfato (PBS), esta es llamada recubrimiento 2; y la tercera condición consiste en someter a la aleación con

NaOH 5M a 70 °C por 24 h, seguido de un tratamiento de pasivación térmica a 600 °C por 1 h y por último es sumergida durante 7 días en una solución similar al fluido corporal concentrada en iones calcio (SBFCa). A partir de los resultados se corroboró que la aleación en estudio corresponde a una aleación designada como Ti6Al4V constituida por granos equiaxiales de fase α con fase β intergranular. Los resultados del análisis mediante M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la formación de los recubrimientos, muestran que en las tres condiciones se formó una capa de apatita no uniforme sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V. Sin embargo, en el recubrimiento 3 se obtuvo que la capa de apatita abarcó mayor área superficial en comparación con los otros dos recubrimientos, esto es atribuido a que la capa hidrogel de titanato sódico es más bioactiva que la capa de óxido de titanio cuando son expuestas en SBFCa por 7 días. Los resultados de la polarización potenciodinámica muestran que luego de 240 h de inmersión en SBF, el recubrimiento 2 es más resistente a la corrosión que el recubrimiento 1, seguido del recubrimiento 3. Los resultados de la caracterización de los productos formados sobre los recubrimientos ensayados electroquímicamente muestran que luego de 240 h de inmersión en SBF, el recubrimiento 1 presentó una mayor bioactividad que el recubrimiento 2 seguido del recubrimiento 3, debido a que la capa de apatita obtenida previamente posee las características necesarias para actuar como precursor en la precipitación de nuevo fosfato de calcio. A partir de los resultados obtenidos se tiene que el recubrimiento 1 presenta la mejor combinación de propiedades para ser utilizado en aplicaciones biomédicas, específicamente como implantes ortopédicos.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO	3
2.1. El titanio	3
2.1.1. Propiedades físicas del titanio	3
2.1.2. Propiedades químicas del titanio	4
2.2. Aleaciones de titanio	5
2.2.1. Aleaciones de titanio tipo α	6
2.2.2. Aleaciones de titanio tipo β	7
2.2.3. Aleaciones de titanio tipo $\alpha + \beta$	8
2.3. Tratamiento térmico del titanio y su aleaciones	10
2.4. Diagrama de fase Ti-Al-V	15
2.5. Biomaterial	17
2.6. Materiales para aplicaciones ortopédicas	17
2.6.1. Cerámicos	18
2.6.2. Polímeros	18
2.6.3. Materiales compuestos	18
2.6.4. Materiales metálicos y aleaciones	18
2.7. Materiales metálicos usados para implantes	19
2.8. Factores perjudiciales que afectan el comportamiento de materiales para implantes	21
2.8.1. Esfuerzo aplicado sobre el implante	21
2.8.2. Ambiente biológico	21
2.8.3. Corrosión tejido-implante	22
2.9. Recubrimiento de hidroxiapatita	23
2.9.1. Mecanismo de formación de la capa de apatita	25
2.10. Modificación de la superficie del titanio y sus aleaciones	26
2.10.1. Métodos mecánicos	27
2.10.2. Métodos químicos	27
2.10.2.1. Tratamiento ácido	27
2.10.2.2. Tratamiento alcalino	28
2.10.2.3. Tratamiento con peróxido de hidrógeno	30

2.10.2.4. Pasivación térmica	30
2.10.3. Métodos Físicos	33
2.10.3.1. Termorociado	33
2.10.3.2. Deposición por vapor	33
2.10.3.3. Emisión iónica	34
2.11. Corrosión	34
2.12. Tipos de corrosión	34
2.12.1. Corrosión química	35
2.12.2. Corrosión electroquímica	35
2.12.3. Corrosión uniforme	36
2.12.4. Corrosión galvánica	37
2.12.5. Corrosión por picaduras	38
2.12.6. Corrosión por grietas o hendiduras	39
2.12.7. Corrosión intergranular	41
2.12.8. Corrosión filiforme	42
2.12.9. Corrosión por esfuerzo	42
2.12.10. Corrosión–erosión.	42
2.12.11. Corrosión por rozamiento	43
2.12.12. Daño por cavitación	43
2.12.13. Disolución selectiva o desaleante	44
2.12.14. Corrosión en el cuerpo humano	44
2.13. Comportamiento a la corrosión del titanio	45
2.13.1. Corrosión del titanio y sus aleaciones en fluidos corporales simulados.	46
2.14. Técnicas electroquímicas	47
2.14.1. Potencial de corrosión	47
2.14.2. Polarización potenciodinámica	47
CAPÍTULO III: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	49
3.1. Obtención de las muestras	49
3.2. Caracterización del material en su condición de entrega	49
3.2.1. Análisis químico de la aleación Ti-6Al-4V	49
3.2.2. Caracterización microestructural de la aleación en estudio	50
3.2.3. Caracterización de la aleación Ti6Al4V por D.R.X	50
3.3. Recubrimiento de la aleación	51

3.3.1. Método mecánico	51
3.3.2. Método químico	51
3.3.2.1. Tratamiento ácido	51
3.3.2.2. Inmersión en hidróxido de sodio (NaOH)	52
3.3.2.3. Pasivación térmica	52
3.3.3. Recubrimiento de hidroxiapatita	53
3.4. Caracterización de las muestras recubiertas	55
3.5. Ensayos de corrosión	56
3.5.1. Electrodo de trabajo	56
3.5.2. Solución de trabajo	56
3.5.3. Ensayos de corrosión	57
3.5.4. Curvas de polarización potenciodinámica	57
3.6. Caracterización de los productos formados sobre las muestras recubiertas ensayadas electroquímicamente	59
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.1. Caracterización del material en su condición de entrega	60
4.1.1. Análisis químico de la aleación	60
4.1.2. Caracterización microestructural de la aleación en estudio	60
4.1.3. Caracterización de la aleación por D.R.X.	63
4.2. Recubrimiento de la aleación	64
4.2.1. Método de modificación mecánica	64
4.2.2. Método de modificación química	64
4.2.2.1. Inmersión en hidróxido de sodio	64
4.2.2.2. Pasivación térmica	66
4.3. Caracterización de los recubrimientos	74
4.3.1. Caracterización del recubrimiento 1	74
4.3.2. Caracterización del recubrimiento 2	79
4.3.3. Caracterización del recubrimiento 3	85
4.4. Ensayos de corrosión	89
4.4.1. Curvas de polarización potenciodinámicas	89
4.4.1.1. Recubrimiento 1	89
4.4.1.2. Recubrimiento 2	93
4.4.1.3. Recubrimiento 3	96
4.4.1.4. Comparación de los recubrimientos	100

4.5. Caracterización de los productos formados sobre las muestras recubiertas ensayadas electroquímicamente	105
4.5.1. Caracterización de los productos formados sobre el recubrimiento 1	105
4.5.1. Caracterización de los productos formados sobre el recubrimiento 2	115
4.5.1. Caracterización de los productos formados sobre el recubrimiento 3	122
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	133
CAPÍTULO VI: RECOMENDACIONES	136
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	137

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Resumen de los tratamientos térmicos para aleaciones de titanio tipo $\alpha + \beta$.	11
Tabla 2.	Temperatura de transformación β de las aleaciones de titanio	12
Tabla 3.	Tratamiento recomendado de alivio de tensiones para el Titanio y sus Aleaciones	13
Tabla 4.	Tratamiento de Recocido recomendado para el Titanio y sus Aleaciones.	14
Tabla 5.	Propiedades mecánicas de las aleaciones para implantes y del hueso humano	19
Tabla 6.	Concentración iónica del Plasma Sanguíneo Humano	22
Tabla 7.	Espesor de la capa de óxido sobre titanio puro comercial tratado térmicamente por $\frac{1}{2}$ h en aire.	32
Tabla 8.	Composición química del SBF, SBFCa y PBS.	54
Tabla 9.	Análisis químico elemental de la aleación Ti6Al4V por ICP	60
Tabla 10.	Relación Ca/P obtenida del Recubrimiento 1	78
Tabla 11.	Relación Ca/P obtenida del Recubrimiento 2	84
Tabla 12.	Relación Ca/P obtenida del Recubrimiento 3	88
Tabla 13.	Resultados de la polarización electroquímica	100
Tabla 14.	Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 1 luego de ser expuesta durante 120 h en SBF.	111
Tabla 15.	Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 1 luego de ser expuesta durante 240 h en SBF	114
Tabla 16.	Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 2 luego de ser expuesta durante 120 h en SBF	119
Tabla 17.	Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 2 luego de ser expuesta durante 240 h en SBF	122

Tabla 18. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 3 luego de ser expuesta durante 120 h en SBF	126
Tabla 19. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 3 luego de ser expuesta durante 240 h en SBF	131

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1. Tratamiento termomecánico de las aleaciones $\alpha + \beta$ con deformación en la zona bifásica para evitar el engrosamiento de la estructura y posterior recocido de recristalización. RR: Recocido de Recristalización; RD: Recocido Duplex.	9
Fig. 2. Diagrama de fases ternario Ti-Al-V. Cortes isotérmicos: a) 1073° K, b) 1273° K, c) 1373° K.	15
Fig. 3. Diagrama de fases binario: a) Ti-Al, b) Ti-V	16
Fig. 4. Representación esquemática de la nucleación de fosfato de calcio sobre la superficie del metal con tratamiento alcalino, sumergidas en solución de fluido corporal simulado.	29
Fig. 5. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O.	31
Fig. 6. Comportamiento anódico-catódico de acero. (a) El cinc es anódico respecto al acero. (b) El acero es anódico frente al estaño.	37
Fig. 7. Crecimiento de un agujero en un acero inoxidable sumergido en una solución salina.	39
Fig. 8. Esquema del mecanismo de corrosión por grietas.	40
Fig. 9. a) Esquema de la precipitación de carburo de Cr en límite de grano de un acero inoxidable 304 sensibilizado. b) Sección transversal del límite de grano mostrando el ataque corrosivo adyacente al límite de grano.	41
Fig. 10. Corrosión Erosión: corrosión inducida por el flujo del medio electrolítico.	43
Fig. 11. Curva típica de polarización potenciodinámica.	44
Fig. 12. Representación gráfica de los tipos de recubrimientos: a) Recubrimiento 1, b) Recubrimiento 2, c) Recubrimiento 3.	54
Fig. 13. Sistema diseñado para alcanzar y mantener la temperatura a 37 °C.	55
Fig. 14. Porta-muestra diseñado para la realización de las curvas de polarización potenciodinámicas.	56
Fig. 15. Sistema utilizado para los ensayos de corrosión. a) vista frontal de la estufa, b) recipiente de plástico donde se colocan las muestras para el ensayo de corrosión.	57

- Fig. 16.**Montaje experimenta para la realización de los ensayos electroquímicos: a) vista general del montaje experimental, b) y c) celda electroquímica, d) controlador de la temperatura (recirculador de agua). 58
- Fig. 17.**Fotomicrografía obtenida por M.O. de la microestructura de la aleación Ti6Al4V en condición de entrega. Reactivo Kroll's: 1 ml HF, 3 ml HNO₃, 996 ml H₂O. 1000X. 61
- Fig. 18.**Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra de la aleación TI6Al4V en condición de entrega. 10.000X 62
- Fig. 19.**Espectro de DRX de una muestra de la aleación TI6Al4V sin ningún tratamiento. 63
- Fig. 20.**Fotomicrografía obtenida por M.O. de una muestra de la aleación TI6Al4V: Desbastada y pulida. En condición de entrega. a) 500X, b) 1000X 64
- Fig. 21.**Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la superficie de la aleación Ti6Al4V con tratamiento alcalino de NaOH 5M a 70°C por 24h. 10.000X 65
- Fig. 22.**Espectro de DRX de la aleación Ti6Al4V sin ningún tratamiento y con tratamiento alcalino de NaOH 5M a 70 °C por 24h. 66
- Fig. 23.**Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la aleación Ti6Al4V oxidada a 600 °C por 1h en aire, sin ataque alcalino. 6000X 67
- Fig. 24.**Espectro de DRX de la aleación Ti6Al4V: sin ningún tratamiento y con tratamiento térmico a 600°C por 1h en aire. 68
- Fig. 25.**Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la superficie de la aleación Ti6Al4V con tratamiento alcalino de NaOH 5M a 70°C por 24h y tratamiento térmico a 600°C por 1h. 10.000X 69
- Fig. 26.**Espectro de D.R.X. de la aleación Ti6Al4V: sin ningún tratamiento y con tratamiento con NaOH 5M a 70°C por 24h y luego oxidada a 600°C por 1h. 70
- Fig. 27.**Fotomicrografías por M.E.B. de la aleación Ti6Al4V: a) Tratada en NaOH 5M a 70 °C por 24h, b) Tratada en NaOH 5M a 70 °C por 24h + Oxidada a 600 °C por 1h en aire. a) 10.000X, b) 10.000X 71

- Fig. 28.** Fotomicrografía obtenida por M.O. de la microestructura de la aleación Ti6Al4V: a) Condición de entrega, b) Pasivada térmicamente a 600 °C por 1 h. Reactivo Kroll's (1 ml HF, 3 ml HNO₃, 996 ml H₂O). a) 1000X, b) 1000X 72
- Fig. 29.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la microestructura de la aleación Ti6Al4V: a) Condición de entrega, b) Pasivada térmicamente a 600 °C por 1 h. Reactivo Kroll's (1 ml HF, 3 ml HNO₃, 996 ml H₂O). a) 10.000X, b) 10.000X 73
- Fig. 30.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. del Recubrimiento 1. 1500X. 75
- Fig. 31.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. del Recubrimiento 1. 8000X. 76
- Fig. 32.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. del Recubrimiento 1. 10.000X. 77
- Fig. 33.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. del Recubrimiento 1. 3000X. 79
- Fig. 34.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. del Recubrimiento 2. 8000X. 80
- Fig. 35.** Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 2. 5000X. 82
- Fig. 36.** Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 2. 10.000X. 83
- Fig. 37.** Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 3. 10.000X. 86
- Fig. 38.** Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 3. 10.000X. 87
- Fig. 39.** Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1 expuesta a 0 h en SBF. 90
- Fig. 40.** Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1 expuesta a 120 h en SBF. 91
- Fig. 41.** Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1 expuesta a 240 h en SBF. 91
- Fig. 42.** Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1, expuestas a 0, 120 y 240 h en SBF. 92
- Fig. 43.** Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación

Ti6Al4V con el recubrimiento 2 expuesta a 0 h en SBF.	94
Fig. 44. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2 expuesta a 120 h en SBF.	94
Fig. 45. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2 expuesta a 240 h en SBF.	95
Fig. 46. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2, expuestas a 0, 120 y 240 h en SBF.	96
Fig. 47. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 3 expuesta a 0 h en SBF.	97
Fig. 48. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 3 expuesta a 120 h en SBF.	98
Fig. 49. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 3 expuesta a 240 h en SBF.	99
Fig. 50. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2, expuestas a 0, 120 y 240 h en SBF.	99
Fig. 51. Potencial de corrosión de los recubrimientos 1, 2 y 3 después de varias horas de inmersión en SBF.	101
Fig. 52. Potencial de corrosión de los recubrimientos 1, 2 y 3 después de varias horas de inmersión en SBF.	101
Fig. 53. Comparación de las curvas de polarización de los tres recubrimientos para 0 h de inmersión en SBF.	103
Fig. 54. Comparación de las curvas de polarización de los tres recubrimientos para 120 h de inmersión en SBF.	104
Fig. 55. Comparación de las curvas de polarización de los tres recubrimientos para 240 h de inmersión en SBF.	104
Fig. 56. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. 5000X	106
Fig. 57. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico general por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 1000X	108
Fig. 58. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 120 h	

de inmersión en SBF. 500X	109
Fig. 59. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 1000X	110
Fig. 60. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 200X	112
Fig. 61. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 500X	113
Fig. 62. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 3000X	114
Fig. 63. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. 5000X	116
Fig. 64. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. a) 500X, b) 3000X.	117
Fig. 65. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 2000X	118
Fig. 66. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. a) 200X, b) 2000X.	120
Fig. 67. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 1500X	121
Fig. 68. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. a) 300X, b) 5000X	123
Fig. 69. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. 1500X	124
Fig. 70. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. a) 300X, b) 1000X	125

- Fig. 71.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 1500X 127
- Fig. 72.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. a) 500X, b) 1500X 128
- Fig. 73.** Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 1500X 129

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La demanda de materiales metálicos en aplicaciones médicas y dentales continúa incrementándose, siendo el titanio y sus aleaciones los metales más comúnmente usados en la actualidad como materiales para dichas aplicaciones. La aleación Ti6Al4V es la aleación de titanio más frecuentemente usada para implantes médicos, debido a su biocompatibilidad, resistencia a la corrosión en ambientes biológicos y resistencia mecánica.^[7, 19, 20]

La buena resistencia a la corrosión que presenta el titanio y sus aleaciones se debe a la formación de una capa pasiva sobre su superficie, que consiste principalmente de óxido de titanio (TiO₂) amorfo, la cual es la responsable de la resistencia a la corrosión y de su biocompatibilidad.^[7, 19]

En los últimos años se ha incrementado el uso de las aleaciones de titanio recubiertas con fosfatos de calcio para aplicaciones ortopédicas y dentales. El fosfato de calcio más utilizado en la fabricación de implantes es la hidroxiapatita, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, por ser el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos. La misma presenta buenas propiedades como biomaterial (biocompatibilidad, bioactividad, unión directa al hueso), además de una excelente resistencia en la unión sustrato-recubrimiento.^[11, 19] La hidroxiapatita puede ser aplicada sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V con o sin modificación superficial, como por ejemplo, en la creación de una película de óxido. La hidroxiapatita depositada sobre el metal provee las condiciones necesarias para el crecimiento del hueso, la capa de óxido aporta la resistencia a la corrosión y la aleación Ti6Al4V aporta la resistencia mecánica necesaria.^[8, 13]

Varios métodos químicos y físicos han sido desarrollados para obtener recubrimientos de hidroxiapatita sobre sustratos de titanio, como recubrimiento por inmersión-sinterización, recubrimiento por inmersión, presión isostática en caliente, revestimiento iónico y rociado por plasma.^[11] Dentro de estas técnicas, el rociado por plasma parece ser la más favorable en términos de las propiedades mecánicas del

recubrimiento, resistencia a la biocorrosión y una alta adherencia en la unión sustrato-recubrimiento.^[11] Sin embargo, existen varios problemas asociados a la técnica de rociado por plasma como son: la alta temperatura involucrada, la cual altera la microestructura del sustrato metálico;^[5] la gran diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la hidroxiapatita ($13,3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) y la aleación Ti6Al4V ($9,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) y la elevada velocidad de enfriamiento involucrada en esta técnica, genera microgrietas^[11]; no se puede aplicar esta técnica para piezas de geometrías complicadas, ya que en algunos casos no se alcanza a recubrir algunas zonas; entre otras. Por tal razón, métodos alternativos al rociado por plasma han sido desarrollados para obtener películas de fosfato de calcio sobre sustratos metálicos, como el Método Biomimético.

El proceso Biomimético es un método físico-químico, en el cual un sustrato metálico es sumergido en una solución que simula el fluido corporal (esta solución puede estar supersaturada en iones Ca^{2+} y HPO_4^-) por un tiempo suficiente para formar la capa deseable de fosfato de calcio sobre el sustrato. Previamente a la inmersión en el fluido corporal simulado, la superficie del sustrato es modificada por métodos químicos con la finalidad de mejorar su bioactividad y así inducir la formación natural de la capa de fosfato de calcio.^[5, 10] Algunas ventajas de este método son: la alta pureza de la capa de apatita formada, la baja temperatura del proceso, la alta adherencia sustrato-recubrimiento,^[9, 12] la fácil obtención del espesor deseado, bajo costo en comparación con el rociado por plasma,^[10] se forman cristales de apatita (similares al hueso) que presentan buena bioactividad y buenas características de reabsorción, y la apatita puede ser depositada incluso en piezas porosas o de geometrías complicadas.^[30]

Con el presente trabajo se persigue estudiar la formación del recubrimiento de apatita sobre una aleación de Ti6Al4V, con diferentes condiciones superficiales, y la susceptibilidad a la corrosión de las mismas en presencia de una solución de fluido corporal simulado, variando los tiempos del ensayo. Para ello, la superficie de las muestras recubiertas fueron analizadas antes y después de los ensayos de corrosión mediante Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.) con Microanálisis Químico por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.), y el comportamiento a la corrosión fue evaluado mediante la técnica electroquímicas de polarización potenciodinámica, luego de 0, 120 y 240 h de inmersión en solución de fluido corporal simulado (SBF).

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. EL TITANIO

El titanio es un metal con una densidad relativamente baja ($4,54 \text{ g/cm}^3$) y una elevada resistencia mecánica (96 ksi para el titanio puro comercial), por tanto, el titanio tiene una elevada relación resistencia/peso que lo hace adecuado para ser utilizado en estructuras expuestas a grandes esfuerzos externos y además puede competir favorablemente con las aleaciones de aluminio para algunas aplicaciones aeroespaciales.^[1, 2]

Otra característica importante del titanio es que posee una alta resistencia a la corrosión a algunos ambientes químicos, como soluciones de cloro y cloruros inorgánicos, sin embargo, su resistencia a la corrosión es excelente hasta $538 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. El titanio comercialmente puro es menos resistente mecánicamente, más resistente a la corrosión y menos costoso que las aleaciones de titanio.^[1]

Por su habilidad de pasivarse muy rápidamente (debido a su gran afinidad con el oxígeno), el titanio forma una capa de óxido compacta que le permite exhibir un alto grado de inmunidad al ataque cuando se expone a la mayoría de los ácidos minerales y ambientes corrosivos. Estos atributos han permitido su utilización en la fabricación de tanques especiales, intercambiadores de calor, reactores industriales y en plantas generadoras de energía. La resistencia a la corrosión combinada con su resistencia mecánica, gran capacidad de conformado y biocompatibilidad con el cuerpo humano, ha permitido su utilización en la fabricación de implantes ortopédicos, prótesis dentales y válvulas aórticas.^[2]

2.1.1. Propiedades Físicas del Titanio

El metal titanio tiene una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), llamada alfa, a temperatura ambiente, estructura que se transforma a beta cúbica

centrada en el cuerpo (bcc) a 882 °C.^[1-3] La adición de elementos aleantes divide la temperatura de equilibrio (transformación) en dos temperaturas, temperatura de transición α (α transus), por debajo de la cual la aleación es toda α y temperatura de transición β (β transus), por encima de la cual toda la aleación es β . Entre las temperaturas antes mencionadas ambas fases (α y β) estarán presentes.^[2, 3]

La fase β presenta una buena conformabilidad debido a su alta ductilidad y es posible mejorar su comportamiento mecánico mediante tratamiento térmico. La fase alfa por su parte presenta poca plasticidad, buen comportamiento a la fluencia y tiende a exhibir propiedades mecánicas y físicas anisotrópicas. Es por ello que la optimización de las propiedades mecánicas en las aleaciones Ti-Al-V se logra con una microestructura tipo $\alpha + \beta$, ya que la mezcla de ambas fases proporciona un equilibrio entre la resistencia mecánica y la capacidad de conformado, obteniéndose las excelentes propiedades mecánicas de este tipo de aleaciones.^[2]

Por lo antes expuesto las aleaciones de titanio han sido clasificadas de manera general en aleaciones α , $\alpha + \beta$ y β . Las aleaciones alfa tienen esencialmente una microestructura compuesta por pura fase alfa, las aleaciones beta tienen una microestructura constituidas totalmente por fase beta después de un enfriamiento al aire, desde una temperatura por encima de la línea β transus. Por su parte las aleaciones $\alpha + \beta$ contienen una mezcla de ambas fases a temperatura ambiente.^[2]

2.1.2. Propiedades Químicas del Titanio

El titanio tiene una estrecha afinidad para los gases hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, los cuales forman soluciones sólidas intersticiales con el titanio. Cuando la cantidad de oxígeno, nitrógeno o hidrógeno absorbidos excede los límites especificados, fragilizan al titanio, reduciendo la resistencia a cargas constantes a bajos esfuerzos.^[1]

La gran reactividad del titanio con el oxígeno es la causa de que se clasifique como pirofórico, debido a la posibilidad de que se originen explosiones si el metal se encuentra en forma de polvo fino o incendiarse en casos de aporte rápido de oxígeno al metal desnudo. Esta afinidad origina la rápida formación de una capa superficial de

óxido cuyo volumen es aproximadamente un 75 % del metal del cual se ha formado, por lo que aunque sea delgada será muy impermeable y, por tanto, muy protectora. Estas características la tienen también el aluminio, los aceros inoxidable y el cobre, pero el comportamiento del titanio es muy superior, tanto frente a la oxidación como a la corrosión lo que justifica su uso en la industria química y en ambientes corrosivos.^[2]

La resistencia a la oxidación en contacto con el aire puede considerarse buena hasta los 600 °C, aunque el oxígeno comienza a disolverse intersticialmente a partir de los 400 °C.^[2]

2.2. ALEACIONES DE TITANIO

El titanio comercialmente puro (cp) se conoce por grados en función del contenido de oxígeno y hierro. Los grados de mayor pureza (con menor contenido de elementos intersticiales), son de menor dureza y resistencia a la tracción, pero más resistentes a la corrosión. Para mejorar el comportamiento frente a la corrosión se utiliza el Ti-0,2Pd, con bajo contenido de oxígeno y hierro. El empleo del titanio sin alea cubre el 20 % del consumo de titanio en forma metálica.^[2]

El titanio sin alea se elige por su excelente resistencia a la corrosión y cuando el comportamiento mecánico no es un factor primordial en las prestaciones requeridas. La reactividad de este metal con el oxígeno y con otros gases puede dar lugar a que en algunos procesos, se forme una capa superficial de titanio de menor pureza a partir del titanio elegido por su alta pureza.^[2]

El agregar elementos aleantes al titanio influirá en la temperatura de transformación de α a β . Los elementos aleantes generalmente pueden ser clasificados como estabilizadores α y β . *Los estabilizadores α* , tal como el aluminio y el oxígeno, incrementan la temperatura de transformación de la fase α a β . El nitrógeno y el carbono son también estabilizadores α , pero estos elementos no son añadidos intencionalmente en la fabricación de la aleación. *Los estabilizadores β* , tal como el vanadio, molibdeno, cromo, hierro, niobio y manganeso, disminuyen la temperatura de transformación. Otros

elementos aleantes, como el zirconio, no tienen un efecto significativo en la temperatura de transformación de α a β .^[3]

2.2.1. Aleaciones de Titanio tipo α

La mayoría de las aleaciones α contienen algunos elementos de aleación y de estabilización β . Las composiciones de estas aleaciones están balanceadas por el alto contenido de aluminio, de manera que las aleaciones son esencialmente α unifásicas.^[1]

Las microestructuras más comunes presentes en las aleaciones de titanio tipo alfa son: *alfa de grano equiaxial*, usualmente se desarrolla por el recocido, por encima de la temperatura de recristalización, de las aleaciones trabajadas en frío; *alfa de granos alargados*, generados a partir de un trabajo mecánico como el laminado o la extrusión.^[3]

Dentro de la microestructura de las aleaciones de titanio existen dos tipos de fase α : la fase α primaria y la fase α secundaria. *La fase α primaria* es la que está presente durante el trabajo en caliente previo, y persiste a través de los tratamientos térmicos. *La fase α secundaria* es producida por la transformación a partir de β .^[3] La distinción entre la α primaria y la secundaria es arbitraria y la única diferencia es el tamaño de la fase α .^[2] La fase α puede presentar diferentes morfologías como son: aserrada, acicular, placas, widmanstatten y martensítica (alfa prima α').^[2, 3]

La fase alfa acicular o laminar es el más común de los productos de transformación cuando se realiza un enfriamiento desde la zona de estabilidad de la fase β . Esta morfología es producida por un mecanismo de nucleación y crecimiento a lo largo de los planos cristalográficos preferenciales en la fase β (matriz). En algunos casos se presenta con una apariencia de cesta entretejida, característica de la estructura widmanstatten. Por lo tanto los términos alfa acicular y alfa widmanstatten generalmente son sinónimos.^[2, 3]

Bajo ciertas condiciones (deformación en caliente o recocido por encima de β transus con enfriamiento lento) precipitan granos alargados de fase α a lo largo de los

planos preferenciales de la matriz β , con un ancho superior a la de α acicular y que se denomina *α tipo placa* por su apariencia.^[2]

La fase α' o martensita es una estructura de no equilibrio (metaestable) de α supersaturada producida por una transformación sin difusión a partir de la fase beta.^[2] Esta microestructura tiene una apariencia de agujas muy finas y el mecanismo de formación es similar al de la martensita del acero y usualmente resulta difícil de distinguir de la alfa acicular, aunque la alfa acicular es generalmente menos definida y sus lados son ligeramente curvos y no líneas paralelas como es el caso de la martensita.^[2] La martensita del titanio difiere de los aceros al carbono, en que la primera no genera una ganancia sustancial de resistencia.^[2]

El titanio normalmente presenta dos tipos de martensita, la llamada alfa prima (α') con una estructura cristalina hexagonal y la alfa dos prima (α'') que cristaliza en un sistema ortorrómbico.^[2]

La estructura martensítica en las aleaciones de titanio puede ser producida por un temple (martensita atérmica) o por la aplicación de un esfuerzo externo (martensita inducida por deformación). La martensita α'' se puede formar atérmicamente o inducida por deformación, mientras la martensita alfa prima solo puede ser formada por un enfriamiento rápido o temple.^[2]

2.2.2. Aleaciones de Titanio tipo β

En las aleaciones tipo $\alpha + \beta$ y β , siempre existe algo de la fase β en el equilibrio a temperatura ambiente. Una fase beta de no equilibrio o metaestable puede ser producida en las aleaciones alfa + beta, que contienen suficiente cantidad de elementos estabilizadores de esta fase para retenerla a temperatura ambiente por un enfriamiento rápido desde la región o campo de estabilidad bifásico $\alpha + \beta$, o monofásico beta.^[2]

La composición química de la aleación debe ser tal que la temperatura de inicio de la transformación martensítica M_s sea disminuida por debajo de la temperatura ambiente. Las aleaciones beta pueden retener hasta un 100 % de la fase beta por

enfriamiento al aire y la descomposición de esta fase beta retenida (o martensita si es el caso) es la base de los tratamientos térmicos de las aleaciones de titanio de mayor resistencia.^[2]

2.2.3. Aleaciones de Titanio tipo $\alpha + \beta$

Estas aleaciones contienen suficientes elementos de estabilización β para provocar que la fase β persista hasta la temperatura ambiente, y son más fuertes que las aleaciones α .^[1]

Las aleaciones del tipo $\alpha + \beta$ se han desarrollado debido a la deficiente forjabilidad de las de tipo α , por la baja resistencia mecánica en frío de estas y por su fragilidad cuando se intenta aumentar la resistencia adicionando elementos de aleación. Las aleaciones comerciales bifásicas ($\alpha + \beta$) de titanio suelen clasificarse de acuerdo al arreglo geométrico de estas fases en: laminar, equiaxial y mixta (laminar + equiaxial), la cual es conocida como bimodal. Las estructuras laminares son controladas mediante tratamientos térmicos, en contraste con las estructuras equiaxiales y bimodales, las cuales requieren procesos de deformación adicional y subsecuentes aplicación de tratamientos de recocido.^[25]

Las microestructuras equiaxiales las cuales están constituidas por una matriz de fase α con la fase β distribuida en los límites de grano de la matriz, solo se logran a través de tratamientos termomecánicos, en el cual el material es trabajado en caliente en la zona de estabilidad bifásica (40%-70% de deformación), posteriormente es templado y finalmente recristalizado (RR) a una temperatura sub-transus como se observa en el esquema de la Figura 1. La presencia de ambas fases durante la deformación en caliente previene el engrosamiento de la estructura que se produce cuando este se realiza únicamente en presencia de la fase β .^[2, 25]

Cuando el recocido de recristalización se realiza por debajo de M_s se obtiene una microestructura fina compuesta de granos α y β , mientras que si se realiza por encima de M_s (RD) se obtiene una microestructura “duplex” compuesta de grano α y regiones laminares $\alpha + \beta$.^[2]

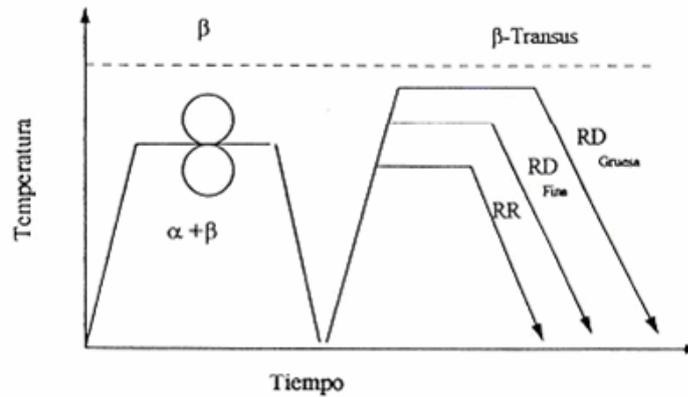


Fig. 1. Tratamiento termomecánico de las aleaciones $\alpha + \beta$ con deformación en la zona bifásica para evitar el engrosamiento de la estructura y posterior recocido de recristalización. RR: Recocido de Recristalización; RD: Recocido Duplex.^[2]

Las aleaciones $\alpha + \beta$ pueden endurecerse mediante la aplicación del tratamiento térmico de envejecimiento. El envejecido a elevada temperatura da lugar a la precipitación de finas partículas de α en los volúmenes que fueron granos de β antes de ser templada la aleación. Esta estructura fina es más fuerte que la estructura gruesa recocida.^[1]

La aleación Ti6Al4V es la más conocida y empleada de las aleaciones tipo $\alpha + \beta$; a ella se dedica la mitad de la producción de titanio en forma metálica. Tiene buena resistencia mecánica y forjabilidad, a costa de una deficiente soldabilidad y un pobre comportamiento mecánico por encima de los 400 °C. Esta aleación es la más conocida y desarrollada, pudiendo encontrarse hasta doce variantes de la misma, incluidas las ELI (extra low interstitial) y la llamada súper ELI, de menor contenido en elementos intersticiales que la ELI.^[2]

Buscando un mayor aprovechamiento de las posibilidades que se consiguen con el tratamiento térmico y dado que el mayor endurecimiento lo proporciona la descomposición de la fase β retenida en el temple, se desarrollaron aleaciones con elementos que bajan la temperatura M_f . Así se desarrollaron las aleaciones Ti-6Al-6V-2Sn-(Cu + Fe), Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo y Ti-4Al-4Sn-4Mo-0,5Si.^[2] Para obtener mayor templabilidad y poder emplearlas en piezas de mayor tamaño, se desarrollaron las aleaciones Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si y Ti-11Sn-4Mo-2,25Al-0,2Si.^[2]

2.3. TRATAMIENTO TÉRMICO DEL TITANIO Y SU ALEACIONES

El titanio y sus aleaciones son tratadas térmicamente por razones como: reducir los esfuerzos residuales desarrollados durante la fabricación (alivio de tensiones); producir una combinación óptima de ductilidad, maquinabilidad y estabilidad estructural y estabilidad (recocido); incrementar la resistencia mecánica (tratamiento de solubilización y envejecimiento); y optimizar propiedades especiales como la resistencia a la fatiga y creep.^[4]

La respuesta del titanio y sus aleaciones ante los tratamientos térmicos depende de la composición química del metal y del efecto de los elementos aleantes ante la transformación del la fase α a β . Además, no todos los ciclos de tratamiento térmico son aplicables a todas las aleaciones de titanio, debido a esto varias aleaciones se designan según su uso.^[4]

Las aleaciones de Ti-5Al-2Sn-4Mo-4Cr (comúnmente llamado Ti-17) y Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo son designadas por su alta resistencia mecánica; Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo y Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si, por su resistencia al creep; Ti-6Al-2Nb-1Ta-1Mo y Ti-6Al-4V ELI, por su resistencia a corrosión por esfuerzo en soluciones de sales acuosas y por su alta resistencia a la fractura; Ti-5Al-2.5Sn y Ti-2.5Cu, por su soldabilidad; Ti-6Al-4V-2Sn, Ti-6Al-4V y Ti-10V-2Fe-3Al, por su alta resistencia mecánica a temperaturas moderadamente bajas.^[4]

Las aleaciones tipo “ α ” y casi “ α ” pueden ser sometidas a los tratamientos térmicos de alivio de tensiones y de recocido, pero su alta resistencia mecánica no puede ser desarrollada por ningún tipo de tratamiento térmico. Las aleaciones tipo β son, en realidad, aleaciones metaestables de β . El tratamiento térmico de alivio de tensiones y de envejecimiento pueden ser combinados, y el recocido y el tratamiento de solubilización pueden ser operaciones idénticas. Las aleaciones tipo “ $\alpha + \beta$ ” son las más comunes y las más versátiles de los tres tipos de aleaciones de titanio. El tamaño de los granos y su distribución pueden ser manipulados por el tratamiento térmico.^[4] Un resumen de los tratamientos térmicos típicos para aleaciones tipo $\alpha + \beta$ se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de los tratamientos térmicos para aleaciones de titanio tipo $\alpha + \beta$.^[4]

Designación del Tratamiento Térmico	Ciclo de tratamiento térmico	Microestructura
Recocido duplex	Tratamiento de solubilización a 50-75 °C por debajo T β , enfriado al aire y envejecido por 2-8 h a 540-675 °C.	α primaria, con regiones $\alpha + \beta$ widmanstatten
Tratamiento de solubilización y envejecimiento	Tratamiento de solubilización a 40 °C por debajo T β , enfriado en agua y envejecido por 2-8 h a 535-675 °C.	A primaria, con regiones α' o mezclas de $\alpha + \beta$
Recocido beta	Tratamiento de solubilización a 15 °C por encima de T β , enfriado al aire y tratado a 650-760 °C por 2 h.	microestructura widmanstatten $\alpha + \beta$
Templado beta	Tratamiento de solubilización a 15 °C por encima de T β , enfriado en agua y tratado a 650-760 °C por 2 h.	Compuesta de α'
Recocido de recristalización	925 °C por 4 h, enfriado a 50 °C/h hasta 760 °C, enfriado al aire.	granos equiaxiales α con β en los límites de grano
Mill anneal	Trabajado en caliente con un recocido a 705 °C por 30 min a varias horas, enfriado al aire.	incompleta recristalización α con una pequeña fracción de partículas β

La temperatura β transus para una aleación determinada puede variar, debido a pequeñas variaciones en la composición química, particularmente el contenido de oxígeno. Los métodos usados para determinar la temperatura β transus son el análisis termo diferencial (ATD) y análisis metalográfico de muestras calentadas en incrementos de 5 °C.^[4] La temperatura β transus para varias aleaciones comerciales se muestran en la Tabla 2. La temperatura para el alivio de tensiones de aleaciones tipo α , tipo β y tipo $\alpha + \beta$ se muestra en la Tabla 3.

El tratamiento de recocido recomendado para varias aleaciones se muestra en la Tabla 4. El enfriamiento puede ser en el aire o en el horno, pero los dos métodos pueden generar resultados diferentes en cuanto a las propiedades mecánicas.

Tabla 2. Temperatura de transformación β de las aleaciones de titanio.^[4]

Aleación	β Transus	
	$^{\circ}\text{C} \pm 15$	$^{\circ}\text{F} \pm 25$
Ti puro comercial, 0,25 O ₂ max	910	1675
Ti puro comercial, 0,40 O ₂ max	945	1735
Aleaciones α y casi α		
Ti-5Al-2.5Sn	1050	1925
Ti-8Al-1Mo-1V	1040	1900
Ti-2.5Cu (IMI 230)	895	1645
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	995	1820
Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si (IMI 685)	1020	1870
Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si (IMI 829)	1015	1860
Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.3Si (IMI 834)	1045	1915
Ti-6Al-2Cb-1Ta-0.8Mo	1015	1860
Ti-0.3Mo-0.8Ni (Ti code 12)	880	1615
Aleaciones $\alpha + \beta$		
Ti-6Al-4V	1000(a)	1830(b)
Ti-6Al-7Nb (IMI 367)	1010	1859
Ti-6Al-6V-2Sn (Cu + Fe)	945	1735
Ti-3Al-2.5V	935	1715
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940	1720
Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si (IMI 550)	975	1785
Ti-4Al-4Mo-4Sn-0.5Si (IMI 551)	1050	1920
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)	900	1650
Ti-7Al-4Mo	1000	1840
ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si	970	1780
Ti-8Mn	800(c)	1475(d)
Aleaciones β y casi β		
Ti-13V-11Cr-3Al	720	1330
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III)	760	1400
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (Beta C)	795	1460
Ti-10V-2Fe-3Al	805	1480
Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	760	1400
(a) ± 20 . (b) ± 30 . (c) ± 35 . (d) ± 50		

Tabla 3. Tratamiento recomendado de alivio de tensiones para el Titanio y sus Aleaciones.^[4]

Aleaciones	°C	°F	Time (h)
Ti puro comercial (todos los grados)	480-595	900-1100	¼ - 4
Aleaciones α y casi α			
Ti-5Al-2.5Sn	540-650	1000-1200	¼ - 4
Ti-8Al-1Mo-1V	595-705	1100-1300	¼ - 4
Ti-2.5Cu (IMI 230)	400-600	750-1110	½ - 24
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	595-705	1100-1300	¼ - 4
Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si (IMI 685)	530-570	980-1050	24 - 48
Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si (IMI 829)	610-640	1130-1190	1 - 3
Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.3Si (IMI 834)	625-750	1160-1380	1 - 3
Ti-6Al-2Cb-1Ta-0.8Mo	595-650	1100-1200	¼ - 2
Ti-0.3Mo-0.8Ni (Ti 12)	480-595	900-1100	¼ - 4
Aleaciones $\alpha + \beta$			
Ti-6Al-4V	480-650	900-1200	¼ - 4
Ti-6Al-7Nb (IMI 367)	500-600	930-1110	¼ - 4
Ti-6Al-6V-2Sn (Cu + Fe)	480-650	900-1200	¼ - 4
Ti-3Al-2.5V	540-650	1000-1200	½ - 2
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	595-705	1100-1300	¼ - 4
Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si (IMI 550)	600-700	1110-1290	2 - 4
Ti-4Al-4Mo-4Sn-0.5Si (IMI 551)	600-700	1110-1290	2 - 4
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)	480-650	900-1200	1 - 4
Ti-7Al-4Mo	480-705	900-1300	1 - 8
ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si	480-650	900-1200	1 - 4
Ti-8Mn	480-595	900-1100	¼ - 2
Aleaciones β y casi β			
Ti-13V-11Cr-3Al	705-730	1300-1350	1/12 - 1/4
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III)	720-730	1325-1350	1/12 - 1/4
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (Beta C)	705-760	1300-1400	1/6- 1/2
Ti-10V-2Fe-3Al	675-705	1250-1300	½ - 2
Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	790-815	1450-1500	1/12- 1/4

Tabla 4. Tratamiento de Recocido recomendado para el Titanio y sus Aleaciones.^[4]

Aleaciones	°C	°F	Time (h)	Método de enfriamiento
Ti puro comercial (todos los grados)	650-760	1200-1400	1/10 - 2	aire
Aleaciones α y casi α				
Ti-5Al-2.5Sn	720-845	1325-1550	1/6 - 4	aire
Ti-8Al-1Mo-1V	790(a)	1450(a)	1 - 8	aire u horno
Ti-2.5Cu (IMI 230)	780-800	1450-1470	½ - 1	aire
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	900(b)	1650(b)	½ - 1	aire
Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si (IMI 685)	(c)	(c)
Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb-0.3Mo-0.3Si (IMI 829)	(c)	(c)
Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.3Si (IMI 834)	(c)	(c)
Ti-6Al-2Cb-1Ta-0.8Mo	790-900	1450-1650	1 - 4	Aire
Aleaciones $\alpha + \beta$				
Ti-6Al-4V	705-790	1300-1450	1 - 4	aire u horno
Ti-6Al-7Nb (IMI 367)	700	1300	1 - 2	Aire
Ti-6Al-6V-2Sn (Cu + Fe)	705-815	1300-1500	¾ - 4	aire u horno
Ti-3Al-2.5V	650-760	1200-1400	½ - 2	Aire
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	(c)	(c)
Ti-4Al-4Mo-2Sn-0.5Si (IMI 550)	(c)	(c)
Ti-4Al-4Mo-4Sn-0.5Si (IMI 551)	(c)	(c)
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17)	(c)	(c)
Ti-7Al-4Mo	705-790	1300-1450	1 - 8	Aire
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si	705-815	1300-1500	1 - 2	Aire
Ti-8Mn	650-760	1200-1400	½ - 1	(d)
Aleaciones β y casi β				
Ti-13V-11Cr-3Al	705-790	1300-1450	1/6 - 1	aire o agua
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (Beta III)	690-760	1275-1400	1/6 - 1	aire o agua
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (Beta C)	790-815	1450-1500	¼ - 1	aire o agua
Ti-10V-2Fe-3Al	(c)	(c)
Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn	790-815	1450-1500	1/12 - 1/4	Aire
(a) Para láminas y placas, seguida 1/4 h a 790 °C y enfriada al aire. (b) Para placas, seguido de 1/4 h a 790 °C y enfriada al aire (más 2 h a 595 °C y enfriada al aire, para algunas aplicaciones). Para placas, seguido de 8 h a 595 °C y enfriada al aire. (c) Normalmente no es usado en condición de recocido. (d) Enfriado en el horno o lentamente a 540 °C y luego enfriado al aire.				

2.4. DIAGRAMA DE FASE Ti-Al-V

La aleación de Ti en estudio contiene dos elementos mayoritarios que son el aluminio (6%) y el Vanadio (4%), por lo que se hace necesario referirse al diagrama ternario Ti-Al-V, para ubicar con precisión la zona bifásica alfa + beta, ya que la tendencia para mejorar las propiedades mecánicas y la estabilidad microestructural es con un sistema de dos fases.^[2]

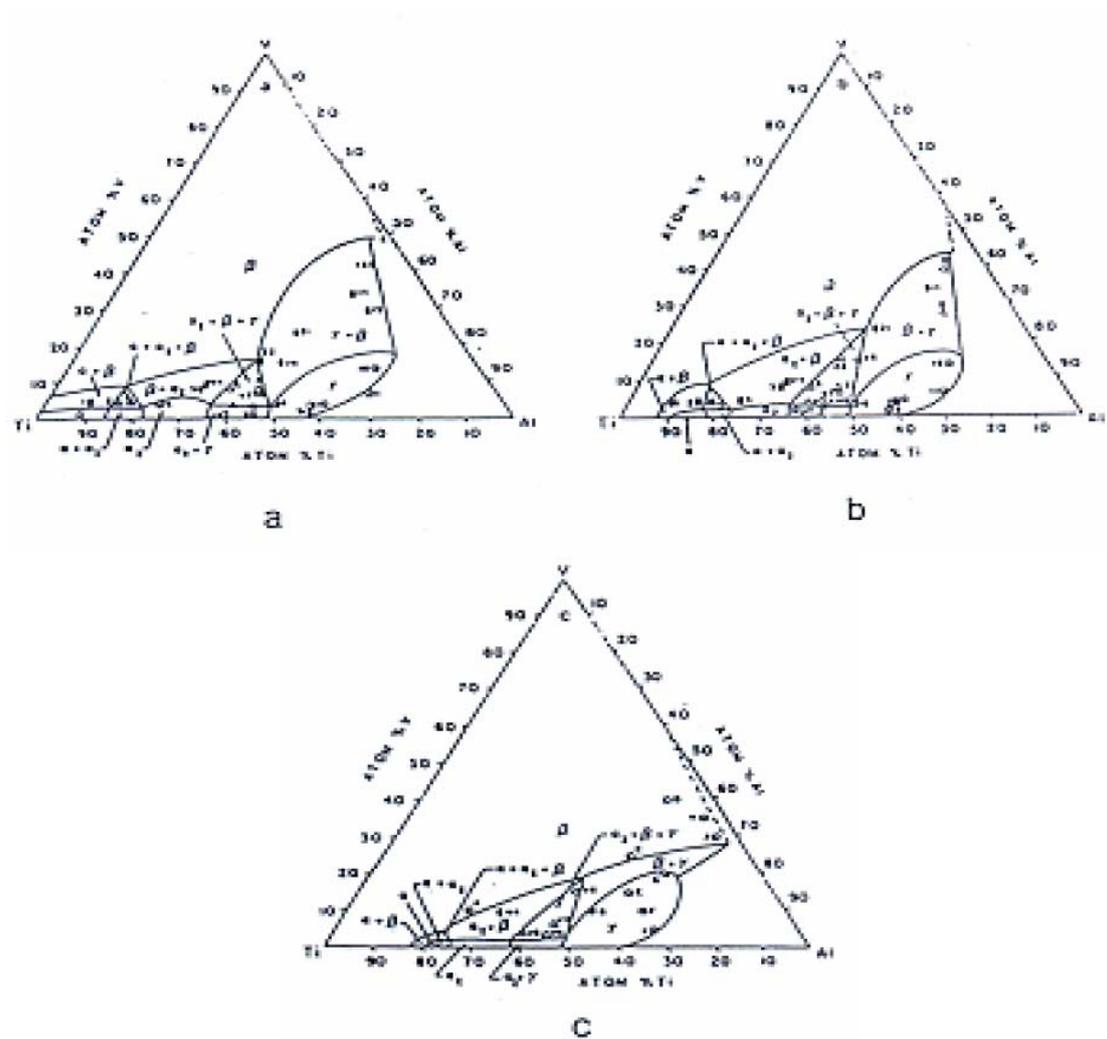


Fig. 2. Diagrama de fases ternario Ti-Al-V. Cortes isotérmicos: a) 1073° K, b) 1273° K, c) 1373° K.

En la Figura 2, se presentan tres cortes isotérmicos del diagrama ternario Ti-Al-V, a las temperaturas 1073, 1273 y 1373 °K. En ellos se observa la presencia de cuatro campos o zonas de estabilidad monofásicos (α , α' , β , γ), cuatro bifásicas y dos trifásicas. En la zona donde se ubica la aleación Ti6Al4V, es decir la esquina rica en titanio se aprecia como la zona bifásica se contrae con el aumento de la temperatura hasta casi desaparecer a 1373 °K.^[2]

Las Figura 3a muestra el diagrama de fases de la aleación binaria Ti-Al y en ella se puede observar que el aluminio es un estabilizador α . Por su parte, la Figura 3b muestra el diagrama de fases de la aleación binaria Ti-V y en ella se puede observar que el vanadio es un estabilizador β .

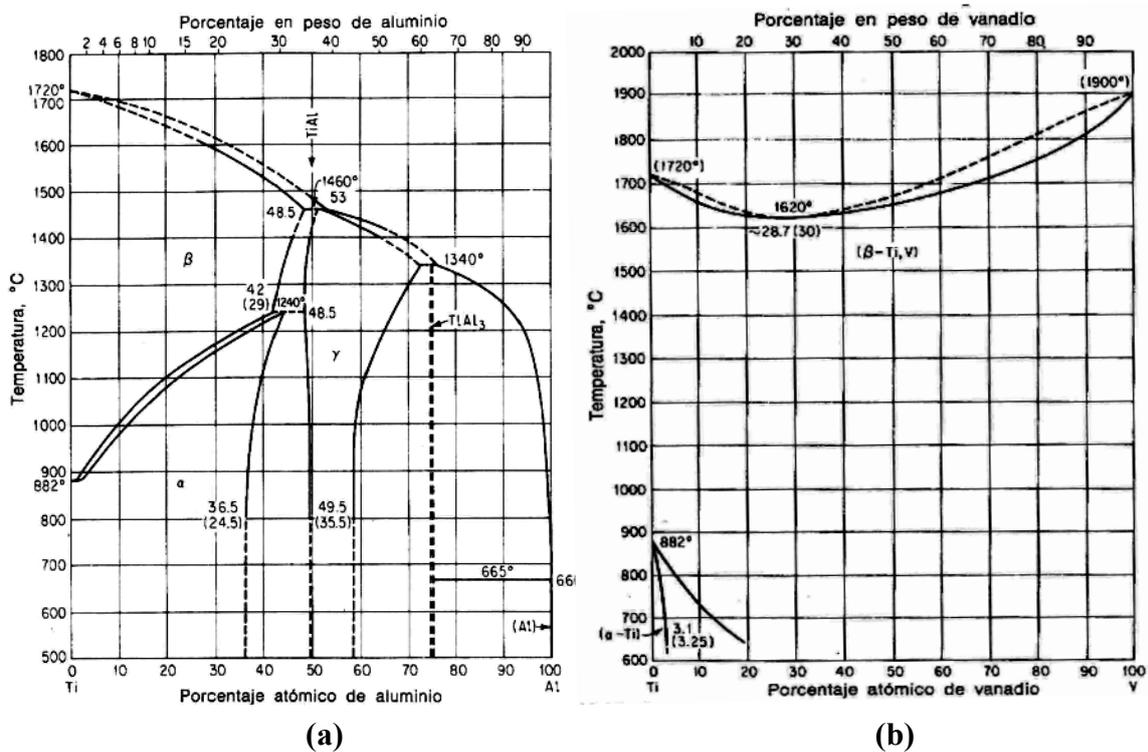


Fig. 3. Diagrama de fases binario: a) Ti-Al, b) Ti-V

2.5. BIOMATERIAL

Los biomateriales son materiales usados para hacer piezas que pueden interactuar con el sistema biológico para coexistir por largo tiempo de servicio con un mínimo de fallas. Los biomateriales son ampliamente usados en reparaciones o reemplazos de partes enfermas o dañadas del sistema músculo-esquelético, tales como huesos, coyunturas y dientes.^[5]

El requerimiento fundamental de un biomaterial es que el mismo y el tejido del cuerpo que lo rodea deben coexistir sin ningún indeseable e inapropiado efecto de uno sobre otro.^[5] La *Biocompatibilidad*, un requerimiento esencial de cualquier biomaterial, implica la habilidad que tiene el material de desarrollar efectivamente una apropiada respuesta para la aplicación deseada.^[5] Esto significa que el tejido corporal que va a estar en contacto con el material no debe sufrir de irritación, inflamación, alergia, mutación o acción cancerígena.^[6] En realidad ningún implante disponible hoy día es entera y perfectamente admisible por los tejidos, por tanto, todos tienen un cierto carácter de cuerpo extraño.^[2]

Piezas médicas comunes, elaboradas con biomateriales incluyen reemplazos de caderas, prótesis de válvulas del corazón y, menos común, prótesis neurológicas.^[5] Cuando se colocan estas piezas dentro del cuerpo, son llamados *Implantes* cuando ellas intentan permanecer allí por un período de tiempo relativamente corto, y se les llama *Prótesis* cuando permanecen fijas en el cuerpo por un largo período de tiempo (muy cercano de su tiempo de vida útil).^[5]

2.6. MATERIALES PARA APLICACIONES ORTOPÉDICAS

Los materiales que son usados para aplicaciones ortopédicas son cerámicos, polímeros y metales.^[5]

2.6.1. Cerámicos

Los cerámicos son compuestos inorgánicos que pueden ser clasificados dentro de las cinco categorías de biomateriales por sus características superficiales y por su estabilidad química en el ambiente corporal, entre estas se encuentran: carbón, alúmina, zirconio, vidrio bioactivo y *fosfato de calcio*. La limitación de los materiales cerámicos es su baja resistencia mecánica.^[5]

2.6.2. Polímeros

Los polímeros son considerados para aplicaciones de implantes en varias formas, tales como fibras, cañas y líquidos viscosos. Recientemente, los polímeros han sido introducidos en implantes ortopédicos de caderas. Sin embargo, los polímeros sufren degradación en el medio corporal debido a los factores bioquímicos y mecánicos. Los resultados del ataque iónico y la formación de iones hidroxilos son las principales causas de la irritación del tejido y de la disminución de las propiedades mecánicas.^[5]

2.6.3. Materiales Compuestos

Los materiales compuestos se obtienen de la combinación de dos o más materiales. Para estos materiales es necesario que todos sus componentes sean biocompatibles para evitar la degradación entre la intercara implante-ambiente corporal. Los polímeros reforzados con fibras (fibre-reinforced polymers FRP) son los compuestos más investigados para aplicaciones biomédicas.^[5]

2.6.4. Materiales Metálicos y Aleaciones

Los metales y aleaciones tienen un amplio rango de aplicaciones, como piezas para el arreglo de fracturas, reemplazo parcial o total de articulaciones, tablillas externas, aparatos dentales y amalgamas dentales. La resistencia mecánica, el punto de fluencia y la ductilidad de los metales, hacen que ellos sean los más apropiados para

aplicaciones biomédicas. Sin embargo, los materiales metálicos son susceptibles a la corrosión y a la degradación electroquímica.^[5]

2.7. MATERIALES METÁLICOS USADOS PARA IMPLANTES

El criterio fundamental para escoger un material metálico para ser utilizado como implante es que debe poseer buena biocompatibilidad. Además deben ser resistentes a la corrosión y poseer una buena resistencia mecánica. Los implantes metálicos son usualmente hechos de uno de los siguientes tres tipos de materiales: *aceros inoxidable austeníticos, aleaciones cobalto-cromo y titanio y sus aleaciones.*^[5] Las propiedades de estos metales y aleaciones son mostradas en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades mecánicas de las aleaciones para implantes y del hueso humano.^[5]

Material	Resistencia Mecánica (MN/m ²)	Resistencia a la fluencia (MN/m ²)	% Elongación	Dureza Vickers (Hv)	Módulo de Young's (GN/m ²)
316L SS (recocido)	650	280	45	190	211
Aleación Co-Cr (trabajada)	1540	1050	9	450	541
Titanio	710	470	30	121
Ti6Al4V	1000	970	12	121
Hueso humano	137,3	1,49	26,3	30

Estos materiales son aceptados por el ambiente corporal debido a la capa de óxido formada sobre la superficie. El cuerpo humano solo soporta cantidades muy pequeñas (trazas) del elemento principal y de los elementos aleantes.^[5]

Guarappa^[18] estudió el comportamiento de diferentes materiales, tales como titanio puro comercial, Ti-6Al-4V, acero inoxidable 316L y una aleación cobalto, bajo condiciones de fluido corporal simulado a 37 °C; de manera tal de analizar y comparar la resistencia a la corrosión de cada material y su habilidad para formar capas de óxido

protectora. Para lograr las condiciones del fluido corporal simulado se utilizó la llamada “Solución de Hank” a un pH de 7,4 y a una temperatura constante de 37 °C. Los resultados indican la formación de una capa pasiva sobre la superficie de las aleaciones estudiadas. Además muestran que el máximo potencial de ruptura de la capa pasiva se obtuvo para la aleación de titanio Ti6Al4V, seguido por la aleación de cobalto; mientras que el mínimo potencial de ruptura se obtuvo para el acero inoxidable 316L. La máxima velocidad de corrosión se obtuvo en el acero inoxidable 316L, seguido de la aleación de cobalto y la mínima velocidad de corrosión se obtuvo en la aleación de Ti-6Al-4V.

Las aleaciones cobalto-cromo tienen buena resistencia a la corrosión y elevada resistencia mecánica. Sin embargo, no son recomendados para prótesis de articulaciones debido a su pobre resistencia a la fricción consigo mismo o con otro material, además se endurece por deformación.^[5]

Entre estos materiales metálicos, el titanio y sus aleaciones son los más resistentes a la corrosión.^[23] Algunas aleaciones de titanio ($\alpha + \beta$) que poseen buena resistencia mecánica y resistencia a la corrosión son: Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe, Ti-6Al-7Nb, etc. Sin embargo, las principales desventajas de estas son su elevado costo y la difusión del oxígeno dentro de ellas durante la fabricación y tratamiento térmico.^[5, 23]

El titanio puro comercial y la aleación Ti6Al4V son usualmente los materiales preferidos para aplicaciones ortopédicas, siendo esta última la de mayor aplicación. Sin embargo, el Al y el V se disuelven dentro del cuerpo y estos iones pueden volverse muy tóxico a niveles elevados.^[5, 8] *Tamilselvi et. al.*^[7] encontraron que la aleación Ti-6Al-4V puede ser reemplazada por la aleación Ti-6Al-7Nb, ya que presenta una mayor resistencia a la corrosión en fluidos corporales simulados, además de que el vanadio es sustituido por niobio, lo cual establece que esta última aleación es más biocompatible.

El acero inoxidable austenítico, especialmente AISI (American Iron and Steel Institute) Tipo 316L es el material más usado en la fabricación de implantes en la India para aplicaciones ortopédicas, debido a su bajo costo, fácil fabricación y soldabilidad en comparación con las aleaciones Co-Cr y Ti. Por tal razón, la aleación de acero inoxidable austenítico Tipo 316L es uno de los material más deseables para la fabricación de implantes ortopédico y materiales quirúrgicos.^[5]

2.8. FACTORES PERJUDICIALES QUE AFECTAN EL COMPORTAMIENTO DE MATERIALES PARA IMPLANTES

2.8.1. Esfuerzo aplicado sobre el implante

Las complicadas condiciones de servicio y la carga aplicada sobre las piezas de implantes en el cuerpo humano, son generalmente altas. El implante está sujeto a cargas estáticas y dinámicas, dependiendo de la actividad del paciente. Un implante introducido en el paciente, para reparar la fractura de un hueso, debe tener suficiente resistencia para soportar y transmitir la acción de la carga resultante de las articulaciones y la fuerza muscular. La carga varía con la posición la posición del cuerpo de la persona, la velocidad con que camine y cambios en el peso corporal; es por ello que la frecuencia de carga y descarga en un período de tiempo son de mucha importancia.^[5]

2.8.2. Ambiente biológico

El cuerpo humano es un ambiente severo para metales y aleaciones, ya que el Plasma Sanguíneo Humano (Human Blood Plasma HBP) es una solución salina oxigenada, con un contenido de sal de 0,9% a pH ~ 7,4 y una temperatura de 37 ± 1 °C. Todos los materiales metálicos quirúrgicos y para implantes, incluso el más resistente a la corrosión, sufren deterioro químico o disolución electroquímica, debido al ambiente complejo y corrosivo del cuerpo humano.^[5] El fluido corporal está constituido por agua, compuestos complejos, oxígeno disuelto, grandes cantidades de sodio (Na^+) y cloro (Cl^-), otros electrolitos como bicarbonato, pequeñas cantidades de potasio, calcio, magnesio, fosfato, sulfato, carbonatos y ácidos amino, y proteínas, etc.^[5] En la Tabla 6 se puede observar la concentración de las especies iónica del Plasma Sanguíneo Humano en milimoles (mM).

Las especies iónicas cumplen con varias funciones, como mantener el pH del cuerpo y participar en la transferencia de electrones durante una reacción. Desde el punto de vista electroquímico, el inicio de la corrosión se puede deber a varias condiciones existentes a lo largo de la superficie del implante, las cuales pudieran ser

responsables de la formación de celdas electroquímicas. Esta serie de factores son los que alteran el ambiente local y pueden conducir a la falla del implante.^[5]

Tabla 6. Concentración iónica del Plasma Sanguíneo Humano.^[9]

Ión	mM (10^{-3} M)
Na ⁺	142,0
K ⁺	5,0
Mg ²⁺	1,5
Ca ²⁺	2,5
Cl ⁻	103,0
HCO ₃ ⁻	27,0
HPO ₄ ²⁻	1,0
SO ₄ ²⁻	0,5
pH	7,2 - 7,4

2.8.3. Corrosión tejido-implante

Además de un ambiente hostil y de la aplicación de una carga significativa, la interacción entre el material y el tejido es de mucha importancia. Tal interacción induce la corrosión/ionización de la pieza implantada.^[5]

La corrosión puede tener dos efectos: primero, el implante se debilita y ocurre la falla prematura; segundo, el tejido reacciona con los productos de corrosión liberados del implante. Los materiales no metálicos son totalmente resistentes a la corrosión o ionización con el tejido vivo.^[5] Estudios *in vivo*^[5] han mostrado que a pesar de que se implanten piezas de la aleación más resistente a la corrosión, siempre se encontrarán iones metálicos en las adyacencias del tejido.

2.9. RECUBRIMIENTOS DE HIDROXIAPATITA

Varios tipos de fosfatos de calcio como tetrafosfato de calcio, hidroxiapatita (HA) y β -trifosfato de calcio (β -TCP) están presentes en el tejido óseo.^[8] El fosfato de calcio es un material cerámico, siendo la *hidroxiapatita*, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, el más utilizado en la fabricación de implantes, ya que es el principal constituyente de los huesos y dientes.^[5, 8] A partir de la ecuación química de la hidroxiapatita se tiene que la relación atómica y/o molar Ca/P es 1,67 y la relación en peso Ca/P es 2,16.

La *apatita* es un fosfato de calcio de estructura cristalina hexagonal, de composición química $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, en su expresión más sencilla, y totalmente soluble en ácido nítrico (HNO_3). Se llama *fluoroapatita* cuando la composición química es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$, *cloroapatita* cuando la composición química es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl})$, e *hidroxiapatita* cuando la composición química es $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. La hidroxiapatita se puede fabricar artificialmente según el proceso de Tiselius a partir de cloruro de calcio (CaCl_2) y fosfato de disódio (Na_2HPO_4).^[27]

La hidroxiapatita es un material cerámico bioactivo y es usado para propósitos de implantes, debido a que es el compuesto más parecido al componente mineral del tejido óseo. La hidroxiapatita es caracterizada por una segura solubilidad, la cual provoca la adherencia o unión directa del implante con el hueso (óseo-inducción). Dicha solubilidad origina su degradación gradual y la posterior absorción por parte del tejido óseo, lo cual estimula que el hueso crezca sobre el material y a través de los poros, y en algunos casos se cree que se origina la transformación total de la hidroxiapatita en hueso vivo.^[5]

Las cerámicas bioactivas poseen baja resistencia mecánica, lo cual limita sus usos *in vivo*. Así que, una alternativa a esta desventaja es colocar cerámicas bioactivas sobre sustratos metálicos que presenten buena aceptación *in vivo*, tal como el titanio.^[10] La hidroxiapatita es aplicada como recubrimiento sobre la aleación Ti6Al4V con la superficie oxidada o sin la superficie oxidada.^[8]

El recubrimiento de hidroxiapatita sobre la superficie de implantes metálicos genera las condiciones necesarias para el crecimiento del hueso, la capa de óxido ofrece

protección a la corrosión y el sustrato metálico ofrece la resistencia mecánica necesaria.^[5, 10]

Varios métodos químicos y físicos han sido desarrollados para obtener recubrimientos de hidroxioapatita sobre sustratos de titanio, como recubrimiento por *inmersión-sinterización*, *recubrimiento por inmersión*, *presión isostática en caliente*, *revestimiento iónico* y *rociado por plasma*.^[11] Dentro de estas técnicas, el *rociado por plasma* parece ser la más favorable en términos de las propiedades mecánicas del recubrimiento, resistencia a la biocorrosión y una alta adherencia en la unión sustrato-recubrimiento.^[11] Sin embargo, existen varios problemas asociados a la técnica de *rociado por plasma* como son: la alta temperatura involucrada en el proceso altera la hidroxioapatita y la microestructura del sustrato metálico, produciendo así un recubrimiento no uniforme de estructura heterogénea,^[5] debido a la gran diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre la hidroxioapatita ($13,3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) y la aleación Ti6Al4V ($9,4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) y la elevada velocidad de enfriamiento involucrada en esta técnica, microgrietas aparecen frecuentemente en todo el recubrimiento;^[11] no se puede aplicar esta técnica para piezas de geometrías complicadas, ya que en algunos casos no se alcanza a recubrir algunas zonas; entre otras. Por tal razón, métodos alternativos al rociado por plasma han sido desarrollados para obtener películas de *fosfato de calcio* sobre sustratos metálicos, como el *Método Biomimético*.

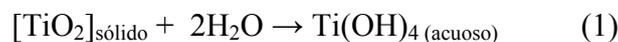
El proceso *Biomimético* es un método físico-químico, en el cual un sustrato metálico es sumergido en una solución que simula el fluido corporal (esta solución puede estar supersaturada en iones Ca^{2+} y HPO_4^-) por un tiempo suficiente para formar la capa deseable de fosfato de calcio sobre el sustrato. Previamente a la inmersión en el fluido corporal simulado, la superficie del sustrato es modificada por métodos químicos con la finalidad de mejorar su bioactividad y así inducir la formación natural de la capa de fosfato de calcio.^[5, 10] Algunas ventajas de este método son: la alta pureza de la capa de apatita formada, la baja temperatura del proceso, la alta adherencia sustrato-recubrimiento,^[9, 12] la fácil obtención del espesor deseado, bajo costo en comparación con el rociado por plasma,^[10] se forman cristales de apatita (similares al hueso) que presentan buena bioactividad y buenas características de reabsorción, y la apatita puede ser depositada incluso en piezas porosas o de geometrías complicadas.^[30]

Dumelie et.al^[28] estudiaron la electrodeposición in vitro de recubrimientos de hidroxiapatita deficiente en calcio sobre sustratos de Ti6Al4V. Los resultados muestran que después de la electrodeposición se obtuvo una capa de *Hidroxiapatita No Estequiométrica con deficiencia en Calcio*, con una mezcla de morfología cristalina y amorfa. Posteriormente a este tratamiento, las muestras fueron sumergidas en DMEM (solución similar al fluido corporal) y se obtuvo la precipitación de una capa de hidroxiapatita cristalina.

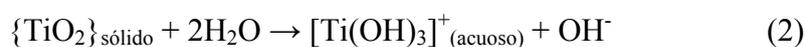
Escobedo et. al^[29] estudiaron la formación de apatita sobre aleaciones de cobalto y titanio mediante el método biomimético. Ambas aleaciones fueron tratadas con NaOH, luego fueron tratadas térmicamente y por último sumergieron un grupo en solución de fluido corporal simulado de baja concentración (0,85SBF) y otro grupo en solución de fluido corporal simulado de alta concentración (1,3SBF). Los resultados muestran que se produjo una capa de *Hidroxiapatita No Estequiométrica con deficiencia en Calcio*.

2.9.1. Mecanismo de formación de la capa de apatita

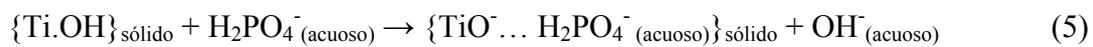
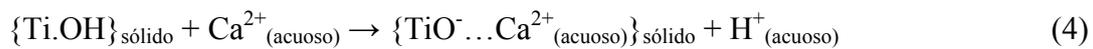
La superficie del titanio que se encuentra naturalmente recubierta por una fina capa de óxido ha sido estudiada en distintos medios que simulan los fluidos corporales como saliva, solución buffer salina de fosfato (PBS), suero y SBF. La disolución del óxido de titanio desde el punto de vista termodinámico puede ser representado por la siguiente reacción:^[7]



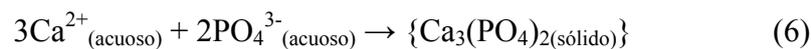
La mayoría de las especies disueltas se encontraran sin carga, por ello que la presencia de una pequeña cantidad de productos de corrosión cargados, se espera que induzca reacciones bioquímicas no deseadas, tales como fuertes enlaces y despliegues de proteínas.^[7]



Los iones de calcio presentes en la solución SBF tenderán a atacar la superficie de óxido de titanio en inmersión. La concentración de iones de calcio y fósforo sobre la superficie y por tanto el espesor de la capa de apatita se incrementará con respecto al tiempo de inmersión. La ecuación 4 muestra la influencia de los cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) en la absorción superficial y la ecuación 5 muestra el intercambio aniones de oxidrilos con los aniones fosfato.^[7]



La ecuación 6 muestra la última reacción del proceso para la formación de la apatita.



2.10. MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DEL TITANIO Y SUS ALEACIONES

Las propiedades de los biomateriales, tal como la no toxicidad, la resistencia a la corrosión, módulo de elasticidad y resistencia a la fatiga, han sido reconocidas como propiedades relevantes para la selección del biomaterial más adecuado para una aplicación biomédica específica. Los eventos después de la implantación incluyen la interacción entre el ambiente biológico y la superficie del material, teniendo esta última un rol extremadamente importante en la respuesta que pueda tener dicho material ante el ambiente biológico.^[13]

Existen varias razones que justifican la modificación de la superficie, por ejemplo: para promover la integración biológica, es necesario que tenga una buena oseointegración; para aplicaciones con un mayor contacto con la sangre, tal como las válvulas artificiales para el corazón, la buena compatibilidad con la sangre es crucial; y en general, es necesario que posea una buena resistencia a la corrosión. Es por ello que

algunos tratamientos mejoran las propiedades superficiales del titanio y sus aleaciones para diferentes aplicaciones médicas.^[13]

Para mejorar la bioactividad, biocompatibilidad y la resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones se usan varios métodos, los cuales se clasifican en *mecánicos*, *químicos* y *físicos*, de acuerdo al mecanismo de modificación de la superficie.^[13]

2.10.1. Métodos Mecánicos

Los métodos mecánicos consisten en modificar la superficie de la aleación a través de un maquinado, desbaste, pulido o granallado, con la finalidad obtener topografías y rugosidades específicas o solamente remover contaminación, lo cual mejora las propiedades superficiales para los pasos subsecuentes.^[13]

2.10.2. Métodos Químicos

Los tratamientos químicos del titanio y sus aleaciones son principalmente basados en reacciones químicas que ocurren en la intercara entre el titanio y una solución. Los tratamientos más comunes son *ácido*, *alcalino*, *peróxido de hidrógeno* (H_2O_2), *pasivación térmica*, entre otros.^[13]

2.10.2.1. Tratamiento ácido

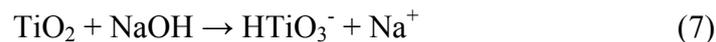
El tratamiento ácido es usualmente usado para remover óxido (capa de óxido superficial menor <10 nm) y contaminación, con la finalidad de obtener una superficie limpia y uniforme.^[13]

2.10.2.2. Tratamiento alcalino

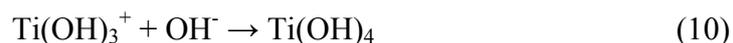
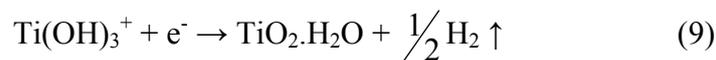
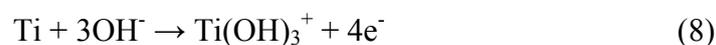
El tratamiento alcalino es aplicado para mejorar la bioactividad, biocompatibilidad y la óseo-inducción, y puede ser realizado con soluciones de NaOH ó KOH a concentraciones 5 – 10 M.^[13] En investigaciones previas la solución alcalina más utilizada es el NaOH.^[10, 12, 13] En el caso de sustratos de titanio, una capa hidrogel de titanato (HTiO_3^-) se forma debido a un tratamiento alcalino.^[13]

Kim et. al^[14] evaluaron las propiedades mecánicas del titanio puro comercial expuesto a un tratamiento alcalino de NaOH (5 M a 60° C por 24 horas) y a un posterior tratamiento térmico (a 600° C por 1 hora en atmósfera de aire) mediante pruebas de resistencia a la tracción y fatiga rotativa, y finalmente comparan las propiedades con las de titanio puro comercial sin ningún tipo de tratamiento. Los resultados muestran que la resistencia a la tracción, el punto de fluencia, la reducción de área, elongación, comportamiento a la fatiga y microestructura son casi las mismas para ambos casos.

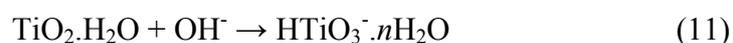
Generalmente, la superficie del sustrato metálico es cubierta con una capa pasiva delgada, formada por el contacto con el aire. Durante el tratamiento alcalino, la capa de TiO_2 se disuelve parcialmente debido al ataque por los grupos hidroxilos.^[10, 13]



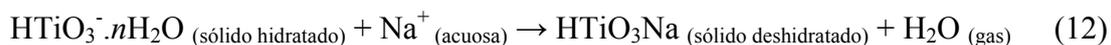
Esta reacción procede simultáneamente con la hidratación del titanio.^[13]



Además, el ataque hidroxilo sobre el TiO_2 hidratado, produce cargas negativas hidratadas sobre la superficie del sustrato, tal como se muestra en la ecuación (11):^[13]



Estas especies de cargas negativas combinadas con los iones alcalinos en la solución acuosa producen una *capa hidrogel de titanato alcalino hidratado* ($\text{HTiO}_3\text{Na}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Durante el tratamiento térmico a 600°C , la capa es deshidratada y queda formada la *capa hidrogel de titanato alcalino* (HTiO_3Na), la cual es altamente bioactiva, como se demostró en investigaciones previas.^[10, 12, 13]



Esta nueva capa formada sobre la superficie induce la nucleación del fosfato de calcio. Cuando las muestras tratadas se sumergen en SBF absorben iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . La absorción de estos iones acelera la nucleación del fosfato de calcio por el incremento de la actividad en la formación del fosfato. De esta manera una buena capa Metal-OH es vital para la nucleación de una capa de fosfato de calcio.^[10, 13] La Figura 4 ilustra y resume lo dicho anteriormente.

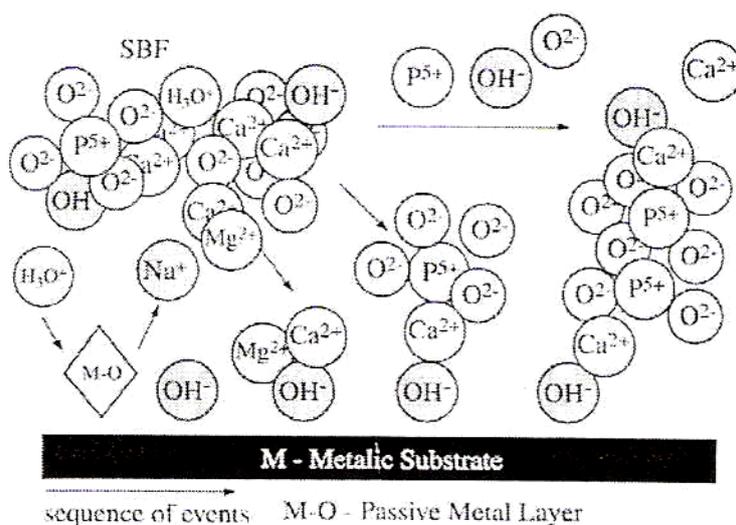


Fig. 4. Representación esquemática de la nucleación de fosfato de calcio sobre la superficie del metal con tratamiento alcalino, sumergidas en solución de fluido corporal simulado.^[10]

Sin embargo, durante el tratamiento térmico a 800°C dicha capa es densificada para formar una capa muy estable de titanato alcalino cristalina ($\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$), la cual presenta menos bioactividad porque es más difícil el intercambio de iones.^[13]

2.10.2.3. Tratamiento con peróxido de hidrógeno

El tratamiento con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es aplicado a implantes de titanio para mejorar la bioactividad, biocompatibilidad y la oseo-inducción, generando de esta manera la formación de apatita sobre su superficie cuando son sumergidos en solución de fluido corporal simulado. La superficie del titanio ha mostrado reactividad con el H_2O_2 produciendo una capa de gel peroxi-Ti.^[13]

2.10.2.4. Pasivación térmica

La pasivación térmica consiste en inducir la formación de una capa de TiO_2 sobre la superficie de las aleaciones de titanio, mediante la aplicación de un tratamiento de oxidación en horno, con la finalidad de aumentar principalmente su resistencia a la corrosión, además de modificar su topografía y aumentar su bioactividad, biocompatibilidad y la oseo-inducción.^[13]

El titanio existe en varios estados de oxidación debido a su elevada reactividad con el oxígeno, hasta el extremo que puede formar óxidos al ser expuesto a casi cualquier especie que contenga oxígeno, incluso, en condiciones de alto vacío. Además, hay que destacar la gran solubilidad que presenta el oxígeno en titanio que, como consecuencia, puede dar lugar a la formación de óxidos con una relación O/Ti muy extensa en el rango 0 - 2. Estas propiedades tan específicas del titanio dan lugar a una gran cantidad de especies, como se puede observar en la Figura 5. Entre los principales óxidos de titanio tenemos: monóxido de titanio (TiO), sesquióxido de titanio (Ti_2O_3), dióxido de titanio (TiO_2), entre otros.^[26]

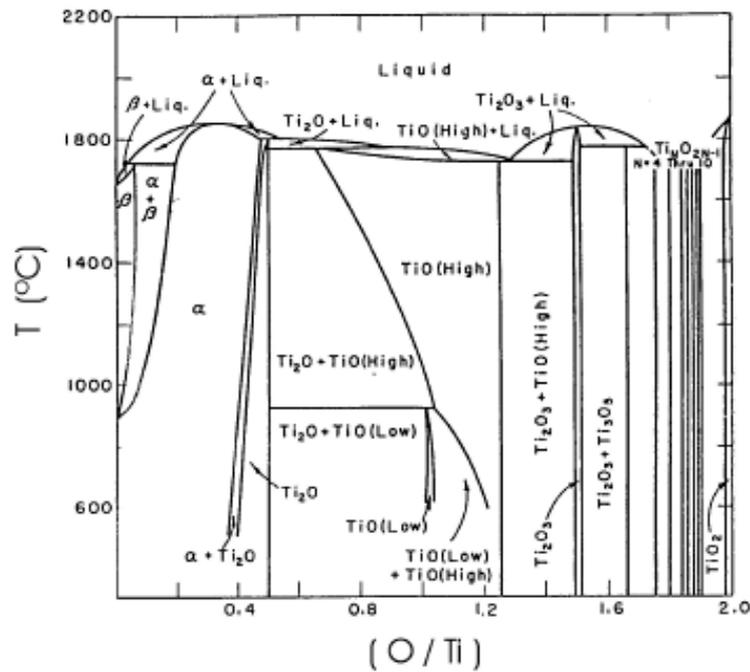


Fig. 5. Diagrama de fases del sistema binario Ti-O.^[26]

El *monóxido de titanio* (TiO) presenta varias formas alotrópicas, una monoclinica (fase α), otra cúbica simple (fase β) y una cúbica centrada en las caras (fase γ). Se forma a partir de los 800 – 900 °C y presenta un *color dorado*.^[26]

El *sesquióxido de titanio* (Ti_2O_3) presenta dos formas alotrópicas, una hexagonal compacta (fase α) y otra romboédrica (fase β). Este óxido presenta un *color púrpura*.^[26]

El *dióxido de titanio* (TiO_2), debido al amplio espectro de aplicaciones tecnológicas en el que es empleado, es el óxido de titanio por excelencia. Este óxido, también alotrópico, se encuentra de forma natural en tres fases cristalinas: la brookita (romboédrica), la anatasa y el rutilo (ambas tetragonales). La brookita y la anatasa son fases metaestables, mientras que el rutilo es un material termodinámicamente muy estable. La anatasa entre 750 – 1000 °C sufre una transición irreversible a rutilo. El dióxido de titanio presenta un *color entre blanco y gris*.^[26]

La Tabla 7 muestra el espesor de la capa de óxido formado sobre titanio puro comercial después de ½ hora de exposición en distintas temperaturas.

Tabla 7. Espesor de la capa de óxido sobre titanio puro comercial tratado térmicamente por ½ h en aire.^[4]

T (°C)	Medidas del Espesor (mm)
315	Ninguno
425	Ninguno
540	Ninguno
650	< 0,005
705	0,005
760	0.008
815	< 0.025
870	< 0,025
925	< 0,050
980	0,050
1040	0,100
1095	0,360

Forsgren et. al^[9], estudiaron la bioactividad del rutilo y la deposición de hidroxiapatita (HA), mediante el método biomimético, sobre la superficie de titanio puro comercial tratado térmicamente. Los resultados mostraron que la capa de rutilo es altamente bioactiva: después de siete días de inmersión, se encontró una capa de HA de varios micrómetros de espesor sobre la aleación.

Narayanan et. al^[8], estudiaron la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad de tres tipos de recubrimiento sobre un sustrato de Ti6Al4V: el primer recubrimiento consiste en 100% TiO₂; el segundo consiste en una capa de 100% TiO₂ y luego otra capa compuesta por 50% de hidroxiapatita en polvo y 50% de TiO₂ en polvo; y el tercero consiste en una capa de 100% TiO₂, luego otra capa compuesta por 50% de hidroxiapatita en polvo y 50% de TiO₂ en polvo y por último una capa de 100% hidroxiapatita depositada electroquímicamente. Los resultados muestran que el recubrimiento más resistente a la corrosión es el primero, es decir, el que sólo tiene la capa de TiO₂; sin embargo el mejor recubrimiento fue el segundo, por su resistencia a la corrosión y por su bioactividad.

2.10.3. Métodos Físicos

Durante algunos procesos de modificación superficial, tales como *termo rociado* y *deposición por vapor*, no ocurren reacciones químicas. En este caso, las modificaciones de la superficie o de recubrimientos sobre aleaciones de titanio, son principalmente atribuidas a la energía térmica, cinética y eléctrica. La *implantación iónica* también es un método físico de modificación superficial.^[13]

2.10.3.1. Termorociado

Mediante esta técnica el material del recubrimiento es térmicamente fundido y es colocado sobre el sustrato a una alta velocidad.^[22] Por la manera de cómo se generan las altas temperaturas, el termo rociado es dividido principalmente en *rociado por llama* y *rociado por plasma*. La principal diferencia entre estas dos técnicas es la temperatura alcanzada, ya que en el rociado por plasma es donde se genera la mayor temperatura.^[13]

2.10.3.2. Deposición por vapor

En esta técnica el material del recubrimiento es evaporado en forma de átomos, moléculas o iones, producidos a partir de un target y transportados hasta la superficie del sustrato, sobre la cual condensan y van haciendo crecer el recubrimiento. El proceso de deposición por vapor incluye: *evaporación*, *sputtering* y *placa iónica*.^[13]

2.10.3.3. Emisión iónica

La implantación iónica es un proceso en el cual la energía iónica es introducida en la capa superficial del sustrato vía bombardeo. Este proceso incluye: *implantación iónica de emisión lineal* e *implantación iónica por plasma inmersión*.^[13]

2.11. CORROSIÓN

En sentido amplio, la corrosión puede definirse como “la destrucción o el deterioro de un material debido a la interacción química, electroquímica o metalúrgica con su ambiente”; por lo tanto este concepto considera materiales cerámicos, poliméricos y metálicos.^[1, 15]

La corrosión de los materiales metálicos ocurre principalmente por ataque electrolítico, ya que los metales tienen electrones libres que son capaces de establecer pilas electroquímicas dentro de los mismos. Los metales también pueden ser corroídos por ataque químico directo procedente de soluciones químicas, e incluso por metales líquidos.^[16]

La corrosión de los metales puede ser considerada en algunos modos como el proceso inverso de la metalurgia extractiva. Muchos de los metales existen en la naturaleza en estado combinado, por ejemplo, como óxidos, sulfatos, carbonatos o silicatos. En estos estados, las energías de los metales son más bajas. En el estado metálico las energías de los metales son más altas, y por eso, hay una tendencia espontánea de los metales a reaccionar químicamente para formar compuestos y así permanecer en un estado energético más bajo.^[16]

2.12. TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión puede clasificarse de la siguiente manera.^[15, 16]

De acuerdo a la Naturaleza de la Interacción:

- Corrosión Química
- Corrosión Electroquímica

De acuerdo a la Morfología del Daño:

- Corrosión Uniforme
- Corrosión Galvánica
- Corrosión por Picaduras

- Corrosión por Grietas o Hendiduras
- Corrosión Intergranular
- Corrosión Filiforme
- Corrosión por Esfuerzo
- Corrosión – Erosión
- Corrosión por Rozamiento (fretting corrosion)
- Daño por Cavitación
- Disolución Selectiva o Desaleante

De acuerdo a la Naturaleza del Medio Corrosivo:

- Corrosión Atmosférica
- Corrosión Líquida
- Corrosión Subterránea
- Corrosión en el Cuerpo Humano

2.12.1. Corrosión Química

Este tipo de corrosión ocurre en ambientes no electrolíticos y gases secos, obedeciendo a las leyes de la cinética de las reacciones químicas heterogéneas.^[15] Por lo general, la corrosión química considerada es una oxidación del metal y está asociada a elevadas temperaturas. En algunos metales, el recubrimiento de óxido es tenaz y proporciona protección ante un ataque adicional del ambiente. En otros, el recubrimiento tiende a agrietarse y no los protege. El oxígeno no es el único gas de la atmósfera responsable del ataque químico directo, problemas similares suceden con el nitrógeno y el azufre.^[16]

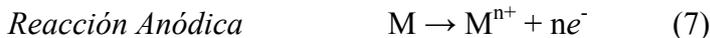
2.12.2. Corrosión Electroquímica

La corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito, y es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una

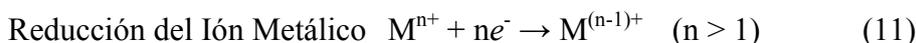
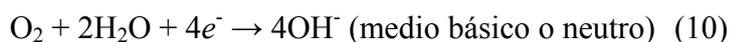
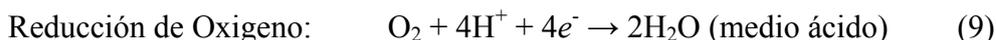
buena unión eléctrica entre el ánodo y el cátodo, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar.^[15]

En este tipo de corrosión el metal pasa del estado metálico al iónico, para lo cual se requiere un flujo de electricidad a través de un electrolito, el cual es cualquier solución que contiene iones. Los iones son átomos o grupos de átomos eléctricamente cargados; por ejemplo, el agua pura contiene iones hidrógeno positivamente cargados (H^+) e iones hidroxilo negativamente cargados (OH^-) en cantidades iguales. Por lo tanto, el electrolito puede ser agua pura, agua salada, gases húmedos, o soluciones ácidas o alcalinas de cualquier concentración.^[1]

El proceso de corrosión electroquímica involucra reacciones de oxidación que producen electrones (reacciones anódicas) y reacciones de reducción que los consumen (reacciones catódicas). Ambas reacciones de oxidación y reducción deben ocurrir al mismo tiempo y a la misma velocidad global para evitar una concentración de carga eléctrica en el metal.^[16] Las reacciones del proceso son las siguientes.^[15]



Posibles Reacciones Catódicas



2.12.3. Corrosión Uniforme

La corrosión uniforme se caracteriza por una reacción química o electroquímica que actúa uniformemente sobre la totalidad de la superficie del metal expuesta al entorno corrosivo. En este caso, el espesor del metal disminuye uniformemente y debido a esto, las variaciones de sus propiedades mecánicas pueden predecirse. Sobre

una base cuantitativa, la corrosión por ataque uniforme representa la mayor destrucción de los metales, especialmente de los aceros.^[15, 16]

2.12.4. Corrosión Galvánica

Consiste en la disolución electroquímica de un metal o aleación cuando está en contacto con otro metal, respecto del cual posee un potencial más activo en la serie galvánica de los metales, en presencia de un electrolito.^[16] La Figura 6 ilustra este tipo de corrosión.

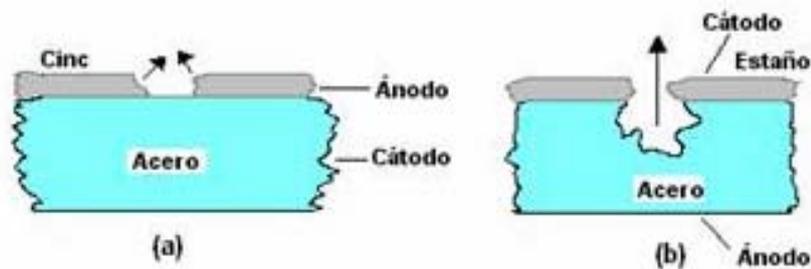


Fig. 6. Comportamiento anódico-catódico de acero. (a) El cinc es anódico respecto al acero. (b) El acero es anódico frente al estaño^[16].

Cuando dos metales se sumergen en un medio corrosivo o solución conductora, se produce una diferencia de potencial entre ellos. Si están en contacto directo o conectados eléctricamente, esa diferencia de potencial origina un flujo de corriente entre ellos y el metal más resistente permanece sin atacar. Es decir, la velocidad de corrosión del metal menos resistente es incrementada, mientras que la del más resistente es disminuida; por lo tanto, se dice entonces que el metal menos resistente se convierte en anódico y el más resistente en catódico. La fuerza motriz de este proceso es la tendencia relativa de cada metal a ionizarse.^[15]

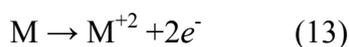
2.12.5. Corrosión por Picaduras

La picadura es una forma de ataque corrosivo que produce hoyos o pequeños agujeros en un metal. Es a menudo difícil de detectar porque los agujeros generados por la picadura pueden cubrirse con los productos de corrosión. Así mismo, el número y profundidad de los agujeros puede variar enormemente y por eso la extensión del daño producido puede ser difícil de evaluar. En consecuencia, debido a su naturaleza localizada, puede ocasionar fallos repentinos e inesperados.^[16]

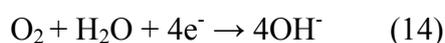
Para que ocurra la corrosión por picadura, los productos de corrosión (películas) deben tener defectos locales en su estructura. Estas imperfecciones pueden producirse debido al crecimiento no uniforme de las capas y/o a la destrucción mecánica por ataque hidrodinámico (erosión, cavitación, esfuerzo cortante del fluido), por abrasión o desgaste mecánico. El crecimiento no uniforme de las películas productos de corrosión es influenciado por los efectos de aleación, factores metalúrgicos, la presencia de ciertas especies químicas, la presión parcial de CO₂, pH y la temperatura.^[16]

Lugares comunes en que se inician las picaduras son: inclusiones, heterogeneidades estructurales y heterogeneidades de composición sobre una superficie metálica. Diferencias en concentraciones iónicas y de oxígeno originan pilas de concentración diferencial que también pueden iniciar las picaduras. Se cree que la propagación de un agujero lleva consigo la disolución del metal en el mismo mientras se mantiene un alto grado de acidez en el fondo del hoyo.^[16]

La reacción del metal en el fondo del agujero es anódica, y se representa de la siguiente forma:^[16]



La reacción catódica tiene lugar en la superficie del metal que rodea el orificio donde el oxígeno reacciona con el agua y los electrones procedentes de la región anódica, representada por:^[16]



De este modo, la región del metal que rodea el orificio de la picadura está protegida catódicamente. La elevada concentración de iones metálicos en el agujero atrae iones cloruro para mantener la carga eléctrica neutra. El cloruro metálico reacciona con el agua para producir hidróxido metálico y ácido libre, tal como se representa en la siguiente reacción.^[16]



De esta manera, se acumula una alta concentración de ácido en el fondo del agujero que aumenta la velocidad de la reacción anódica y, por lo tanto, el proceso se hace autocatalítico.^[16] En la Figura 7 se observa el esquema de corrosión por picaduras.

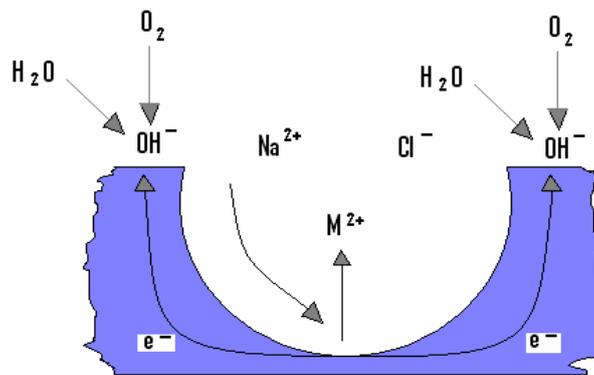
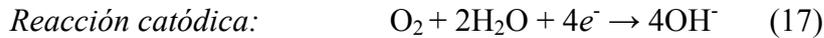


Fig. 7. Crecimiento de un agujero en un acero inoxidable sumergido en una solución salina.^[16]

2.12.6. Corrosión por Grietas o Hendiduras

La corrosión por grietas es una forma de corrosión electroquímica localizada que puede presentarse en grietas o hendiduras y bajo superficies protegidas donde pueden existir pequeños volúmenes de disoluciones estancadas. Este tipo de corrosión se produce en muchos sistemas de aleaciones como aceros inoxidables y aleaciones de titanio, aluminio y cobre. Para que ocurra este tipo de corrosión, la grieta ha de ser suficientemente ancha para permitir que se introduzca líquido, pero a la vez lo bastante estrecha para mantener estancado el líquido. Por lo tanto, este tipo de corrosión ocurre frecuentemente con aberturas de unos pocos micrómetros o menos.^[16] Fontana et. al^[15]

propusieron que el mecanismo de este tipo de corrosión supone que inicialmente las reacciones anódica y catódica en la superficie de la grieta son:



Como en la grieta se encuentra la solución estancada, el oxígeno necesario para la reacción catódica se consume pero no se reemplaza. Sin embargo, la reacción anódica continúa y se crea una alta concentración de iones cargados positivamente. Para neutralizar la carga positiva, un cierto número de iones cargados negativamente, principalmente iones cloruro, migran a la grieta, formando MCl. Este cloruro es hidrolizado por agua formando hidróxido metálico y ácido libre, de acuerdo a la siguiente reacción:^[15, 16]



Esta producción de ácido disgrega la película pasiva y origina un deterioro por corrosión que es autocatalítico, igual que en la corrosión por picadura. La Figura 8 muestra el mecanismo de corrosión por grietas.

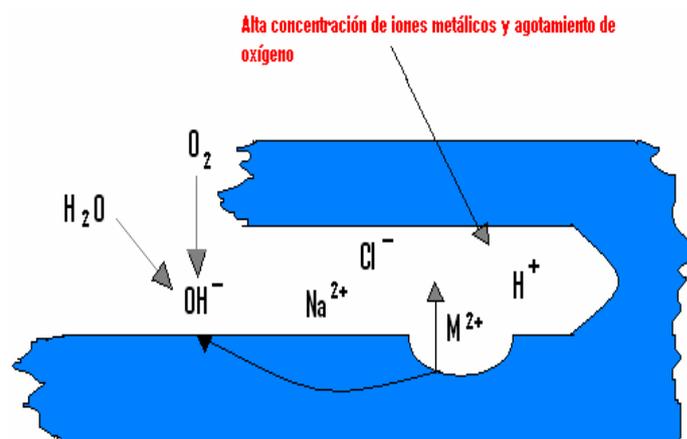


Fig. 8. Esquema del mecanismo de corrosión por grietas.^[16]

2.12.7. Corrosión Intergranular

La corrosión intergranular es un ataque de corrosión localizada y/o adyacente a los límites de grano de una aleación. En condiciones ordinarias si un metal se corroe uniformemente, los límites de grano serán sólo ligeramente más reactivos que la matriz. Sin embargo, bajo otras condiciones las regiones de los límites de grano pueden ser muy reactivas, dando lugar a una corrosión intergranular que origina pérdidas de la resistencia de la aleación e incluso la desintegración en los límites de grano. En la Figura 9 se muestra cómo ocurre el proceso de corrosión intergranular.^[15]

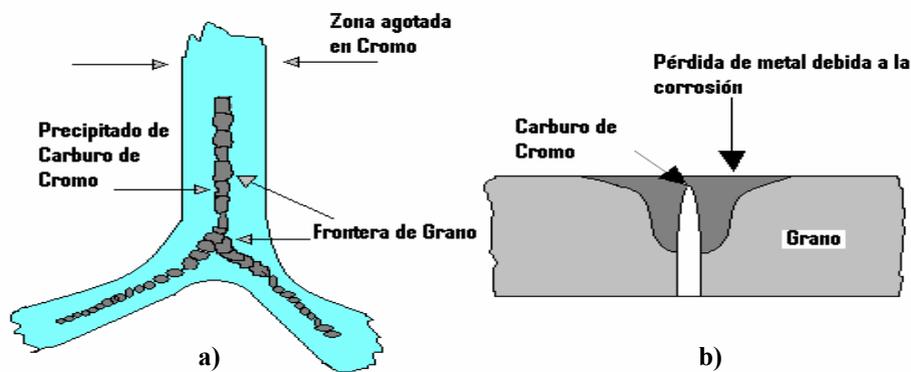


Fig. 9. a) Esquema de la precipitación de carburo de Cr en límite de grano de un acero inoxidable 304 sensibilizado. b) Sección transversal del límite de grano mostrando el ataque corrosivo adyacente al límite de grano.^[16]

En este tipo de corrosión la actividad química o energía es mayor en los límites de grano que en el resto de la estructura, generando así un ataque localizado en las zonas adyacentes a los límites de grano. Este fenómeno se puede producir por impurezas, por enriquecimiento o agotamiento de un elemento en los límites de grano. Por ejemplo pequeñas cantidades de hierro en el aluminio, donde la solubilidad de hierro es baja, se precipitan y originan corrosión intergranular.^[15]

2.12.8. Corrosión Filiforme

Es un tipo de corrosión que se presenta en los metales con recubrimientos orgánicos, en forma de filamentos, los cuales, no se cruzan entre sí. Se caracterizan por mostrar un núcleo, a partir del cual comienza a elevarse el recubrimiento, formando líneas ramificadas, debido a la presión interna que ejercen los productos de corrosión. En este caso, se crea una celda de aireación diferencial entre la interfase recubrimiento-metal y la zona externa, lo cual, en presencia de humedad, inicia las reacciones químicas de corrosión. Ocurre generalmente en lugares donde la humedad relativa es muy alta.^[16]

2.12.9. Corrosión por Esfuerzo

La rotura debida a la corrosión por esfuerzo (Stress-Corrosion-Cracking SCC) de metales se refiere a la rotura causada por el efecto combinado de esfuerzos de tensión y un entorno corrosivo específico actuando sobre el metal. Durante la SCC el ataque que recibe la superficie del metal es generalmente muy pequeño mientras que las grietas aparecen perfectamente localizadas y se propagan a lo largo de la sección transversal del metal. Las fisuras pueden ser transgranulares o intergranulares o una combinación de ambas. Los esfuerzos que causan la SCC pueden ser residuales o aplicados. Las altas tensiones residuales capaces de provocar SCC pueden ser consecuencia, por ejemplo, de un diseño mecánico defectuoso para esfuerzos, de transformaciones de fase durante el tratamiento térmico, el trabajo en frío o la soldadura. La Figura 8 describe el proceso de corrosión por esfuerzo en un metal.^[15, 16]

2.12.10. Corrosión – Erosión

La corrosión - erosión puede definirse como la aceleración en la velocidad del ataque de corrosión a un metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo respecto a la superficie del metal. Cuando el movimiento relativo del fluido corrosivo es rápido, los efectos del desgaste mecánico y abrasión pueden ser severos. La corrosión por erosión se caracteriza por la aparición sobre la superficie del metal de ranuras,

valles, ondas y agujeros redondeados que generalmente se presentan en la dirección del avance del fluido.^[15, 16]

Muchos tipos de medios corrosivos pueden causar la corrosión erosión, entre ellos están incluidos los gases, soluciones acuosas, sistemas orgánicos y metales líquidos.^[15] La Figura 10 es una representación esquemática de este tipo de corrosión.



Fig. 10. Corrosión Erosión: corrosión inducida por el flujo del medio electrolítico.

2.12.11. Corrosión por Rozamiento

La corrosión por rozamiento o desgaste tiene lugar entre las intercaras de materiales bajo carga (en servicio) sometidos a vibración y deslizamiento. Este tipo de corrosión aparece como surcos o agujeros rodeados de productos de corrosión. En el caso de corrosión por rozamiento entre metales, los fragmentos de metal entre las superficies de roce están oxidados y algunas capas de óxido se encuentran disgregadas por desgaste. En consecuencia, hay una acumulación de partículas de óxido que actúan como abrasivo entre las superficies en rozamiento, como las que se encuentra en ejes o cojinetes.^[16]

2.12.12. Daño por Cavitación

Este es un tipo de corrosión erosiva causado por la formación e implosión de burbujas de aire o cavidades llenas de vapor, en un líquido que se encuentra cerca de la superficie metálica. La cavitación ocurre en la superficie del metal donde el líquido fluye a alta velocidad y existen cambios de presión tal como ocurre en impulsores de

bomba y propulsores de barcos. Los cálculos indican que la rápida implosión de burbujas de vapor pueden producir presiones localizadas de hasta 60.000 Psi. La cavitación puede aumentar la velocidad de corrosión y originar desgastes superficiales por separación de las películas superficiales y arrancando partículas de metal de la superficie.^[16]

2.12.13. Disolución Selectiva o Desaleante

La disolución selectiva, también conocida con el nombre de *lixiviación*, consiste en la eliminación preferencial de un elemento que se encuentra en una aleación sólida, por un proceso de corrosión. El ejemplo más común de este tipo de corrosión es la descincificación que tiene lugar en latones, ocurriendo una eliminación selectiva del cinc que está aleado con cobre, dejando así una matriz de cobre esponja.^[16]

2.12.14. Corrosión en el Cuerpo Humano

La concentración de iones cloro en el plasma sanguíneo puede ser lo suficientemente alto para corroer materiales metálicos.^[13] En los estudios de corrosión *in vitro* se usan soluciones similares a las del cuerpo humano, excepto por las especies orgánicas. Los estudios han indicado que las especies orgánicas, como las proteínas, juegan un rol importante en la resistencia a la corrosión, debido que pueden interactuar con la superficie del metal y los productos de corrosión.^[5]

Los experimentos *in vivo* son los que proveen la información más completa acerca del comportamiento a la corrosión de un implante. Los estudios *in vitro* e *in vivo* muestran que las proteínas aumentan la resistencia a la corrosión y pueden ser las responsables de la baja velocidad de corrosión.^[5]

La diferencia entre los experimentos de corrosión *in vitro* e *in vivo* es la siguiente: los experimentos *in vivo* realizados en animales y los experimentos *in vitro* son hechos en soluciones estáticas o dinámicas similares al fluido corporal.^[5]

2.13. COMPORTAMIENTO A LA CORROSIÓN DEL TITANIO

La resistencia de este metal a la corrosión es excelente en casi todos los medios, a pesar de ser muy negativo su potencial electroquímico, debido a la gran protección que brinda su estable capa de óxido. Soporta muy bien el calor húmedo, el ácido nítrico y otros ácidos orgánicos, disoluciones de cloruros, sulfatos, sulfuros, azufre fundido, etc. Cabe destacar su comportamiento en agua de mar (su inmersión durante 18 años apenas provoca una ligera decoloración), es solo superado por el oro, el platino y la plata.^[2]

La resistencia a la corrosión del titanio no es tan buena en ambientes que pueden disolver la capa de óxido, por lo que puede sufrir corrosión en ambientes reductores, en los fuertemente oxidantes y, por ejemplo en presencia de iones fluoruros o de cloro seco. En algunos de estos casos, puede inhibirse la corrosión por adición al medio de agentes oxidantes (ácidos nítrico o crómico), de iones de metales pesados (hierro, níquel, cromo o cobre), o de un poco de humedad al cloro.^[2]

El titanio puede ser *susceptible a la corrosión por aireación diferencial* en soluciones de cloruros, yoduros, bromuros y sulfatos calientes, debido a la difusión diferencial de oxígeno por zonas, a la formación de cloruros y la disminución de pH. *No es susceptible a la corrosión galvánica*, debido a que, en la práctica es el elemento positivo de cualquier par galvánico (a excepción de su unión con los metales nobles), por lo que puede acelerar la corrosión del otro metal. Al ser electropositivo, se rodea de hidrógeno formándose una capa de hidruro y cuando se somete a una temperatura superior a 75 C, el hidrógeno difunde en el titanio y causa fragilidad. Debe tenerse en cuenta, también, que el titanio *no parece verse afectado por la corrosión inducida por microorganismos*.^[2]

El titanio *es susceptible a la corrosión por picaduras* originadas por discontinuidades en la capa de óxido, que se genera al entrar en contacto con el aire y por contaminación superficial por hierro. La protección puede aumentarse engrosando la capa de óxido.^[2]

Los elementos de aleación disminuyen el comportamiento frente a la corrosión del titanio, sobre todo los elementos intersticiales. Los elementos de sustitución también lo perjudican, aunque no todos en la misma medida ni en todos los aspectos de su comportamiento, por igual: por ejemplo el aluminio empeora el comportamiento a la corrosión bajo tensiones, pero influye poco en la fragilidad por hidrogeno.^[2]

2.13.1. Corrosión del titanio y sus aleaciones en fluidos corporales simulados

El titanio y sus aleaciones son los metales más comúnmente usados en la actualidad como materiales para aplicaciones médicas y dentales. La aleación Ti6Al4V es la aleación de titanio más frecuentemente usada para implantes médicos, debido a su biocompatibilidad, alta resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica y baja densidad específica.^[19, 20]

La buena resistencia a la corrosión que presenta el titanio y sus aleaciones se debe a la formación de una capa pasiva sobre su superficie, que consiste principalmente de óxido de titanio (TiO₂) amorfo, la cual es la responsable de la resistencia a la corrosión y de su biocompatibilidad. El contacto entre el implante metálico y el tejido vivo receptor, se obtiene por medio de la capa de óxido sobre la superficie del implante, la cual permite el proceso de oseointegración.^[7]

Talavera et. al^[2] evaluaron la resistencia, el comportamiento y la velocidad de corrosión de una aleación Ti6Al4V a través de la resistencia a la polarización lineal y de curvas de polarización potenciodinámicas, obtenidas después de ser expuestas a 0, 180 y 360 horas de inmersión en una solución similar al fluido corporal. Los resultados de los ensayos electroquímicos indican la disminución en el valor de la resistencia a la polarización lineal entre las muestras expuestas durante 360 horas y 180 horas, y se determino la presencia de una doble película pasiva para las muestras expuestas durante 180 y 360 horas. La caracterización de los productos formados con M.E.B. y E.D.S reveló la presencia de segregaciones de apatita sobre la película de oxido de titanio y la caracterización del daño indica el ataque preferencial de la fase α a través de corrosión por picadura con respecto a la fase β .

Assis et. al^[21] estudiaron la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ti6Al4V, Ti6Al7Nb y Ti13Nb13Zr en solución de Hank's (solución similar al fluido corporal) a 37 °C. Los resultados de los ensayos electroquímicos muestran que se obtuvo una baja densidad de corriente de corrosión para las tres aleaciones (alta resistencia a la corrosión), además indican la formación de una capa pasiva estable.

2.14. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

2.14.1. Potencial de Corrosión

Cambios en el potencial de corrosión pueden dar una indicación del comportamiento activo/pasivo en un material metálico. Además, cuando se observa desde el punto de vista de diagramas de Pourbaix, el potencial de corrosión puede dar una idea fundamental de los riesgos de la termodinámica de la corrosión. El potencial de corrosión es medido con respecto a un electrodo de referencia, el cual es caracterizado por un potencial de media-celda estable. La medición del potencial de corrosión es usualmente clasificado como un método indirecto.

2.14.2. Polarización Potenciodinámica

Este método es el mas conocido por su rol fundamental en técnicas electroquímicas y en medidas de diagramas de Evans. Uno de los electrodos es usado para polarizar el electrodo de interés. La respuesta de corriente es medida con el cambio de potencial fuera del potencial libre de corrosión. Las diferencias básicas con la técnica de resistencia a la polarización lineal es que los potenciales aplicados para polarizar están normalmente por encima de la centena de milivoltios. Estos niveles de polarización facilitan la determinación de los parámetros cinéticos, tal como la velocidad de corrosión general y las constantes de Tafel. La formación de películas pasivas y el principio de picaduras de corrosión pueden ser identificados por potenciales característicos, lo cual puede ayudar a evaluar completamente los riesgos de sufrir corrosión.

La Figura 11 representa una curva típica de polarización potenciodinámica, en la cual se identifican dos regiones: la región catódica donde ocurren los procesos de reducción y la región anódica donde ocurren los procesos de oxidación. En la región anódica, también se observan las zonas pasiva, transpasiva y la zona de evolución de oxígeno

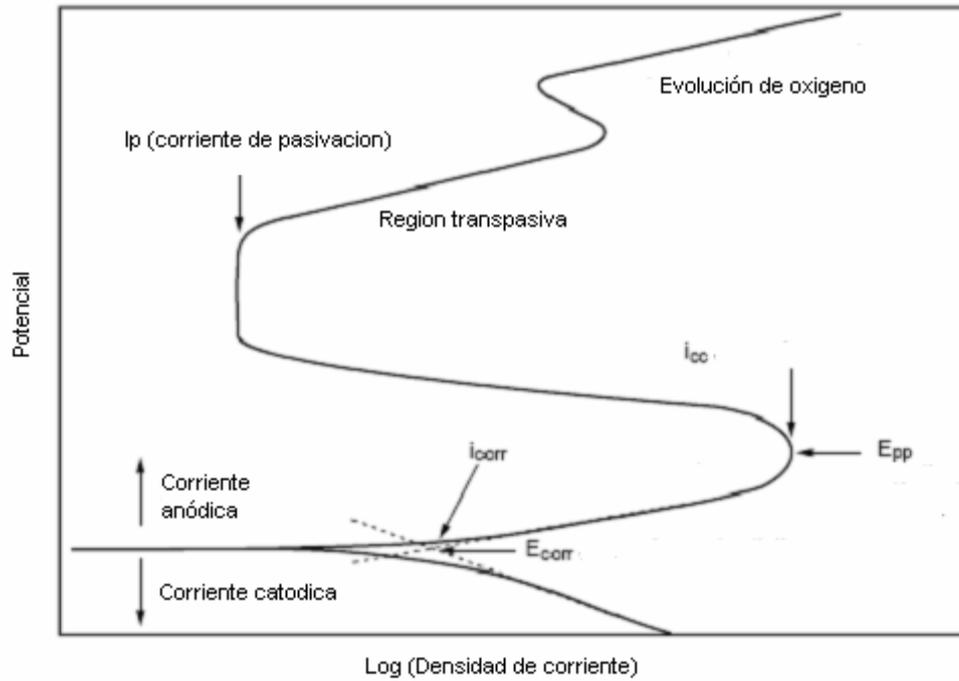


Fig. 11. Curva típica de polarización potenciodinámica

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento experimental utilizado para la obtención de las muestras, la caracterización de la aleación Ti6Al4V en su condición de entrega, la metodología para obtener el recubrimiento de hidroxiapatita sobre la aleación, la caracterización del recubrimiento, la realización de los ensayos de corrosión y los ensayos electroquímicos, así como la evaluación de los productos formados sobre la superficie de la aleación después de haber sido expuesta a los ensayos de corrosión.

3.1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS

El material en su condición de entrega corresponde a una barra cilíndrica de una aleación Ti6Al4V de diámetro $\approx 12,7$ mm, laminada en caliente, recocida y enfriada al aire. Se obtienen muestras cilíndricas de altura ≈ 5 mm, mediante cortes transversales con una cortadora con disco de diamante marca Bhueler serie 15 LC.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN SU CONDICIÓN DE ENTREGA

3.2.1. Análisis químico de la aleación Ti-6Al-4V

Se determina la composición química de la aleación Ti6Al4V en su condición de entrega, mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (I.C.P.), de manera de determinar si la aleación se encuentra dentro de las especificaciones establecidas para esta aleación.

3.2.2. Caracterización microestructural de la aleación en estudio

La caracterización microestructural se realiza mediante la técnica de Microscopía Óptica (M.O.) y Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.) con microanálisis químico por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S), de manera de determinar la morfología, tamaño y distribución de las fases presentes en la aleación, así como el análisis químico elemental de las fases presentes.

Para la caracterización microestructural, las probetas se preparan metalográficamente mediante técnicas convencionales: se desbasta la superficie utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) N° 240, 320, 400, 600, 1200 y 2000; posteriormente las muestras son pulidas utilizando el paño Microcloth y alúmina de 0,05 μ m; y finalmente se atacan por inmersión en el reactivo Kroll's (1ml de HF + 3ml de HNO₃ en 996ml de agua destilada) durante 1 minuto.^[3]

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI modelo S-2400, con un potencial de aceleración de 20KV. Además se realizó la caracterización de las fases presentes mediante un microanálisis químico por espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (E.D.S) acoplado al M.E.B. El metalizado de las muestra se hizo por la deposición de una capa de carbono mediante un evaporador térmico (calentamiento resistivo), marca Balzers modelo BAE 301, a una presión de 5x10⁻⁶mbarr.

3.2.3. Caracterización de la aleación Ti6Al4V por D.R.X.

La aleación Ti6Al4V fue preparada metalográficamente (desbaste y pulido) antes de la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX). El equipo utilizado corresponde a un Difractómetro de Polvo marca Siemens modelo D5005, usando una radiación monocromática Cu-K α ($\lambda= 1,5418 \text{ \AA}$) con un filtro de Níquel a 40 KeV y 20mA.

3.3. RECUBRIMIENTO DE LA ALEACIÓN

Las muestras de la aleación Ti6Al4V se dividen en tres grupos para ser recubiertas de hidroxiapatita por tres vías diferentes, a través del *Método Biomimético*. Para ello se modifica la superficie de las muestras mediante métodos mecánicos y químicos, como se describe a continuación.

3.3.1. Método Mecánico

Para iniciar el recubrimiento de las muestras, lo primero es prepararlas metalográficamente, es decir, que posean una superficie especular. Para alcanzar la superficie deseada, primero se realiza la operación de *desbaste* con el fin de modificar las condiciones de textura y morfología superficial que inicialmente tenían, para ello se utiliza papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) N° 240, 360, 400, 600, 1200, 2000. Posteriormente se realiza la operación de *pulido* utilizando un paño Microcloth y alúmina de 0,05µm, con el fin de obtener la superficie especular deseada. Este tratamiento se realiza sobre los tres grupos de muestras.

3.3.2. Método Químico

Los tratamientos químicos realizados son: *tratamiento ácido*, *tratamiento alcalino* (inmersión en hidróxido de sodio - NaOH) y *pasivación térmica*. Las muestras del Grupo 1 y 2 son solamente sometidas a pasivación térmica; mientras que las muestras del Grupo 3 son sometidas al tratamiento alcalino y posteriormente a la pasivación térmica.

3.3.2.1. Tratamiento ácido

Después del pulido, todas las muestras se tratan con HCl 30% (v/v) durante 30 segundos, con la finalidad de realizar un decapado, es decir, eliminar la capa de óxido formada con el contacto con el aire y/o algún tipo de contaminación. Inmediatamente

después, las muestras son limpiadas en un ultrasonido con agua destilada, con la finalidad de eliminar cualquier residuo de ácido para que no cause corrosión por picadura y finalmente son secadas con aire.

3.3.2.2. Inmersión en hidróxido de sodio (NaOH)

El tercer grupo de muestras de la aleación Ti6Al4V son sumergidas en una solución de NaOH 5M, a una temperatura de 70 °C y durante un tiempo de 24 h, esto se realiza previo al tratamiento de oxidación.

Para la realización de este proceso las muestras son colocadas dentro de un recipiente de teflón, cerrado herméticamente para evitar pérdidas por evaporación, junto con la solución de NaOH, y el conjunto completo se introduce en una estufa a 70°C durante 24 horas. Al finalizar este tratamiento, las muestras son lavadas con agua destilada y limpiadas en un equipo por ultrasonido durante 5 min aproximadamente, luego son secadas con aire.

Las muestras resultantes de esta etapa son analizadas utilizando la técnica de D.R.X. y M.E.B. - E.D.S., con el fin de caracterizar la capa de hidrogel de titanato sódico formada sobre la superficie.

El microscopio electrónico de barrido es marca HITACHI modelo S-2400, con un potencial de aceleración de 20KV. El metalizado de las muestra se hizo por la deposición de una capa de carbono mediante un evaporador térmico (calentamiento resistivo), marca Balzers modelo BAE 301, a una presión de 5×10^{-6} mbarr. El difractor de polvo utilizado es marca Siemens modelo D5005, usando una radiación monocromática Cu-K α con un filtro de Níquel a 40KeV y 20mA.

3.3.2.3. Pasivación térmica

A los tres grupos de muestras se les realiza un tratamiento de oxidación (pasivación térmica). La metodología de este tratamiento consiste en colocar las

muestras dentro en un horno precalentado a 600° C, cuya atmósfera interna es aire, durante un tiempo de 1 hora y posteriormente dejar enfriar en el aire.

Las muestras resultantes de esta etapa serán analizadas utilizando la técnica de D.R.X. y M.E.B - E.D.S., con el fin de caracterizar la capa de oxido formada sobre la superficie. Además también se caracteriza la microestructura de la aleación, para observar el efecto de este tratamiento sobre la misma.

El microscopio electrónico de barrido es marca Hitachi modelo S-2440, con un potencial de aceleración de 20KV. El metalizado de las muestra se hizo por la deposición de una capa de carbono mediante un evaporador térmico (calentamiento resistivo), marca Balzers modelo BAE 301, a una presión de 5×10^{-6} mbarr. El difractor de polvo es marca Siemens modelo D5005, usando una radiación monocromática Cu-K α con un filtro de Níquel a 40KeV y 20mA.

3.3.3. Recubrimiento de Hidroxiapatita

Al culminar los procesos de preparación previa, las muestras del primer y tercer grupo son sumergidas dentro de una solución de fluido corporal simulado concentrada en [Ca²⁺] (SBFCa) con pH \approx 7,25,^[10] a una temperatura constante de 37 °C y durante un tiempo de 7 días; estos son llamados “Recubrimiento 1” y “Recubrimiento 3” respectivamente. En el cuarto día de inmersión, la solución fue cambiada por solución fresca, para evitar que una carencia iónica fuera a inhibir el proceso de recubrimiento.

El segundo grupo de muestras fueron sumergidas en una solución de fluido corporal simulado concentrada en [HPO₄⁻], llamada Phosphate-buffered saline (PBS) con pH \approx 7,25,^[9] a una temperatura constante de 37 °C y durante un tiempo de 7 días, este es llamado “Recubrimiento 2”. Al igual que en el caso anterior, en el cuarto día de inmersión, la solución fue cambiada por solución fresca, para evitar que una carencia iónica fuera a inhibir el proceso de recubrimiento.

La Tabla 8 muestra la composición química de la solución de fluido corporal simulado (SBF), de la solución de fluido corporal simulado concentrada en $[Ca^{2+}]$ (SBFCa) y de la solución de fluido corporal simulado concentrada en $[HPO_4^-]$ (PBS).

Las soluciones SBF, SBFCa y PBS son preparadas añadiendo los reactivos mostrados en la Tabla 8 (en el orden que allí se encuentran) en agua destilada y deionizada, y por último el pH es ajustado a 7,25 con solución de HCl 1N. El Buffer TRIS (Tris-hidroximetil aminometano) es agregado para evitar variaciones en el pH.

Tabla 8. Composición química del SBF, SBFCa y PBS.

Compuesto	SBF (g/l)	SBFCa (g/l) ^[10]	PBS (g/l) ^[9]
NaCl	8,000	8,000	8,000
NaHCO ₃	0,350	0,350	0,350
KCl	0,224	0,224	0,224
K ₂ HPO ₄	0,174	0,174	1,677
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,305	0,305	0,305
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,372	0,558	0,08
Na ₂ SO ₄	0,071	0,071	0,071
NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃ (Buffer)	6,057	6,057	6,057
HCl [1N]	40 ml/l	40 ml/l	40 ml/l
pH	7,25 - 7,40	7,25 - 7,30	7,25 - 7,30

La Figura 12 muestra una representación gráfica de las tres vías de recubrimiento y de la nomenclatura adoptada para cada uno.

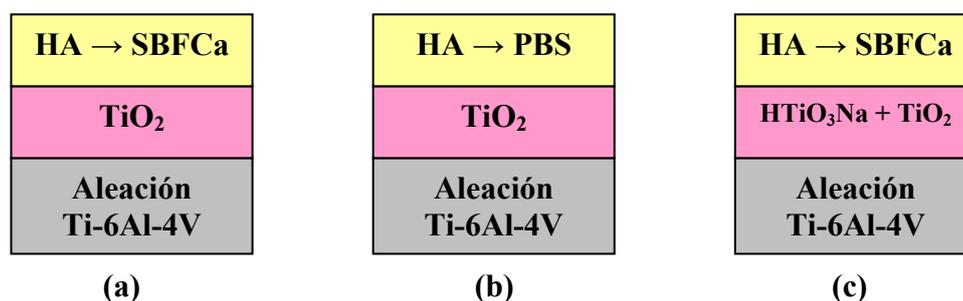


Fig. 12. Representación gráfica de los tipos de recubrimientos: a) Recubrimiento 1, b) Recubrimiento 2, c) Recubrimiento 3.

La Figura 13 muestra el sistema diseñado para alcanzar y mantener la temperatura de 37° C para la realización del recubrimiento de hidroxiapatita (HA) sobre la aleación en estudio. Dicho sistema consta de un recipiente de vidrio, rodeado de una cinta térmica la cual está conectada a un reóstato para regular el voltaje de entrada necesario para alcanzar la temperatura de 37 °C. El recipiente de vidrio junto con la cinta térmica se envuelve en papel de aluminio para evitar pérdidas de calor. El sistema es cerrado herméticamente con una cubierta de anime. Por último, se introduce todo el conjunto anterior en una caja de anime, para lograr que el sistema sea lo más adiabático posible.



Fig. 13. Sistema diseñado para alcanzar y mantener la temperatura a 37 °C.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS RECUBIERTAS

Se caracterizan los recubrimientos obtenidos en las diferentes condiciones, sobre la aleación Ti6Al4V, a través de la técnica Microscopia Electrónica de Barrido (M.E.B.) para identificar las características del recubrimiento, y Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.) para determinar la composición química elemental de los compuestos formados, y de esta manera comparar las características físicas y químicas de cada recubrimiento.

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo S-2440, con un potencial de aceleración de 20KV. El metalizado de la muestra se hizo por la deposición de una capa de carbono mediante un evaporador térmico

(calentamiento resistivo), marca Balzers modelo BAE 301, a una presión de 5×10^{-6} mbarr. El difractómetro de polvo es marca Siemens modelo D5005, usando una radiación monocromática Cu-K α con un filtro de Níquel a 40KeV y 20mA.

3.5. ENSAYOS DE CORROSIÓN

3.5.1. Electrodo de trabajo

Para el montaje de los electrodos de trabajo se diseñó el equipo que se muestra en la Figura 14, el cual consiste dos piezas de teflón y un tubo hueco de vidrio doblado en forma de "L". Las muestras recubiertas poseen 0,5cm de altura, 1,27cm de diámetro y 1,266cm² de área aproximadamente. Sin embargo, con el equipo diseñado se tiene que el área expuesta a los ensayos electroquímicos es de 0,502cm² aproximadamente, es decir un diámetro de 0,8cm.



Fig. 14. Porta-muestra diseñado para la realización de las curvas de polarización potenciodinámicas.

3.5.2. Solución de trabajo

La solución de trabajo utilizada para los ensayos de corrosión y los ensayos electroquímicos es fluido corporal simulado (SBF). La Tabla 8 muestra la composición química y el pH de esta solución.

3.5.3. Ensayos de corrosión

Esta etapa consiste en realizar ensayos de corrosión por inmersión estática a las muestras de aleación Ti6Al4V recubiertas con hidroxiapatita en una solución de fluido corporal simulado (SBF) a una temperatura constante de 37 °C y a un pH \approx 7,25, para simular de manera aproximada las condiciones biológicas del cuerpo. Los tiempos de inmersión serán de 0, 120 y 240 horas.

Las muestras se colocan en un recipiente plástico, cerrado herméticamente, junto con la solución de trabajo. El recipiente es colocado dentro de una estufa marca THELCO modelo 27, a temperatura constante de 37° C. La Figura 15 muestra el montaje experimental utilizado para la realización de los ensayos de corrosión.



Fig. 15. Sistema utilizado para los ensayos de corrosión. a) vista frontal de la estufa, b) recipiente de plástico donde se colocan las muestras para el ensayo de corrosión.

3.5.4. Curvas de polarización potenciodinámica

Se realizarán curvas de Polarización Potenciodinámica luego de la inmersión en el fluido corporal simulado por 0, 120 y 240 horas, para entender el comportamiento electroquímico de la aleación recubierta cuando se expone al ambiente establecido.

Las curvas de polarización potenciodinámica son realizadas en SBF naturalmente aireado a 37 °C y $\text{pH} \approx 7,25$, utilizando 1 litro de solución para cada ensayo. Las curvas son obtenidas usando un potenciostato/galvanostato de barrido, marca Gamry, modelo DC-105. Este instrumento varía automáticamente el potencial a una velocidad constante de 10mV/min y registra una curva de potencial (E vs. SCE) versus logaritmo de la densidad de corriente (A/cm^2). Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelano saturado (SCE) y los contraelectrodos empelados fueron de grafito de alta pureza. La Figura 16 muestra el montaje experimental utilizado para realizar los ensayos de corrosión.

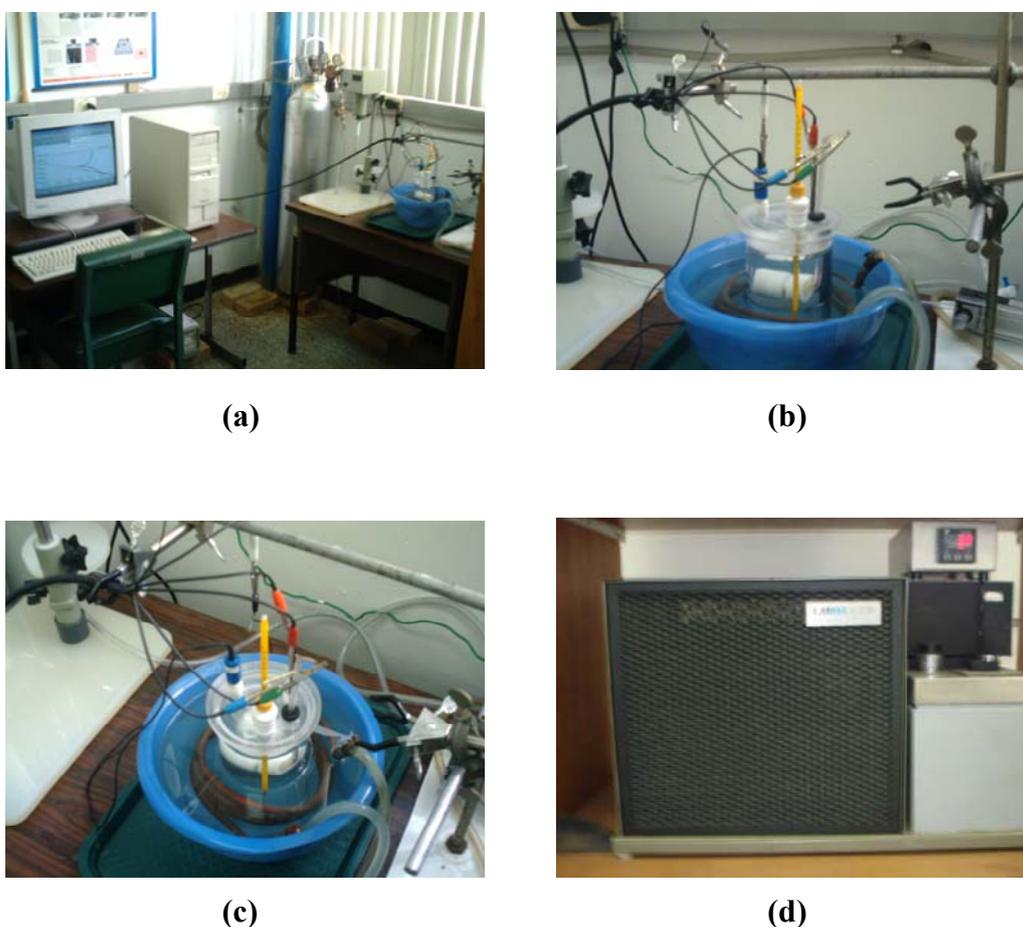


Fig. 16. Montaje experimental para la realización de los ensayos electroquímicos: a) vista general del montaje experimental, b) y c) celda electroquímica, d) controlador de la temperatura (recirculador de agua).

3.6. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS FORMADOS SOBRE LAS MUESTRAS RECUBIERTAS ENSAYADAS ELECTROQUÍMICAMENTE

Las muestras ensayadas por corrosión fueron evaluadas posteriormente mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis químico por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión en la Energía (M.E.B.-E.D.S.), con el fin de caracterizar los productos de corrosión formados sobre la superficie (morfología, distribución en la superficie y composición química de los mismos), así como también comparar la resistencia a la corrosión de cada recubrimiento.

El microscopio electrónico de barrido es marca Hitachi modelo S-2440, con un potencial de aceleración de 10KV para analizar los productos de corrosión y de 20KV para analizar el daño generado por corrosión. El metalizado de las muestra se hizo por la deposición de una capa de carbono mediante un evaporador térmico (calentamiento resistivo), marca Balzers modelo BAE 301, a una presión de 5×10^{-6} mbarr.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN SU CONDICIÓN DE ENTREGA

4.1.1. Análisis químico de la aleación

La Tabla 9, presenta el resultado del análisis químico obtenido de la aleación de Ti6Al4V mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo. Este análisis permitió determinar el porcentaje en peso de los elementos: titanio (Ti), aluminio (Al) y vanadio (V).

Tabla 9. Análisis químico elemental de la aleación Ti6Al4V por ICP.

Elemento Químico	% Peso
Ti	89,91
Al	6,18
V	3,91

A partir del análisis químico de la aleación en estudio, se determinó que la misma corresponde a una aleación designada como Ti6Al4V, ya que se encuentra dentro de los intervalos de composición química especificados en la norma ASTM F-1472. Por lo tanto, este tipo de aleación puede ser usada como biomaterial.

4.1.2. Caracterización microestructural de la aleación en estudio

En la Figura 17 se muestra la microestructura de granos equiaxiales de la aleación Ti6Al4V en su condición de entrega, caracterizada por microscopía óptica (M.O.).

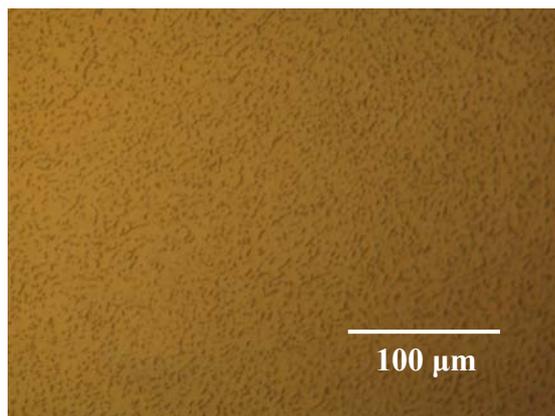


Fig. 17. Fotomicrografía obtenida por M.O. de la microestructura de la aleación Ti6Al4V en condición de entrega. Reactivo Kroll's: 1 ml HF, 3 ml HNO₃, 996 ml H₂O. 1000X

Los resultados del análisis por M.E.B. con microanálisis químicos por E.D.S. de la aleación Ti6Al4V en su condición de entrega, revela que esta última corresponde efectivamente a una aleación de titanio tipo $\alpha + \beta$, constituida por una microestructura de granos equiaxiales de fase α con fase β intergranular, tal y como se puede apreciar en la Figura 18. Tanto en la Figura 17 como en la Figura 18 se puede observar que los límites de grano, conformados por la fase β , no están definidos.

El microanálisis químico por E.D.S. realizado sobre las fases α y β , muestra la presencia de elementos estabilizadores de la fase α , como el Aluminio, y elementos estabilizadores de la fase β , como el Vanadio y el Hierro, respectivamente.

Es importante resaltar que las estructuras bifásicas son desarrolladas a partir de estructuras laminares cuando se someten a tratamientos termomecánicos posteriores, los cuales deben ser rigurosamente controlados, de manera de garantizar no solo la presencia de las dos fases, sino la homogeneidad y el tamaño de grano.^[2] Adicionalmente se ha descrito que para la producción de una microestructura equiaxial se requiere de un proceso de deformación y un subsecuente tratamiento térmico.^[2, 25]

A partir del análisis microestructural y considerando investigaciones realizadas sobre esta aleación^[2, 4, 25] se puede decir que la aleación caracterizada ha sido sometida a

un proceso de deformación en caliente ($\epsilon \approx -0,9$ a temperatura entre 800-900°C) y posteriormente a un tratamiento de recocido (800°C por 1h, aproximadamente), seguido de un enfriamiento al aire.

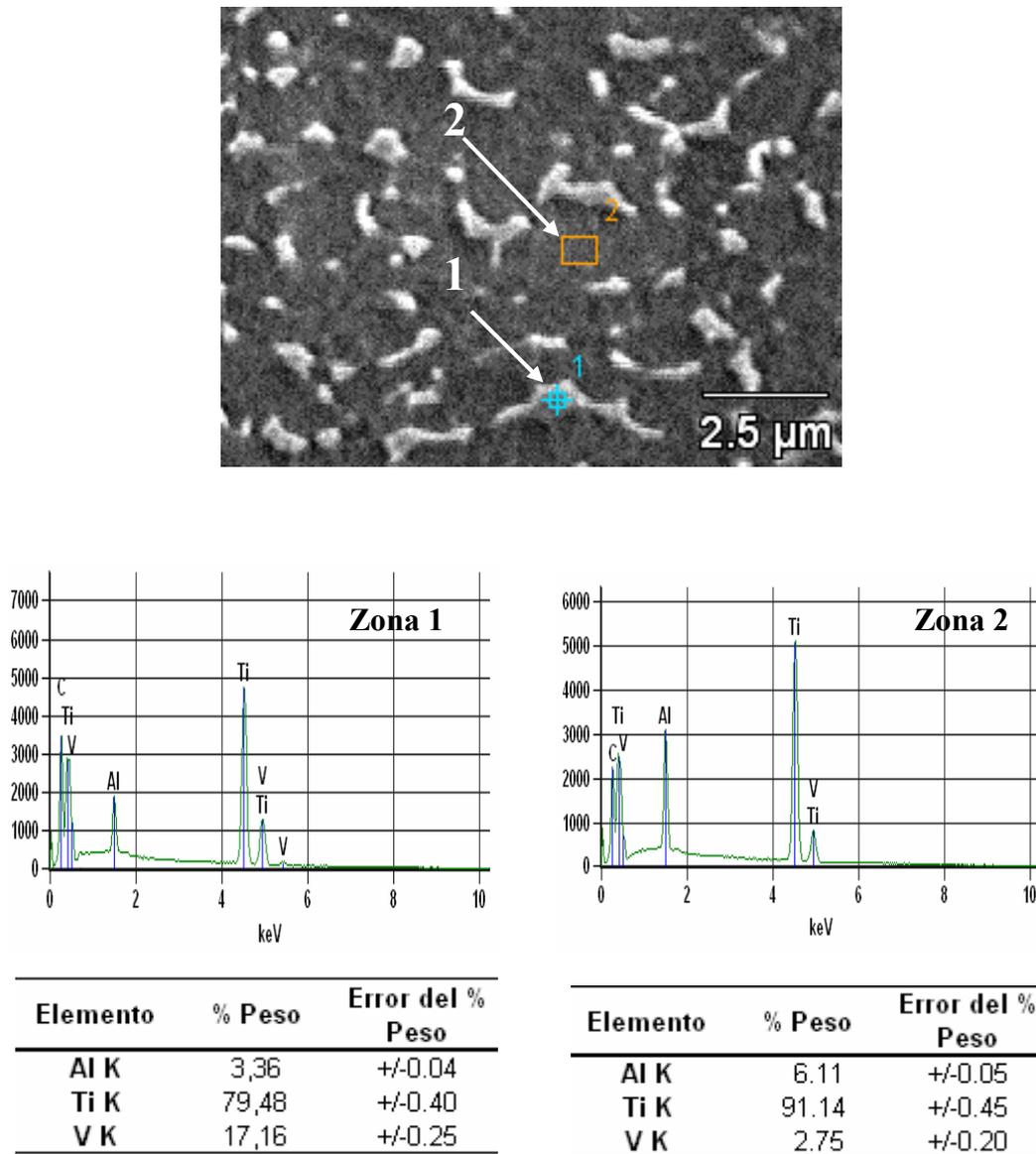


Fig. 18. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra de la aleación Ti6Al4V en condición de entrega. 10.000X

4.1.3. Caracterización de la aleación por D.R.X.

El análisis por DRX muestra que la aleación de Ti6Al4V está constituida por una microestructura de fase α y β , pero con mayor porcentaje de fase α , ya que la mayoría de los picos corresponden a la estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) del titanio, como se aprecia en la Figura 19.

A pesar de que esta aleación contiene en su microestructura fase β , la cual es de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), el espectro de difracción muestra picos de esta fase con baja intensidad, debido a que la fase β se encuentra en bajas concentraciones.

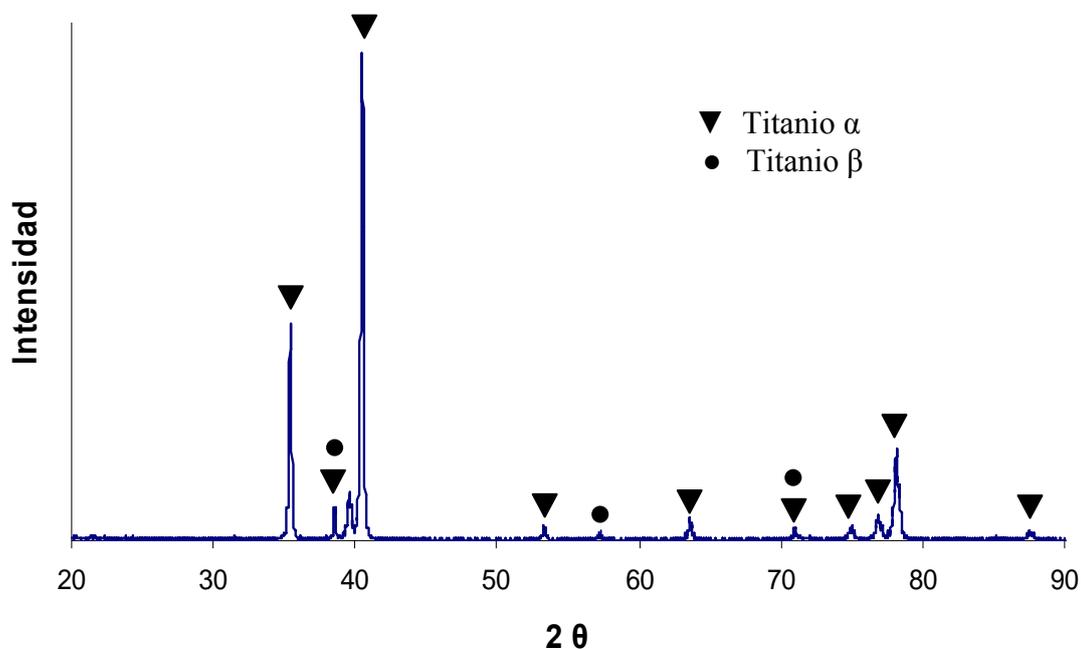


Fig. 19. Espectro de DRX de una muestra de la aleación Ti6Al4V en condición de entrega.

4.2. RECUBRIMIENTO DE LA ALEACIÓN

4.2.1. Método de Modificación Mecánica

La Figura 20 corresponde a fotomicrografías obtenidas mediante microscopía óptica, de la superficie de inicio del recubrimiento de la aleación Ti6Al4V, es decir, después de haber sido modificada por el método mecánico descrito anteriormente (desbaste y pulido). En ella se puede observar que la superficie es muy suave.

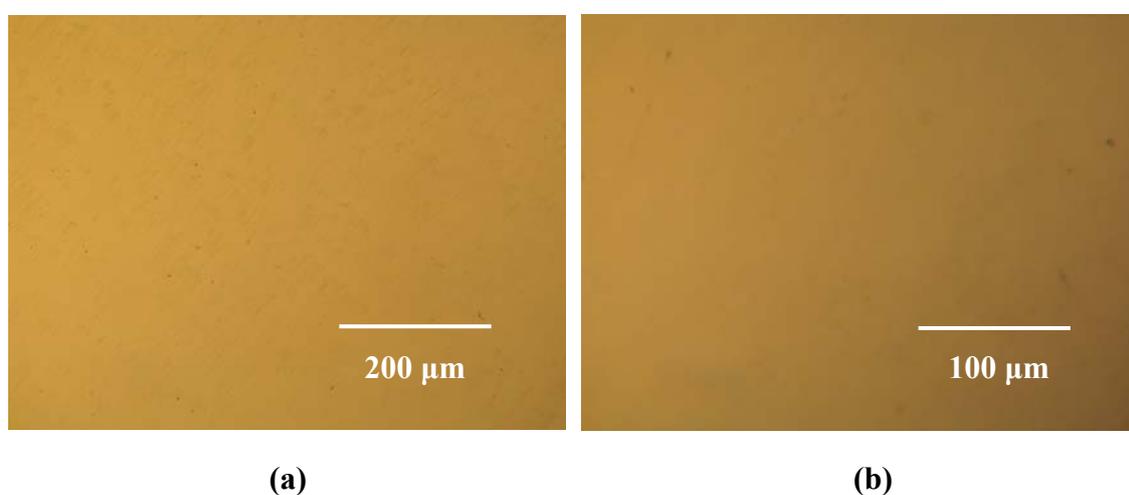


Fig. 20. Fotomicrografía obtenida por M.O. de una muestra de la aleación TI6Al4V: Desbastada y pulida. En condición de entrega. a) 500X, b) 1000X

4.2.2. Método de Modificación Química

4.2.2.1. Inmersión en hidróxido de sodio

Las muestras de la aleación Ti6Al4V son divididas en tres grupos para ser recubiertas con diferentes condiciones. Sólo el tercer grupo de muestra es sometido a un tratamiento alcalino con NaOH 5M a 70 °C por 24h. La Figura 21 muestra la fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la superficie de la aleación Ti6Al4V después de haber sido expuesta al tratamiento alcalino.

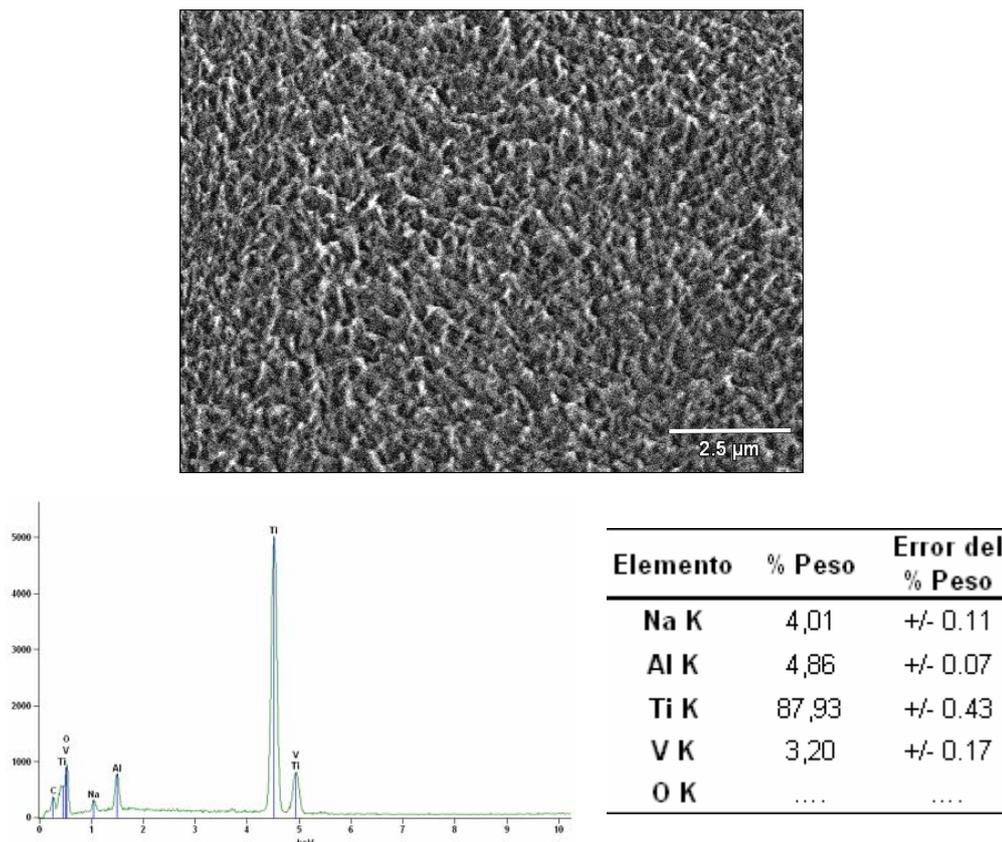


Fig. 21. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la superficie de la aleación Ti6Al4V con tratamiento alcalino de NaOH 5M a 70°C por 24h. 10.000X

En la Figura 21 se puede observar que el tratamiento alcalino con NaOH modificó las características de la superficie, originando una textura muy rugosa con una topografía irregular en comparación con la superficie inicial. El resultado del microanálisis químico por E.D.S. revela la presencia del elemento sodio (Na) y oxígeno (O) sobre la superficie, lo cual señala la posible formación de la capa hidrogel de titanato sódico hidratada, tal y como lo señalan algunas investigaciones.^[10, 13]

El resultado del análisis por DRX de la muestra tratada con NaOH no revela ningún cambio con respecto a la muestra sin tratamiento, como se puede apreciar en la Figura 22. Esto se puede deber a que la capa hidrogel de titanato sódico es muy delgada y no es detectada por el método de aplicación de esta técnica. Sin embargo, investigaciones previas^[10, 13] han comprobado la formación de dicha capa a través de la de DRX con montaje de incidencia rasante.

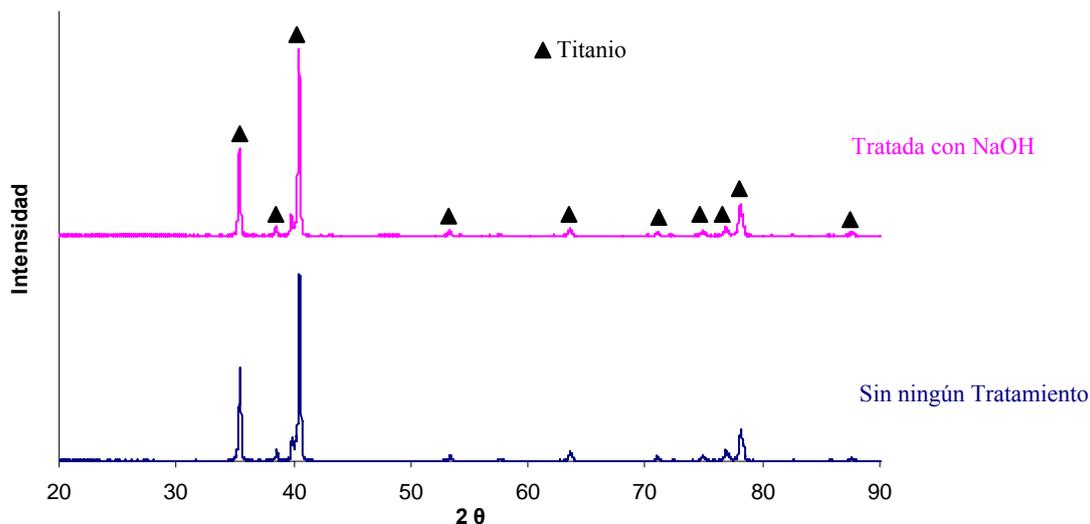


Fig. 22. Espectro de DRX de la aleación Ti6Al4V sin ningún tratamiento y con tratamiento alcalino de NaOH 5M a 70 °C por 24h.

4.2.2.2. Pasivación térmica

Los tres grupos de muestras de la aleación Ti6Al4V son pasivadas térmicamente (o tratadas térmicamente) a 600 °C por 1h, con la finalidad de crear una capa de óxido sobre la superficie. El primer y segundo grupo de muestras son pasivadas térmicamente sin pasar por el tratamiento alcalino.

La Figura 23 muestra la fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la superficie generada en el primer y segundo grupo. Allí se puede observar que la capa de óxido lograda por la pasivación térmica a 600 °C por 1h se caracteriza principalmente por ser bastante densa y poco rugosa, a pesar de poseer cierto relieve. El microanálisis químico realizado por E.D.S. sobre la superficie revela que hay presencia de oxígeno, lo cual evidencia la formación de una capa de óxido que está constituida principalmente por óxido de titanio.

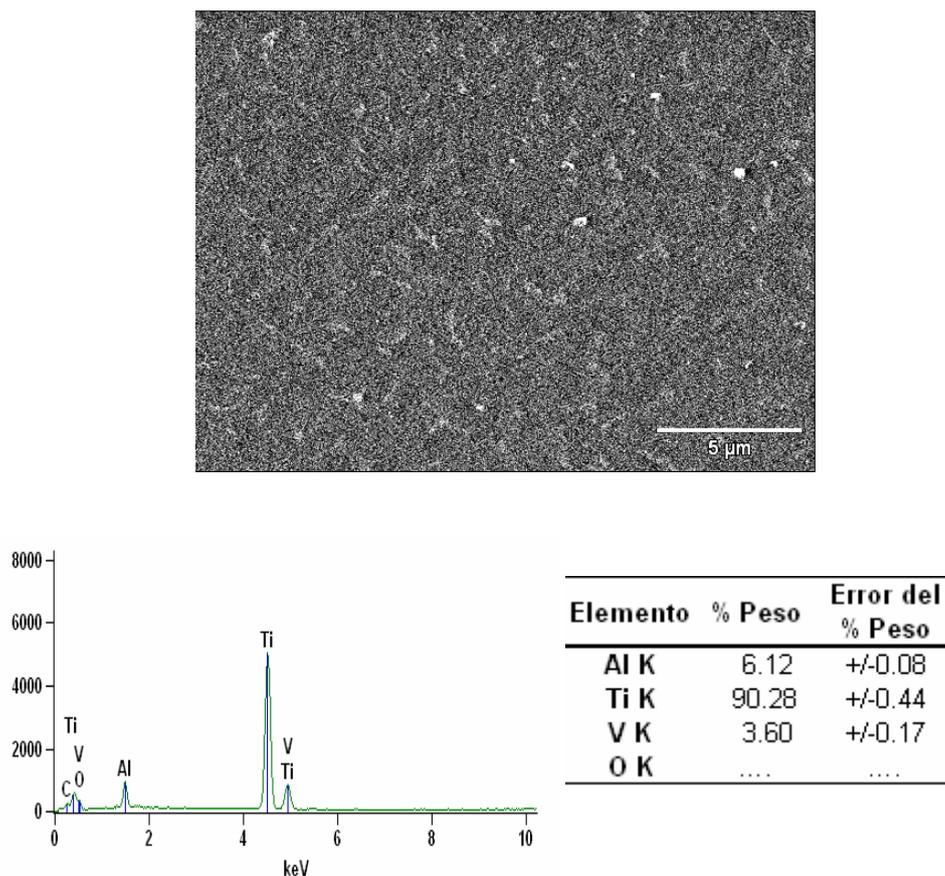


Fig. 23. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la aleación Ti6Al4V oxidada a 600 °C por 1h en aire, sin ataque alcalino. 6000X

El resultado del análisis por DRX de la muestra pasivada no revela la presencia de algún óxido cristalino, tal y como se muestra en la Figura 24. Esto se puede deber a la capa de óxido formado es muy delgada y no es detectada por el método de aplicación de esta técnica.

Estudios han señalado^[4] que el espesor de la capa de óxido obtenido en un intervalo de temperatura entre 315 y 540 °C no es medible y es a partir de 650 °C donde se aprecia una capa de óxido con un espesor < 0,005mm, como se aprecia en la Tabla 7. Por lo tanto, en este caso, donde las muestras fueron pasivadas térmicamente a 600 °C por 1h en aire, se puede decir que el espesor del óxido formado pudiera ser <0,005mm, lo cual quiere decir que es una capa muy delgada. Algunas investigaciones^[13] han comprobado la formación a 600°C de óxido sobre superficie de titanio, como rutilo y anatasa, a través de la técnica de DRX con montaje de incidencia rasante.

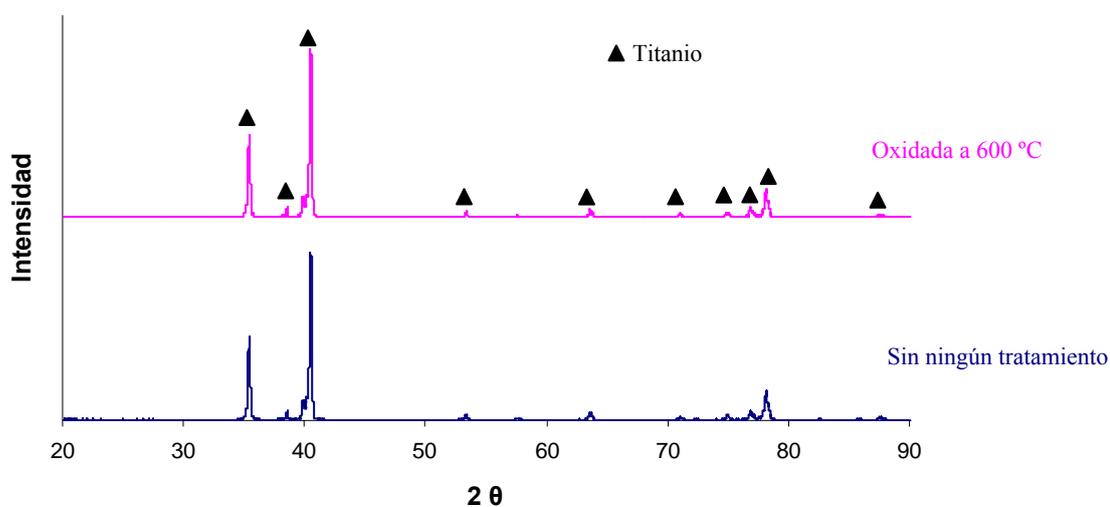


Fig. 24. Espectro de DRX de la aleación Ti6Al4V: sin ningún tratamiento y con tratamiento térmico a 600°C por 1h en aire.

A pesar de que el análisis por DRX no mostró la existencia de óxido superficial, se puede asegurar la presencia del mismo no sólo porque en el resultado del microanálisis químico por EDS se detectó la presencia de oxígeno, sino también porque se puede observar un cambio de color en la superficie de la aleación debido a tratamiento térmico. Dicho cambio va de gris metálico a una mezcla de púrpura-azul metálico, lo que evidencia la formación de una capa óxido sobre la superficie; de esta manera, este cambio puede ser visto como un proceso de anodizado de la aleación Ti6Al4V. En investigaciones previas^[8-10, 12,13] han obtenido que los óxidos formados sobre la superficie del Ti y sus aleaciones, cuando son tratadas térmicamente a 600°C, son rutilo y anatasa (ambos TiO_2), siendo el rutilo el más estable termodinámicamente y el que presenta una mayor bioactividad.

La Figura 25 muestra la fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la superficie generada por la pasivación térmica a 600 °C por 1h en el tercer grupo de muestras, las cuales habían sido previamente tratadas con NaOH 5M a 70 °C por 24h. En ella se puede observar que la superficie se caracteriza por ser rugosa con una topografía irregular. El resultado del microanálisis químico por E.D.S. revela la presencia del elemento sodio (Na) y oxígeno (O), señalando así la posible formación de la capa de

titanato sódico cristalina (HTiO_3Na), la cual es altamente bioactiva, como ha sido señalado en investigaciones previas.^[10, 12, 13]

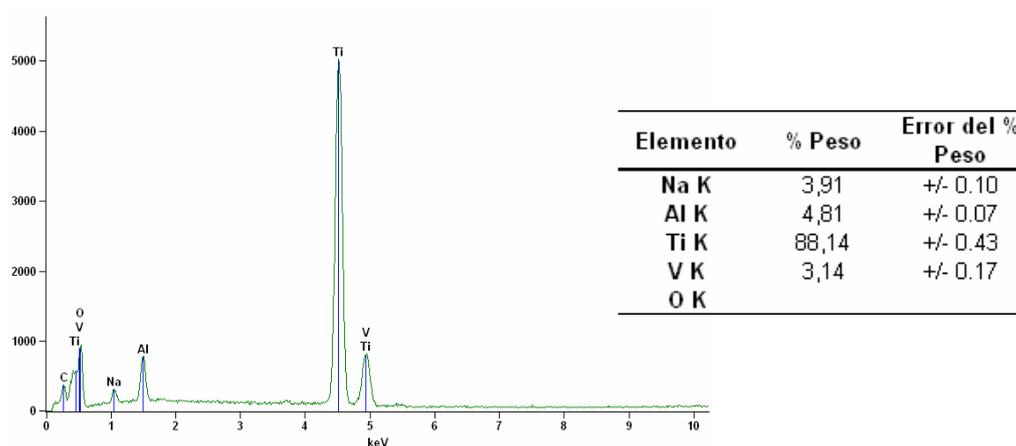
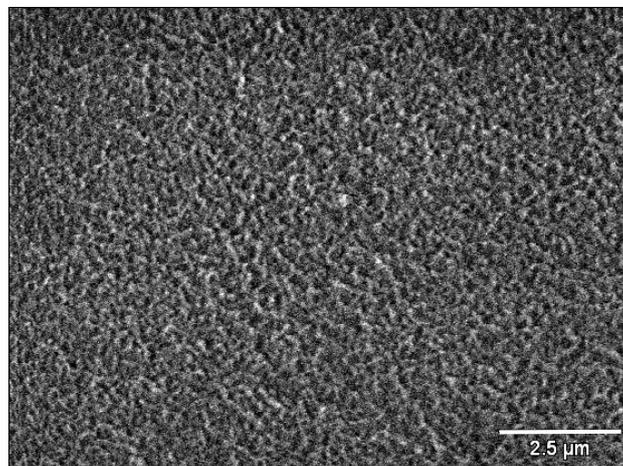


Fig. 25. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la superficie de la aleación Ti6Al4V con tratamiento alcalino de NaOH 5M a 70°C por 24h y tratamiento térmico a 600°C por 1h. 10.000X

Al igual que en los casos anteriores, el análisis por DRX no muestra ningún cambio que evidencie la presencia de la capa hidrogel de titanato sódico. En la Figura 26 se puede observar la comparación entre los espectros de DRX de las muestras de la aleación Ti6Al4V sin ningún tratamiento y de la muestra con tratamiento alcalino + tratamiento térmico.

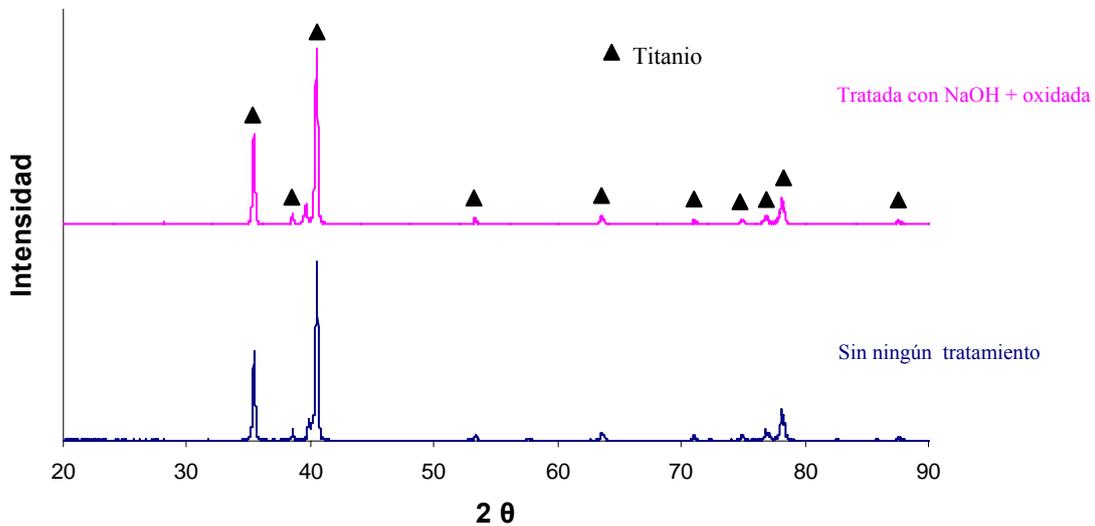
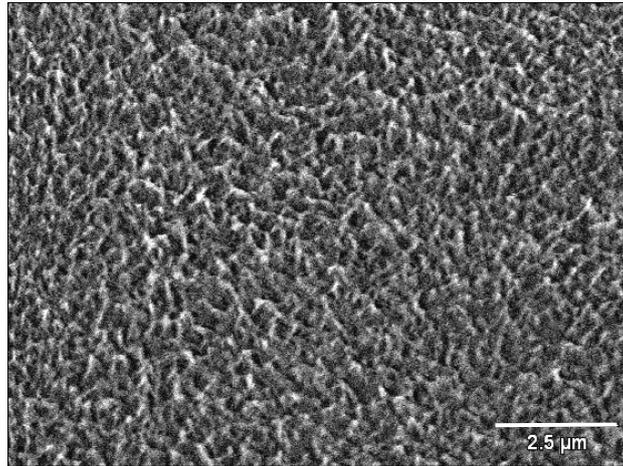
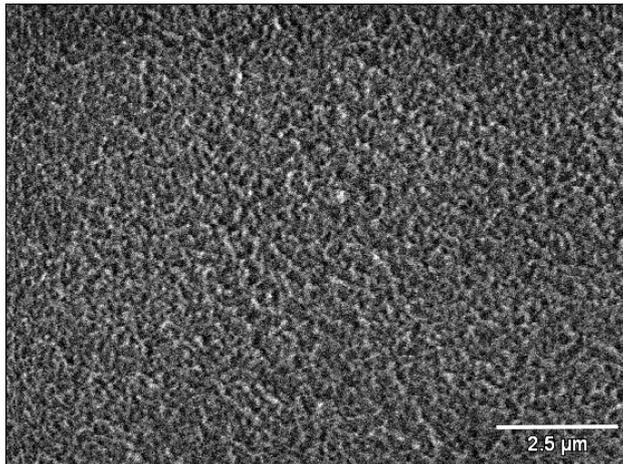


Fig. 26. Espectro de D.R.X. de la aleación Ti6Al4V: sin ningún tratamiento y con tratamiento con NaOH 5M a 70°C por 24h y luego oxidada a 600°C por 1h.

Si se compara la superficie de la aleación que es sometida sólo al tratamiento con NaOH 5M a 70 °C por 24h con la superficie de la aleación que es sometida al tratamiento con NaOH 5M a 70 °C por 24h y luego es oxidada a 600 °C por 1h en aire, se puede observar que la segunda presenta una rugosidad ligeramente menor que la primera, como se muestra en la Figura 27. Esto se debe a que durante el tratamiento térmico no sólo se forma la capa hidrogel de titanato sódico (HTiO_3Na), sino que también se forma algo de óxido de titanio, lo cual disminuye un poco la profundidad de algunos valles.



(a)



(b)

Fig. 27. Fotomicrografías por M.E.B. de la aleación Ti6Al4V: a) Tratada en NaOH 5M a 70 °C por 24h, b) Tratada en NaOH 5M a 70 °C por 24h + Oxidada a 600 °C por 1h en aire. a) 10.000X, b) 10.000X

Por otro lado, se tiene que el tratamiento de pasivación térmica (o tratamiento térmico) a 600 °C por 1 h y enfriada al aire, no produjo algún cambio apreciable sobre la microestructura de la aleación Ti6Al4V, es decir, no se observan cambios en cuanto al tamaño, distribución y morfología de las fases presentes, tal que como se muestra en las Figuras 28 y 29.

Como se ha descrito anteriormente, el tratamiento térmico recomendado para el alivio de tensiones de la aleación Ti6Al4V consiste en calentar la muestra entre 480 y 650 °C por un período de tiempo entre $\frac{1}{4}$ y 4 horas, como se resume en la Tabla 3. Por lo tanto, era de esperarse que el tratamiento de pasivación térmica, a 600 °C por 1 h y enfriada al aire, no produjo algún cambio en la microestructura de la aleación.

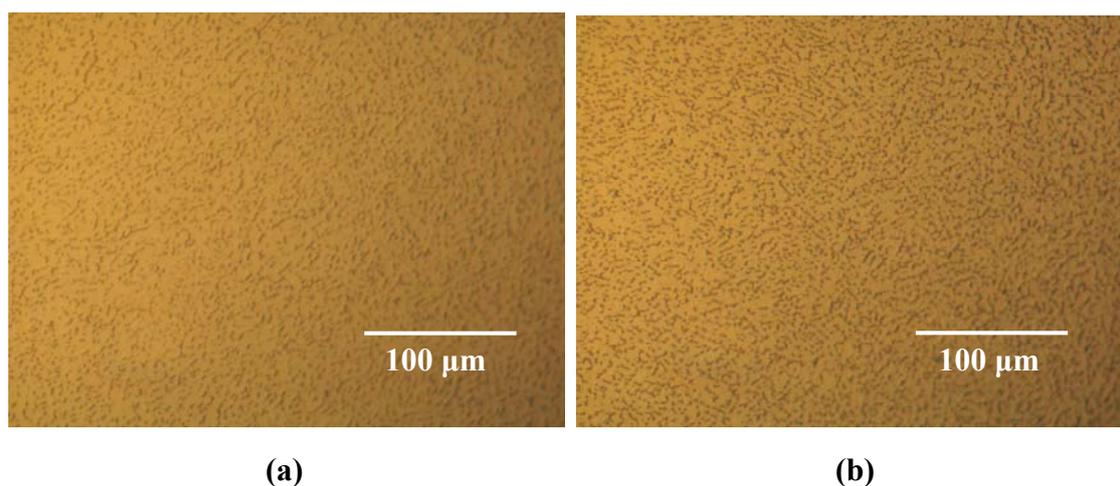
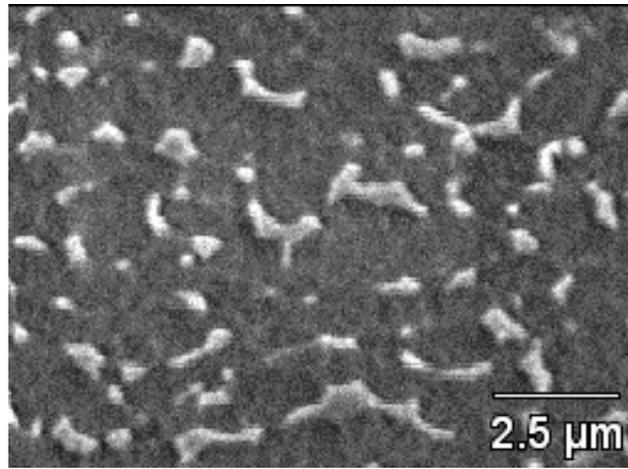
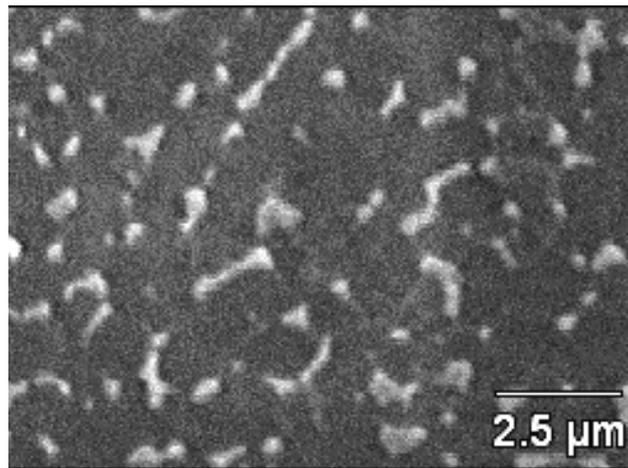


Fig. 28. Fotomicrografía obtenida por M.O. de la microestructura de la aleación Ti6Al4V: a) Condición de entrega, b) Pasivada térmicamente a 600 °C por 1 h. Reactivo Kroll's (1 ml HF, 3 ml HNO₃, 996 ml H₂O). a) 1000X, b) 1000X



(a)



(b)

Fig. 29. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la microestructura de la aleación Ti6Al4V: a) Condición de entrega, b) Pasivada térmicamente a 600 °C por 1 h. Reactivo Kroll's (1 ml HF, 3 ml HNO₃, 996 ml H₂O). a) 10.000X, b) 10.000X

4.3. CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

4.3.1. Caracterización del Recubrimiento 1

Se ha descrito que el recubrimiento 1 consiste en: preparación metalográfica de la superficie, seguido de un decapado, luego un tratamiento de pasivación térmica y por último se sumergen en SBFCa por 7 días.

Las Figuras 30 - 32 corresponden a las fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del recubrimiento 1. En ellas se evidencia la formación de un recubrimiento heterogéneo sobre la superficie de dicha aleación.

Los resultados del microanálisis químico por E.D.S. (Figuras 30 – 32) revelan la presencia de calcio (Ca) y fósforo (P), lo cual evidencia que el recubrimiento formado es un fosfato de calcio.

Numerosas investigaciones^[2, 5, 7-10, 12, 13,28, 29] establecen que la hidroxiapatita, es el fosfato de calcio que se forma sobre la superficie de implantes metálicos a partir de soluciones similares al cuerpo humano, ya sea por electrodeposición o por el método biomimético. En dichas investigaciones se confirma la formación de hidroxiapatita mediante DRX.

Sin embargo, no siempre se logra la formación estequiométrica de la hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). En algunos casos^[28,29] se consigue la formación de hidroxiapatita no estequiométrica con deficiente en calcio ($\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), es decir, la relación atómica Ca/P es menor a 1,67 (relación en peso Ca/P es menor a 2,16).^[28, 29]

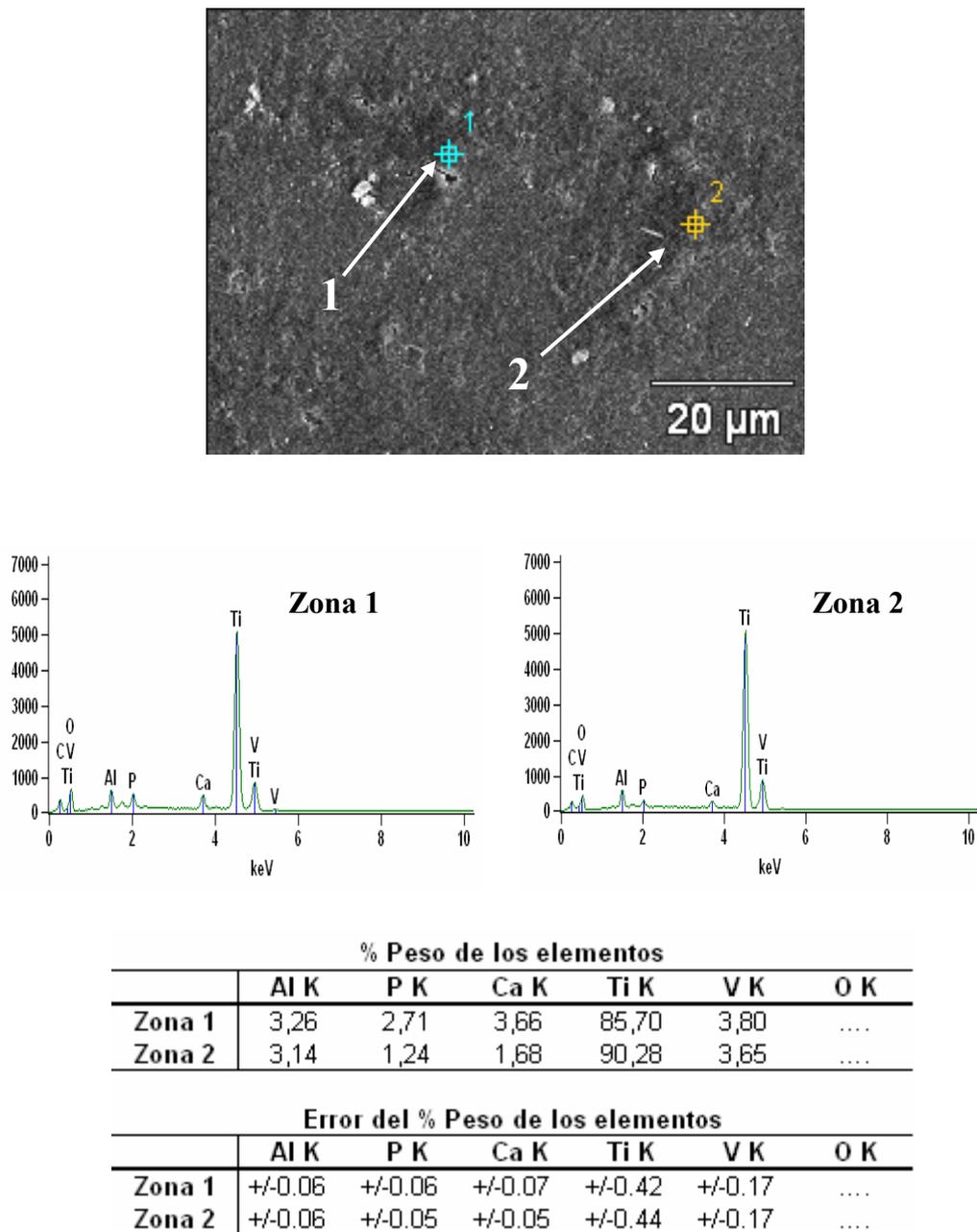
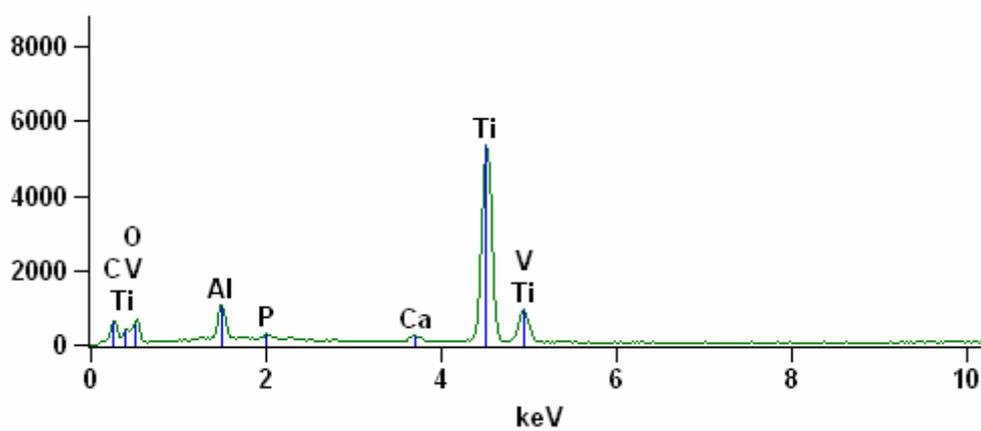
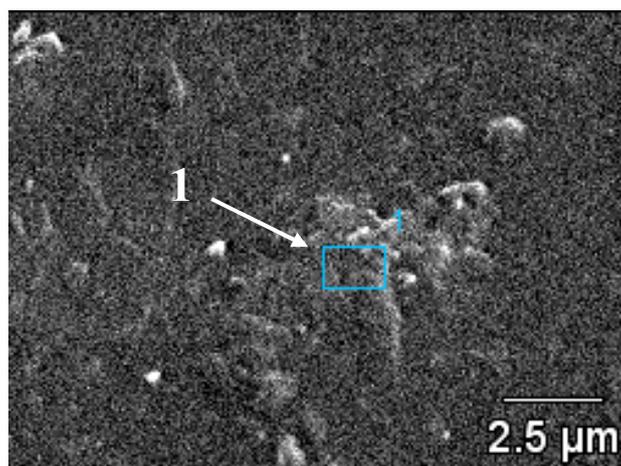


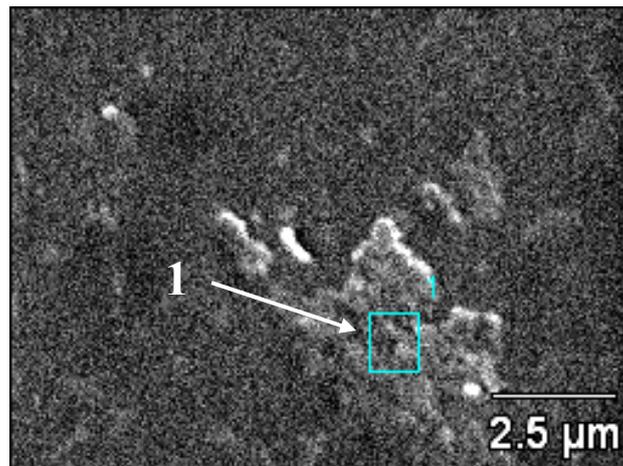
Fig. 30. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. del Recubrimiento 1. 1500X



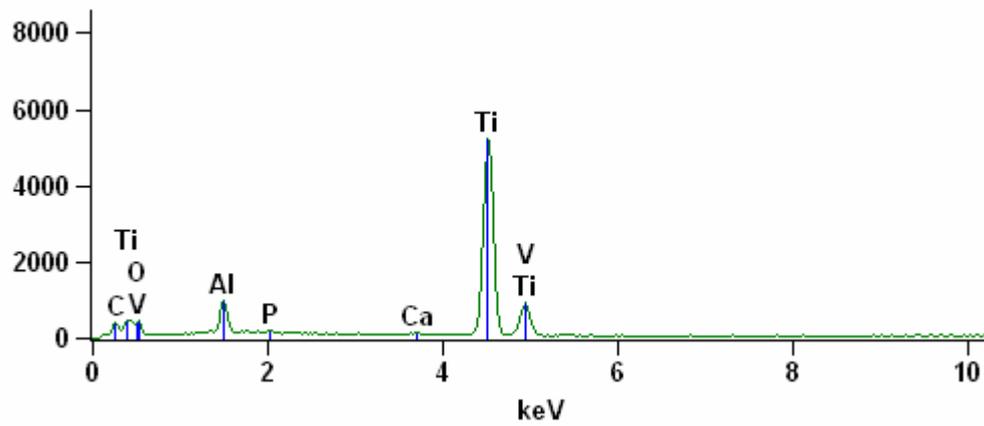
% Peso de los elementos						
	Al K	P K	Ca K	Ti K	V K	O K
Zona 3	6,26	1,23	1,13	88,07	3,32

Error del % Peso de los elementos						
	Al K	P K	Ca K	Ti K	V K	O K
Zona 3	+/-0.08	+/-0.05	+/-0.05	+/-0.42	+/-0.17

Fig. 31. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. del Recubrimiento 1. 8000X



(a)



% Peso de los elementos						
	Al K	P K	Ca K	Ti K	V K	O K
Zona 4	5,99	0,56	0,39	90,20	2,86

Error del % Peso de los elementos						
	Al K	P K	Ca K	Ti K	V K	O K
Zona 4	+/-0.08	+/-0.04	+/-0.04	+/-0.44	+/-0.17

(b)

Fig. 32. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. del Recubrimiento 1. 10.000X

En la Tabla 10 se muestran las relaciones de Ca/P correspondientes a los microanálisis químico por EDS de las Figuras 30 - 32. En ella se puede observar que la relación atómica Ca/P está entre 0,54 y 1,05, y no corresponde al valor de la hidroxiapatita estequiométrica, el cual es 1,67.

Partiendo del hecho de que en presencia de soluciones de fluido corporal simulado precipita apatita, y además sabiendo que no puede precipitar fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$) porque la solución de trabajo no contiene iones flúor (F^-) y que tampoco puede precipitar cloroapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl})$) porque ésta se forma entre 300 y 700 °C a presión de 1000 bar^[30], se puede decir que el fosfato de calcio formado puede ser un tipo de apatita.

Tabla 10. Relación Ca/P obtenida del Recubrimiento 1

		Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Fig. 30	Zona 1	1,35	1,04
	Zona 2	1,35	1,05
Fig. 31	Zona 1	0,92	0,71
Fig. 32	Zona 1	0,70	0,54

La Figura 33 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. del recubrimiento 1. A partir de ésta se puede observar que el recubrimiento de hidroxiapatita se encuentra depositado en gran parte de la superficie de la aleación. Adicionalmente, se pueden observar la existencia de ciertos depósitos amorfos en diferentes zonas, los cuales se forman debido a que ocurrió la nucleación preferencial del fosfato de calcio. Dicha nucleación fue producida porque en esas zonas hubo una mayor bioactividad, es decir, hubo una mayor velocidad de intercambio de iones.

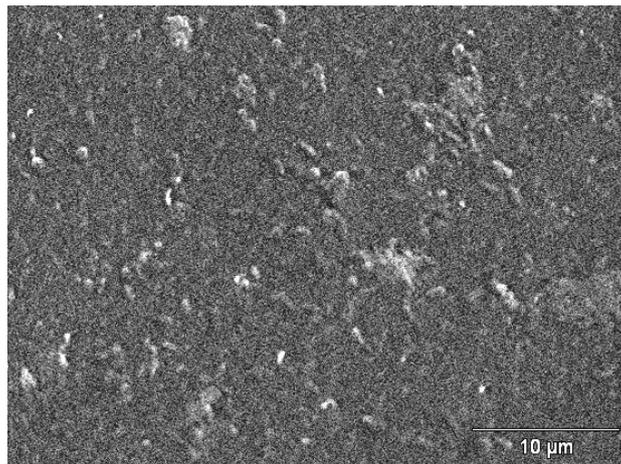


Fig. 33. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. del Recubrimiento 1. 3000X

Es necesario analizar el recubrimiento 1 mediante la técnica de D.R.X. para asegurar que la capa de fosfato de calcio formada sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V corresponde efectivamente a Hidroxiapatita. Pero la conjunción de la información recogida mediante las técnicas de M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. y por investigaciones previas,^[28, 29] permite inferir que la capa formada puede ser un tipo de apatita.

4.3.2. Caracterización del Recubrimiento 2

Se ha descrito que el recubrimiento 2 consiste en: preparación metalográfica de la superficie, le sigue un decapado, luego un tratamiento de pasivación térmica y por último se sumergen en PBS por 7 días.

La Figura 34 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. de una muestra del recubrimiento 2. En ella se puede observar la existencia de cierto recubrimiento sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V. Dicho recubrimiento se encuentra constituido por glóbulos distribuidos de manera dispersa sobre la superficie del sustrato y de tamaño relativamente homogéneo.

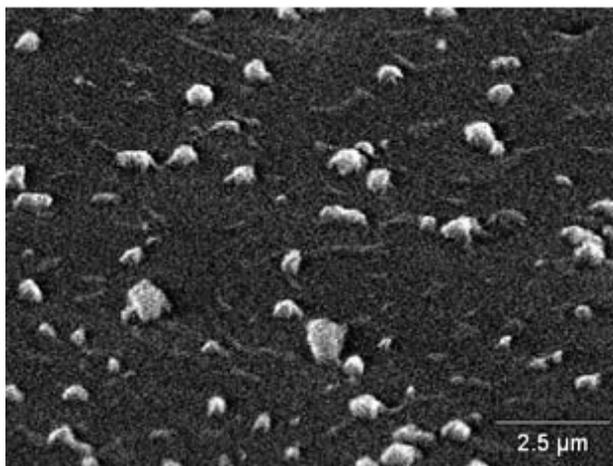


Fig. 34. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. del Recubrimiento 2. 8000X

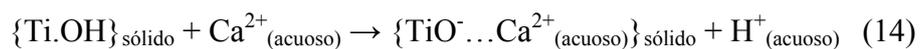
En las Figuras 35 y 36 se muestran los resultados del microanálisis químico por E.D.S. realizados sobre los glóbulos formados. Estos revelan la presencia del elemento Ca y P, lo cual induce la formación de apatita sobre la superficie. Sin embargo, estos resultados también revelan la presencia de Na, Mg y K.

Se había descrito que el mecanismo de formación de la apatita consiste en las siguientes reacciones en secuencia:

- Lo que primero ocurre es la disolución parcial de la capa de TiO_2

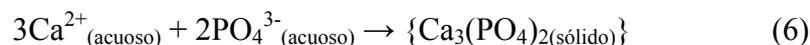
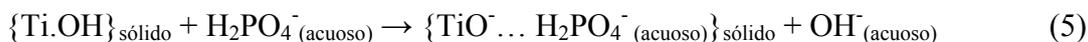


- Luego, cationes como Ca^{2+} y Mg^{2+} son absorbidos superficialmente, debido a la capa Metal-OH formada.



En esta etapa también pueden ser absorbidos cationes como Na^+ y K^+ .

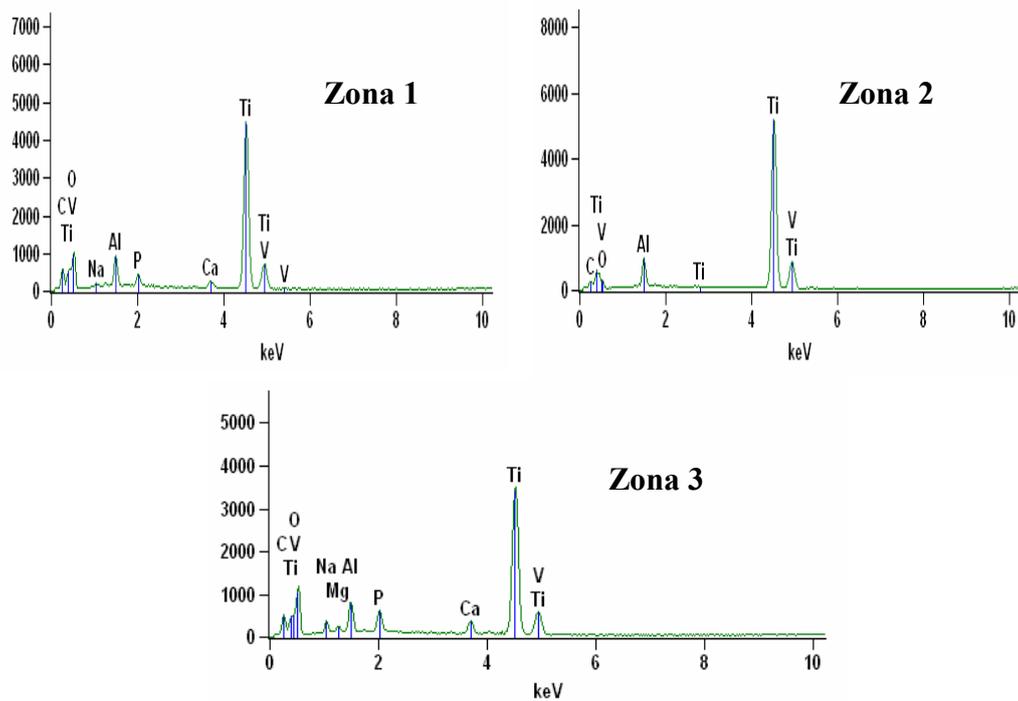
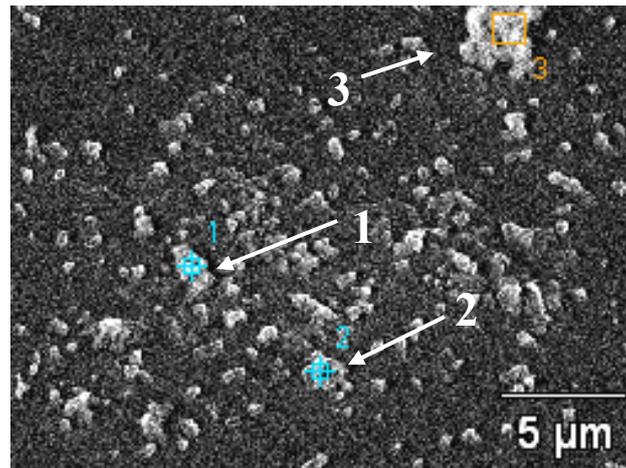
- Posteriormente, se absorben iones H_2PO_4^- y los cationes de Mg^{2+} son liberados, para dar paso a la formación de la apatita.



La presencia de Mg, Na y K en los glóbulos depositados en la superficie, se pueden deber a las siguientes razones: 1) por reemplazamiento isomórfico, en el cual el contaminante es un compuesto que tiene dimensiones y composición química tal, que puede entrar en la estructura cristalina del precipitado sin causar distorsión apreciable; 2) por oclusión, en el cual los contaminantes se encuentran atrapados dentro de cavidades o hendiduras de los cristales del precipitado; y 3) por formación de fosfatos de magnesio, sodio o potasio, debido a que tal vez sus iones no fueron liberados de la superficie.

Sin embargo, y a pesar de la existencia de otros elementos sobre la superficie, investigaciones previas^[2, 7-12, 19, 28, 29, 31] demuestran que el fosfato de calcio es el compuesto que comúnmente se forma sobre la misma, mediante el método biomimético.

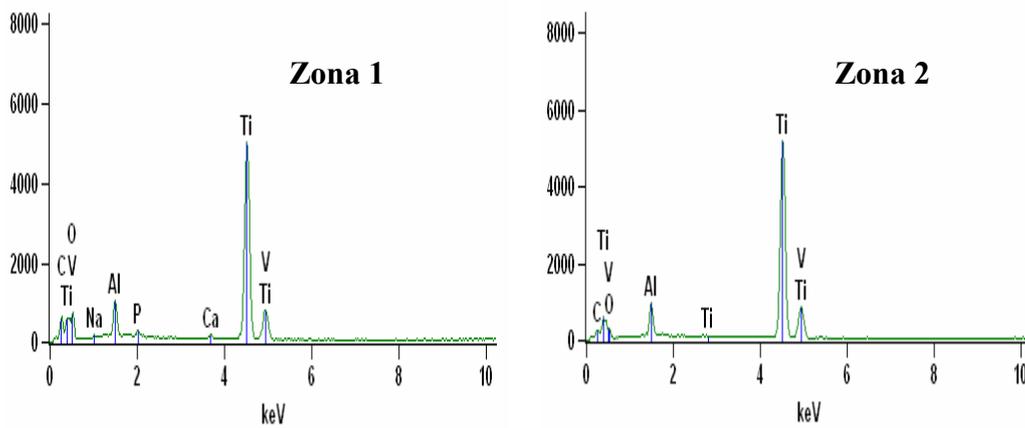
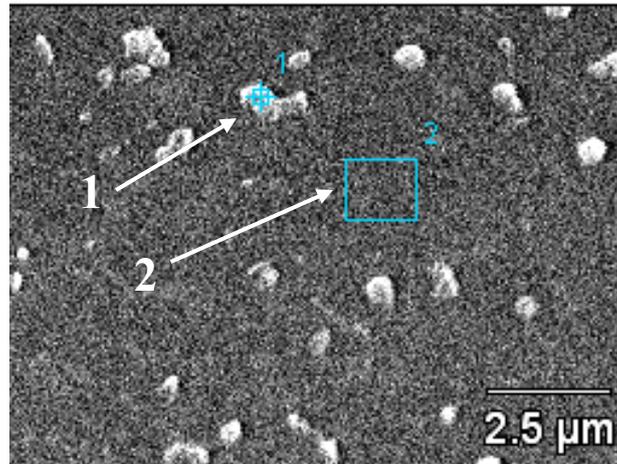
En la Figura 35 se puede observar que los glóbulos se encuentran distribuidos sobre toda la superficie pero no la cubren completamente. También se puede observar que algunas zonas donde glóbulos de este precipitado se aglomeran. En la Figura 36 también se aprecia que los glóbulos formados son en su mayoría fosfato de calcio pero adicionalmente se puede observar que en el sustrato no hay presencia de elementos fósforo y calcio. Esto indica que la nucleación de dicho fosfato es preferencial en algunas zonas, debido a que en ellas hubo una mayor bioactividad, es decir, hubo una mayor velocidad de intercambio de iones.



% Peso de los elementos								
	Na-K	Mg-K	Al-K	P-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K
Zona 1	2,28	6,02	2,69	0,14	1,78	84,25	2,84
Zona 2	3,38	1,48	5,72	3,61	2,17	79,98	3,66
Zona 3	5,1	1,79	6,02	4,83	3,45	76,06	2,75

Error del % Peso de los elementos								
	Na-K	Mg-K	Al-K	P-K	K-K	Ca-K	Ti-K	V-K
Zona 1	+/-0.09		+/-0.08	+/-0.06	+/-0.04	+/-0.06	+/-0.44	+/-0.17
Zona 2	+/-0.10	+/-0.05	+/-0.08	+/-0.07		+/-0.06	+/-0.43	+/-0.18
Zona 3	+/-0.12	+/-0.06	+/-0.09	+/-0.08		+/-0.08	+/-0.43	+/-0.18

Fig. 35. Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 2. 5000X



% Peso de los elementos						
	Na-K	Al-K	P-K	Ca-K	Ti-K	V-K
Zona 1	1,51	6,40	1,35	0,61	87,58	2,55
Zona 2	6,36	90,55	3,09

% Peso de los elementos						
	Na-K	Al-K	P-K	Ca-K	Ti-K	V-K
Zona 1	+/-0.07	+/-0.08	+/-0.05	+/-0.04	+/-0.44	+/-0.17
Zona 2	+/-0.08	+/-0.44	+/-0.17

Fig. 36. Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 2. 10.000X

En la Tabla 11 se muestran las relaciones de Ca/P correspondientes a los microanálisis químico por E.D.S. de las Figuras 35 - 36. En ella se puede observar que la relación atómica Ca/P está entre 0,35 y 0,55 y no corresponde al valor de la hidroxiapatita estequiométrica, el cual es 1,67. Este resultado muestra una relación Ca/P muy baja, lo cual indica que el exceso de fósforo se encuentra en forma de fosfato de magnesio, sodio y potasio.

Tabla 11. Relación Ca/P obtenida del Recubrimiento 2

		Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Fig. 35	Zona 1	0,66	0,51
	Zona 2	0,60	0,46
	Zona 3	0,71	0,55
Fig. 36	Zona 1	0,45	0,35

Forsgren et. al.^[9] estudiaron la formación de hidroxiapatita mediante el método biomimético sobre sustrato de titanio puro comercial. Para ello, el titanio fue tratado térmicamente a 800 °C por 1h y luego fue sumergido en PBS a 37 °C por 7 días. Los resultados muestran la formación de una capa uniforme de hidroxiapatita sobre la superficie del sustrato, la cual fue confirmada mediante DRX.

Por lo tanto, y a pesar de los bajos valores de la relación Ca/P, se puede decir que el fosfato de calcio formado en este caso corresponde a un tipo de apatita, ya que la aleación Ti6Al4V fue tratada térmicamente a 600 °C por 1h y posteriormente sumergida en PBS a 37 °C. El hecho de que la capa de hidroxiapatita no sea uniforme, como en los resultados obtenidos por Forsgren et. al.^[9] puede ser atribuido a que la capa de óxido formado a 600 °C por 1 h sobre la superficie del sustrato no es lo suficientemente bioactiva como para producir un recubrimiento uniforme de hidroxiapatita en tan sólo 7 días de inmersión en PBS. Esto induce que bajo las condiciones de modificación superficial utilizadas en este caso, se necesitan más de 7 días de inmersión en PBS a 37 °C para obtener un recubrimiento uniforme de hidroxiapatita.

De igual manera, es necesario analizar el recubrimiento 2 mediante la técnica de D.R.X. para asegurar que la capa de fosfato de calcio formada sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V corresponde efectivamente a Hidroxiapatita.

4.3.3. Caracterización del Recubrimiento 3

Se ha descrito que el recubrimiento 3 consiste en: preparación metalográfica de la superficie, le sigue un decapado, luego un tratamiento alcalino con NaOH, posteriormente le sigue un tratamiento pasivación térmica y por último se sumergen en SBFCa por 7 días.

Las Figuras 37 y 38 corresponden a las fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del recubrimiento 3. En ellas se puede observar que la superficie de la aleación Ti6Al4V sigue siendo de textura rugosa con topografía irregular.

En la Figura 37 se puede observar que en las crestas de los valles hay deposición del elemento calcio y fósforo. En algunas zonas sólo se registró la presencia de calcio, como la zona 1 y 2, y en otras zonas se registró la presencia de calcio y fósforo, como en la zona 3. Esto indica que las crestas son los lugares más bioactivos de esta superficie, y es allí donde se inicia la nucleación del fosfato de calcio.

En la Figura 38 se puede observar la existencia de varios depósitos que contienen calcio y fósforo, revelando así la formación de aglomeraciones de fosfato de calcio.

En la Tabla 12 se muestran las relaciones de Ca/P correspondientes a los microanálisis químico por E.D.S. de las Figuras 37 y 38. En ella se puede observar que la relación atómica Ca/P está entre 1,24 y 1,45, y no corresponde al valor de la hidroxiapatita estequiométrica, el cual corresponde a 1,67. Sin embargo, los valores obtenidos en la relación Ca/P para este caso son los más altos, en comparación con los otros recubrimientos, y además son relativamente cercanos a los valores estequiométricos.

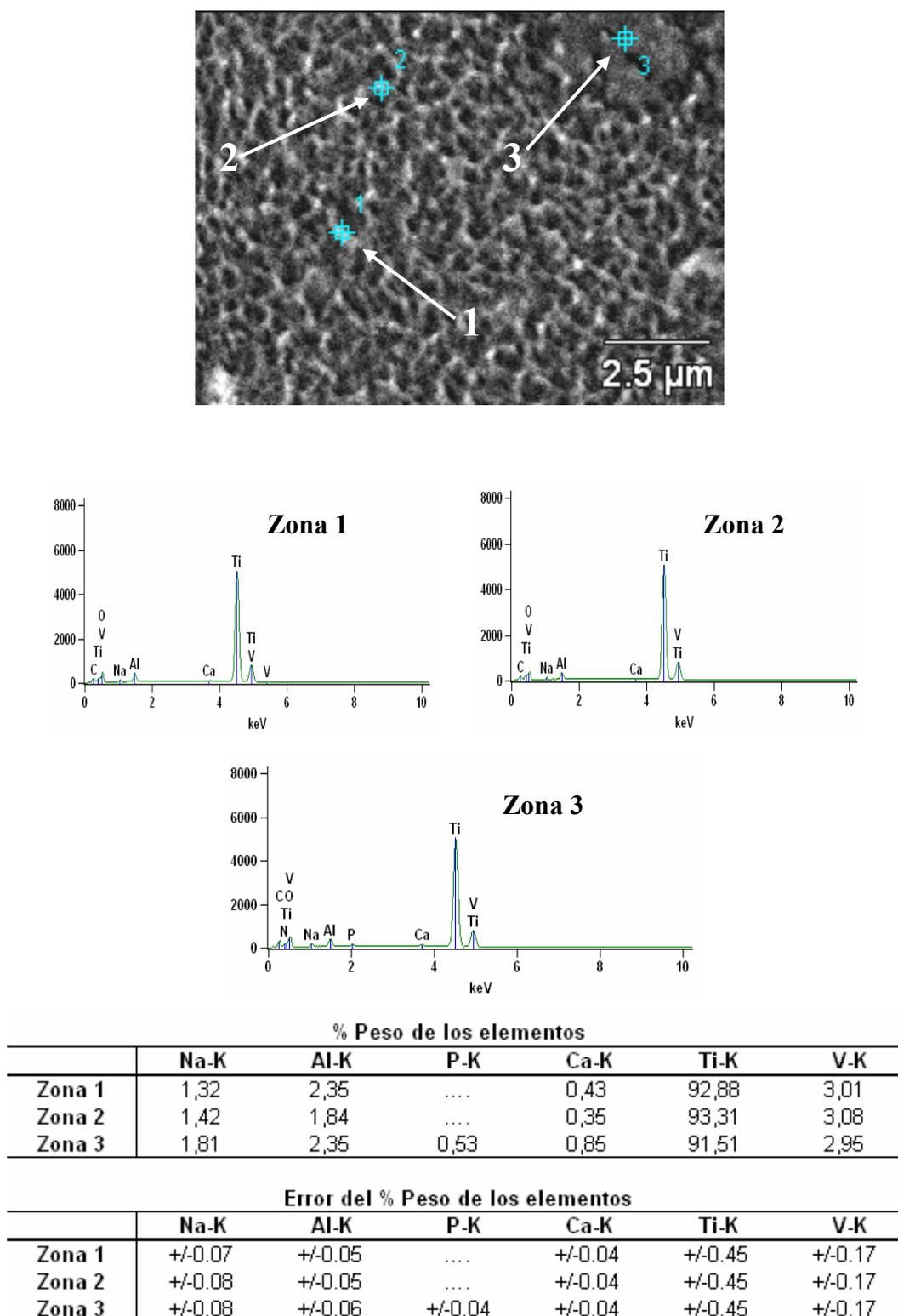


Fig. 37. Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 3. 10.000X

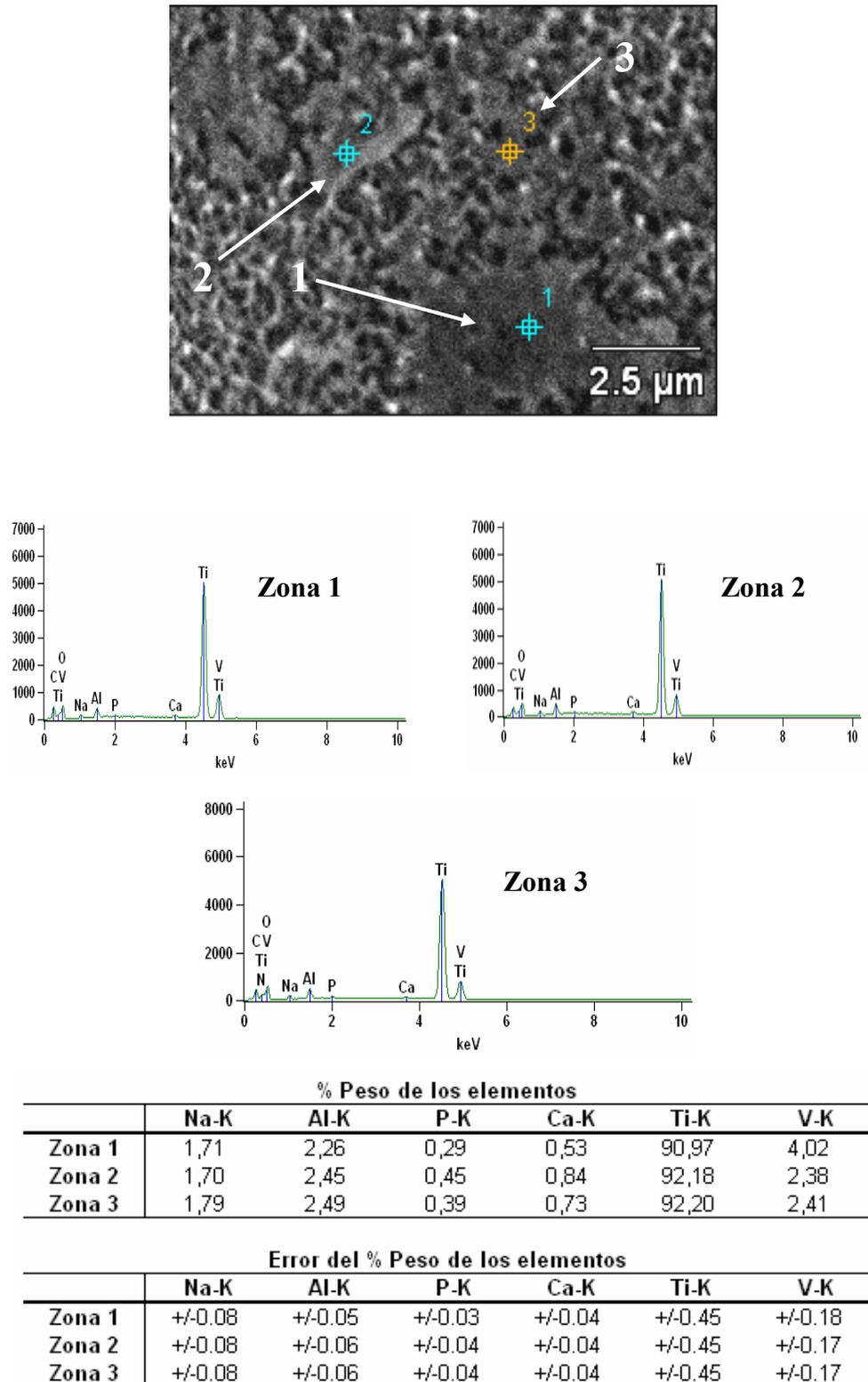


Fig. 38. Fotomicrografías obtenidas por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de una muestra del Recubrimiento 3. 10.000X

Tabla 12. Relación Ca/P obtenida del Recubrimiento 3

		Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Fig. 37	Zona 3	1,60	1,24
Fig. 38	Zona 1	1,83	1,41
	Zona 2	1,87	1,44
	Zona 3	1,87	1,45

Estudios previos^[10, 12, 29] han formado hidroxiapatita sobre la superficie de aleaciones de titanio, modificadas con tratamientos alcalinos y posteriormente tratamientos térmico, a través del método biomimético. Por tal razón, y en conjunción con los resultados obtenidos, se puede decir el recubrimiento formado es un tipo de apatita, pudiendo ser hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio.

A partir de la caracterización mediante MEB-EDS de los recubrimientos designados como 1, 2 y 3, se determinó que todos están constituidos por un tipo de apatita. Por otra parte, considerando la relación Ca/P obtenida para cada uno de los recubrimientos estudiados se tiene que la relación del recubrimiento 2 es menor que la obtenida en el recubrimiento 1, seguida del recubrimiento 3. Además, es importante considerar que el recubrimiento 3 resultó ser el más uniforme con respecto a los otros recubrimientos caracterizados.

El hecho de que el recubrimiento 3 es el que presenta la relación Ca/P más cercana al valor de la hidroxiapatita estequiométrica (1,67 atómico), indica que éste induciría a una menor disolución de la capa cuando se expone en SBF y en consecuencia inhibiría la degradación gradual y resorción de apatita sobre la superficie. Investigaciones previas^[8,28,31,32] señalan que la hidroxiapatita estequiométrica presenta una baja velocidad de disolución en el cuerpo humano, mientras que la hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio es más soluble en este medio, induciendo así la precipitación de apatita y la unión directa al hueso.

Los recubrimiento 1 y 3 son producidos mediante el método biomimético por inmersión en SBFCa. La comparación entre la capa de óxido de titanio formada para obtener el recubrimiento 1 y la capa de titanato sódico cristalina formada para obtener el recubrimiento 3, revela que éste último posee mayor bioactividad en presencia de SBFCa a 37 °C por 7 días.

4.4. ENSAYOS DE CORROSIÓN

4.4.1. Curvas de polarización potenciodinámica

4.4.1.1. Recubrimiento 1

Las Figuras 39 a 41 corresponden a las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1 sumergidas en una solución de fluido corporal simulado (SBF) a 37 °C con $\text{pH} \approx 7,25$ durante 0, 120 y 240 horas, respectivamente. A partir de estas curvas es posible determinar las zonas activas/pasivas y la velocidad de corrosión del sistema en estudio, ensayado a las diferentes condiciones experimentales propuestas.

En la Figura 39 se puede observar que el sistema sustrato-recubrimiento 1 después de haber sido expuesto a 0 h en la solución de fluido corporal simulado, presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -168 \text{ mV}$ y mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel se determinó que la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 6 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$. Además, se puede notar la presencia de dos zonas de disolución: la primera presenta una velocidad de corrosión relativamente lenta en comparación con la segunda y la presencia de esta es atribuida a la deposición gradual de apatita sobre el recubrimiento; la segunda zona presenta un elevado aumento en la velocidad de corrosión, la cual puede ser atribuida a la interrupción de la estabilidad química de la capa de hidroxiapatita a ese potencial y en consecuencia la capa se disuelve, ya que los cationes de calcio en el recubrimiento aumenta la velocidad de corrosión.

Esta interpretación es coherente con los resultados obtenidos por Narayanan et al.,^[31] quienes encontraron que la presencia de calcio en capas de óxidos de la aleación Ti6Al4V aumenta el ataque en SBF y esto muestra que los cationes de mayor radio iónico que el sustrato de titanio, disminuyen la resistencia a la disolución. De manera similar al caso anterior, el calcio de la hidroxiapatita aumenta la velocidad de corrosión después de cierto tiempo de inmersión en SBF, mientras que el fosfato, el cual es un anión de radio iónico más pequeño, reduce la velocidad de corrosión hasta cierto tiempo de exposición en SBF.

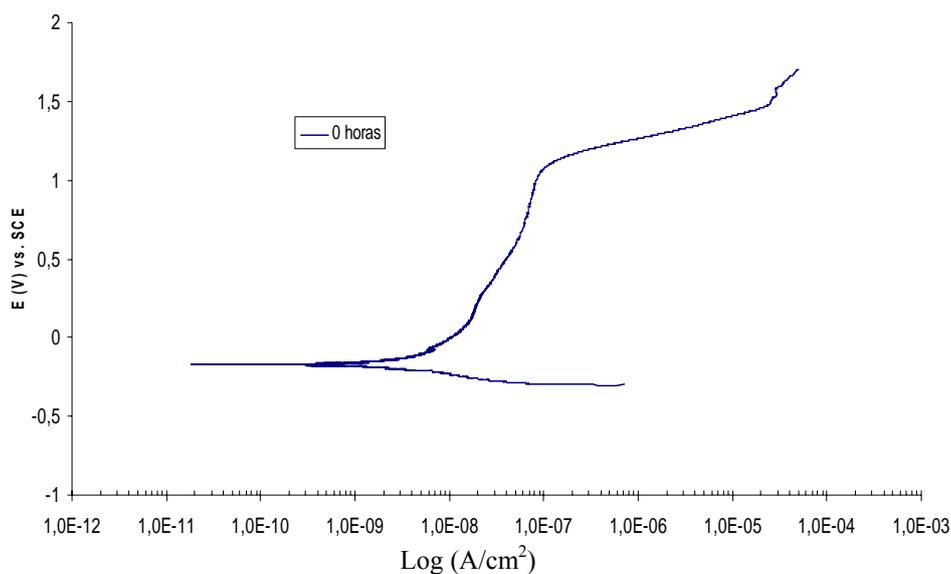


Fig. 39. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1 expuesta a 0 h en SBF.

A partir de la curva de polarización potenciodinámica, mostrada en la Figura 40, correspondiente al sistema sustrato-recubrimiento 1 expuesto a 120 h en solución de fluido corporal simulado SBF, se puede observar que este presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -375$ mV y mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel se determinó que la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 1 \times 10^{-8}$ A/cm². Además se puede observar la presencia de una zona pasiva comprendida entre 480 y 1120 mV, debido a la deposición de apatita, y la corriente en dicha zona se mantiene relativamente constante en un valor $i_p = 3,75 \times 10^{-7}$ A/cm². Luego de 1120 mV se incrementa bruscamente la velocidad de corrosión debido a las mismas causas expuestas anteriormente, es decir, debido a que el calcio en la capa de hidroxiapatita aumenta la velocidad de disolución de la misma.

En la Figura 41 se puede observar que el sistema sustrato-recubrimiento 1 después de haber sido expuesto a 240 h en la solución de fluido corporal simulado SBF, presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -546$ mV y mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel se determinó que la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 3 \times 10^{-8}$ A/cm². Al mismo tiempo se puede observar un ligero comportamiento pasivo

comprendido entre 343 y 1200 mV, debido a la deposición de apatita sobre el recubrimiento, y esta zona la variación de la corriente es relativamente pequeña, siendo $i_p = 2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$. Luego de los 1200 mV la velocidad de corrosión se incrementa y puede estar asociado a la disolución brusca de la capa.

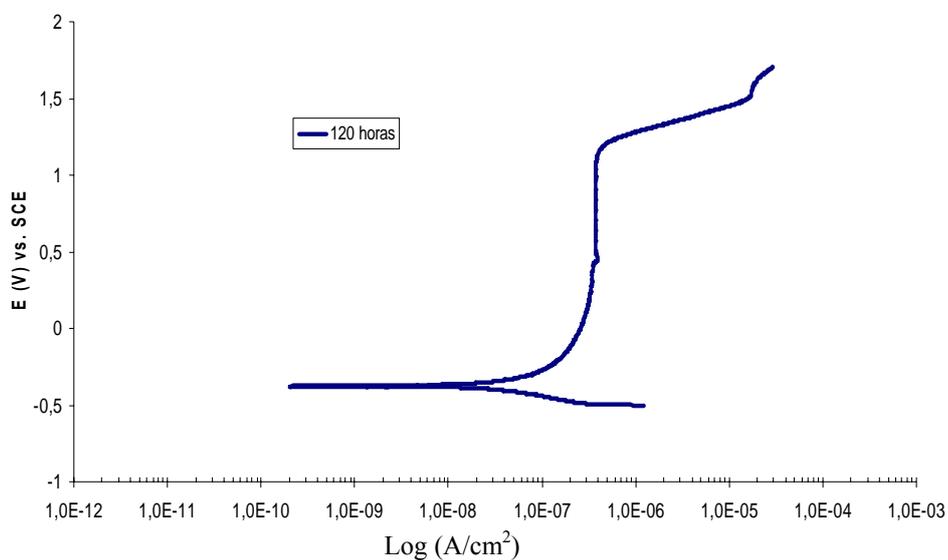


Fig. 40. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1 expuesta a 120 h en SBF.

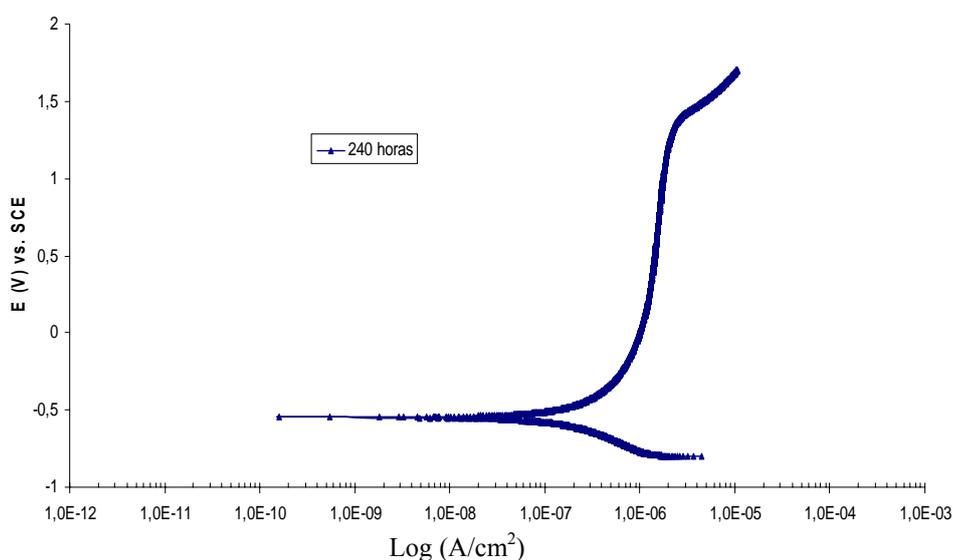


Fig. 41. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1 expuesta a 240 h en SBF.

La Figura 42 corresponde a las curvas de polarización potenciodinámica del sistema sustrato-recubrimiento 1 expuestos a 0, 120 y 240 horas de inmersión en solución de fluido corporal simulado SBF. A partir de esta figura, se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SBF, el recubrimiento 1 se hace menos noble o más activo desde un potencial de corrosión de -168 hasta -546 mV, y aumenta su velocidad de corrosión desde 6×10^{-10} hasta 3×10^{-8} A/cm². Al mismo tiempo se puede observar un aumento en la zona de comportamiento pasivo y una disminución en la velocidad de corrosión después de 1000 mV aproximadamente; este último efecto está asociado a la capa de apatita que se deposita con el tiempo y se hace cada vez más gruesa y estable.

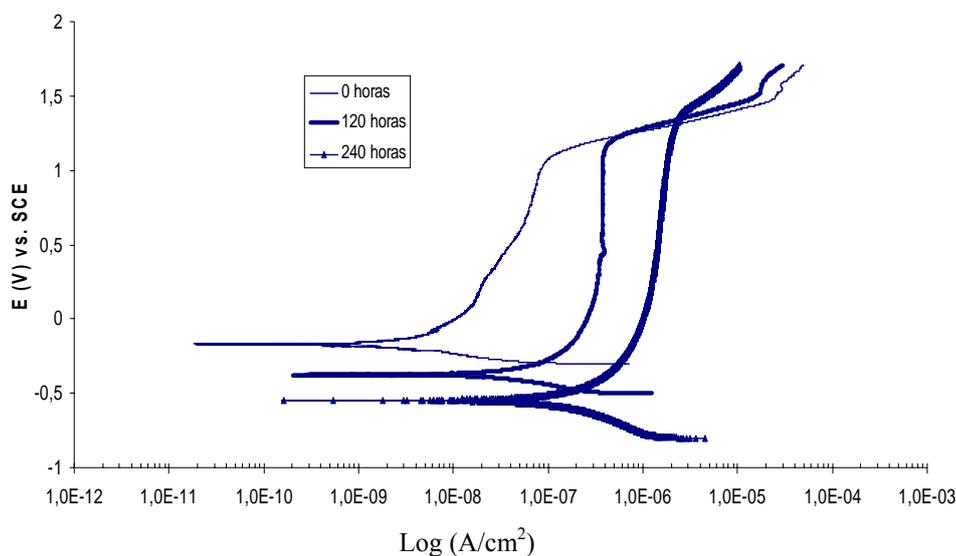


Fig. 42. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 1, expuestas a 0, 120 y 240 h en SBF.

4.4.1.2. Recubrimiento 2

Las Figuras 43 a 45 corresponden a las curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2 sumergidas en una solución de fluido corporal simulado (SBF) a 37 °C con $\text{pH} \approx 7,25$ durante 0, 120 y 240 horas, respectivamente.

En la Figura 43 se puede observar que el sistema sustrato-recubrimiento 2 después de haber sido expuesto a 0 h en la solución de fluido corporal simulado, presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -115 \text{ mV}$ y una velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 5 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ calculada mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel. El comportamiento de esta curva es igual al obtenido en el recubrimiento 1 a 0 h de inmersión. Posee dos zonas de disolución: en la primera la velocidad de corrosión es relativamente lenta en comparación con la segunda y puede ser atribuida al inicio de la deposición gradual de apatita sobre el recubrimiento previo; la segunda zona presenta un elevado aumento en la velocidad de corrosión, la cual puede ser atribuida a la interrupción de la estabilidad química de la capa de hidroxiapatita a ese potencial, debido a que el calcio en dicha capa aumenta la velocidad de disolución de la misma.

A partir de la curva de polarización potenciodinámica, mostrada en la Figura 44, correspondiente al sistema sustrato-recubrimiento 2 expuesto a 120 h en solución de fluido corporal simulado SBF, se puede observar que este presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -360 \text{ mV}$ y una velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 9 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ calculada mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel. Además se puede observar la presencia de una zona pasiva comprendida entre 753 y 1125 mV, ya que la corriente en dicha zona se mantiene constante en un valor $i_p = 4,59 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$. Luego de 1125 mV se incrementa bruscamente la velocidad de corrosión debido a las mismas causas expuestas anteriormente.

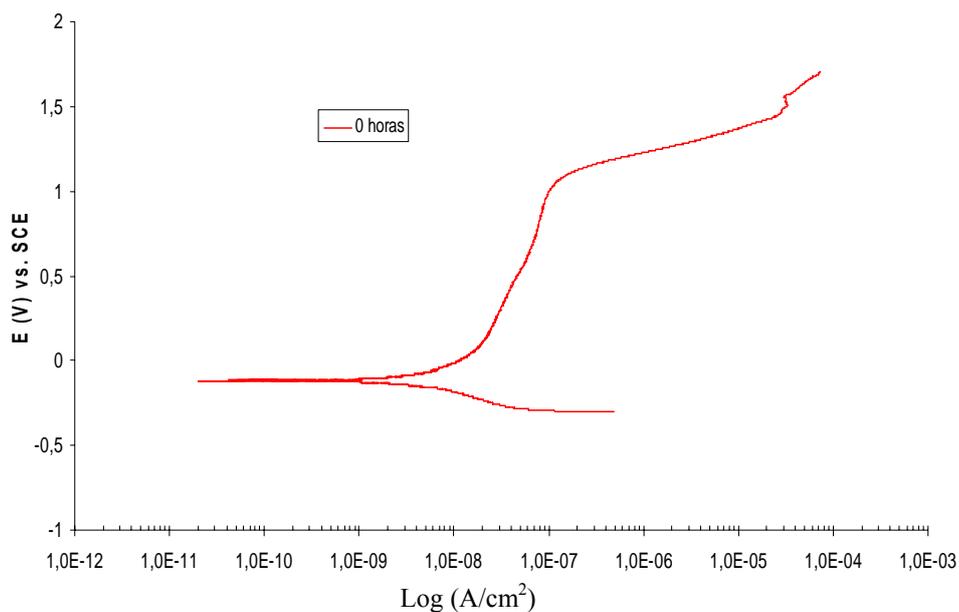


Fig. 43. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2 expuesta a 0 h en SBF.

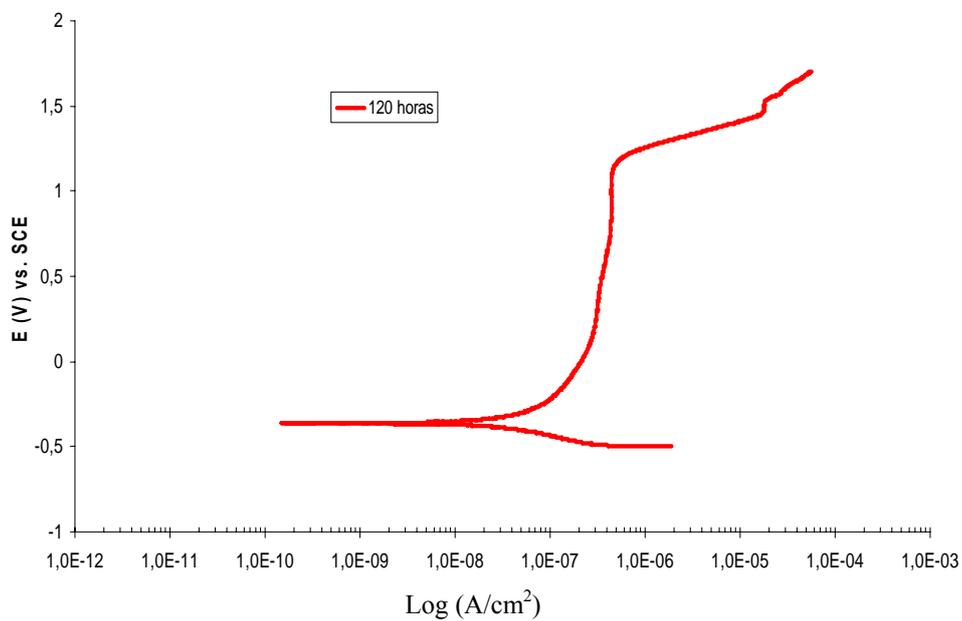


Fig. 44. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2 expuesta a 120 h en SBF.

La Figura 45 corresponde al sistema sustrato-recubrimiento 2 después de haber sido expuesto a 240 h en la solución de fluido corporal simulado SBF. En ella se aprecia que el recubrimiento 2 presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -440$ mV y una velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 2 \times 10^{-8}$ A/cm² calculada mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel. Al mismo tiempo, se puede apreciar una primera zona activa que finaliza en $4,4 \times 10^{-7}$ A/cm², donde se inicia una zona de velocidad de corrosión relativamente baja, asociada a la deposición de apatita, y se mantiene hasta 1140 mV aproximadamente. A partir de este potencial, el recubrimiento 2 sufre un aumento drástico en la velocidad de corrosión, producto de la disolución de la capa de apatita depositada.

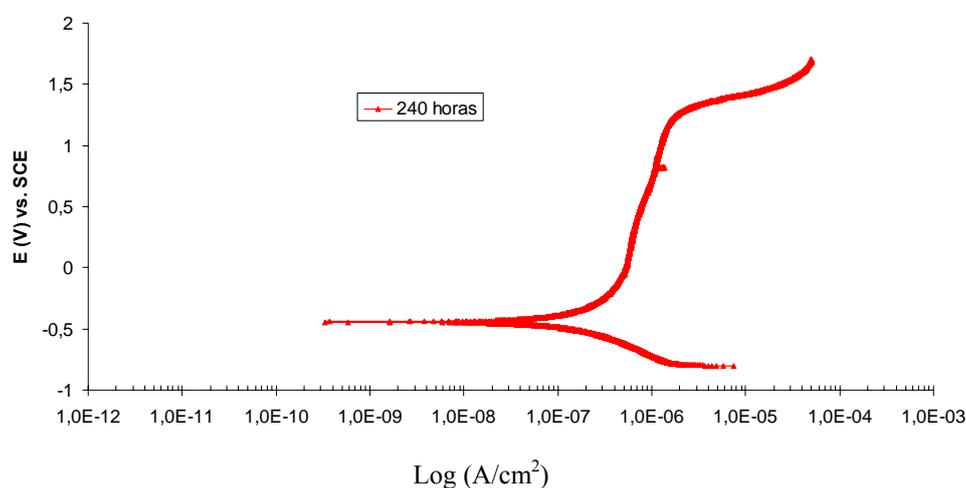


Fig. 45. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2 expuesta a 240 h en SBF.

En la Figura 46 se compara el comportamiento de las curvas de polarización potenciodinámicas del recubrimiento 2, obtenidas luego de ser sumergidas en solución de fluido corporal simulado SBF durante 0, 120 y 240 h. Se aprecia que a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SBF, el recubrimiento 2 se hace menos noble o más activo desde un potencial de -115 hasta -440 mV, y aumenta su velocidad de corrosión desde 5×10^{-10} hasta 2×10^{-8} A/cm². Al mismo tiempo se observa que el comportamiento pasivo aumenta y que la velocidad de corrosión se iguala a potenciales elevados para los

tres casos, debido a que la capa de apatita que se deposita con el tiempo, se hace cada vez más gruesa y estable.

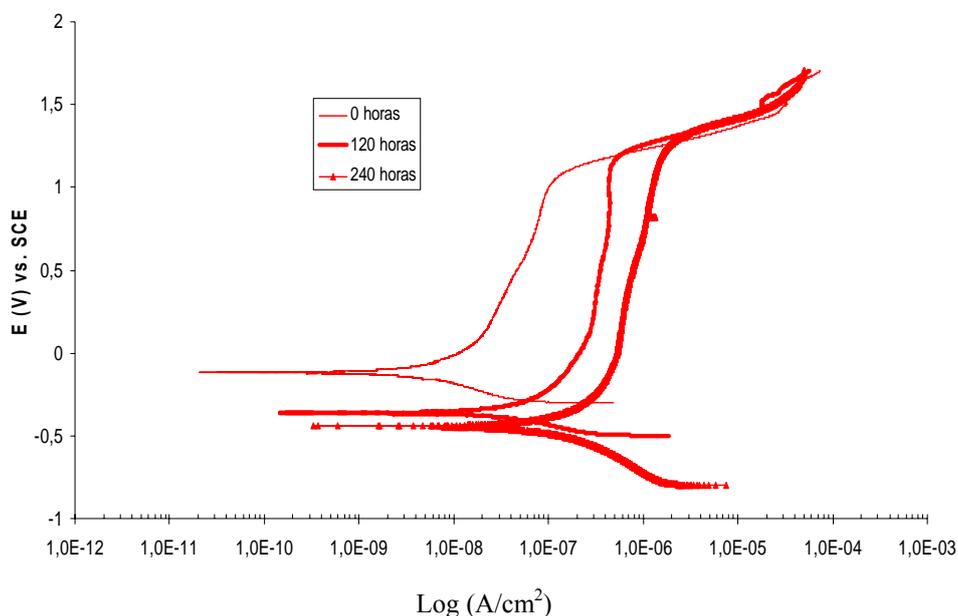


Fig. 46. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2, expuestas a 0, 120 y 240 h en SBF.

4.4.1.3. Recubrimiento 3

Las Figuras 47 a 49 corresponden a las curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 3 sumergidas en una solución de fluido corporal simulado (SBF) a 37 °C con $\text{pH} \approx 7,25$ durante 0, 120 y 240 horas, respectivamente.

La representación de la curva de polarización potenciodinámica del sistema sustrato-recubrimiento 3 después de haber sido expuesto a 0 h en la solución de fluido corporal simulado se muestra en la figura 47. En ella se observa que este recubrimiento presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -172 \text{ mV}$ y mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel se determinó que la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 6 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$. El comportamiento de esta curva es muy diferente al de las otras dos (recubrimiento 1 y 2). Después de una zona activa que finaliza en $8 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, se

genera una zona donde el aumento de la corriente es relativamente lineal. Sin embargo, dicho aumento se puede considerar bajo, ya que a 1700 mV se obtuvo una densidad de corriente de $3,52 \times 10^{-6}$ A/cm². El comportamiento de esta zona puede atribuirse a la formación de apatita (producto de la corrosión).

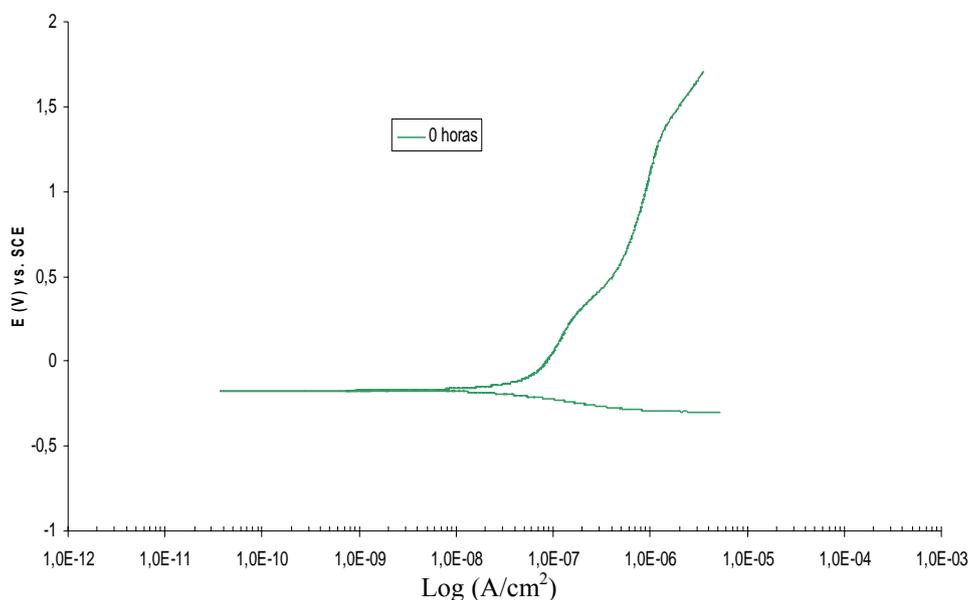


Fig. 47. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 3 expuesta a 0 h en SBF.

En la Figura 48 se puede observar que el sistema sustrato-recubrimiento 3 después de haber sido expuesto a 120 h en la solución de fluido corporal simulado, presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -240$ mV y mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel se determinó que la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 4 \times 10^{-8}$ A/cm². En esta curva se aprecia una zona activa que finaliza en $2,62 \times 10^{-7}$ A/cm², donde tiene inicio una zona con comportamiento lineal, asociado a la deposición de apatita. Sin embargo, en esta última zona la velocidad de corrosión es relativamente lenta, ya que a 1700 mV se alcanzó una corriente de 3×10^{-6} A/cm². También se puede apreciar que el recubrimiento presenta un ligero comportamiento pasivo comprendido entre 150 y 260 mV, donde $i_p = 3,17 \times 10^{-7}$ A/cm².

La Figura 49 corresponde a la curva de polarización potenciodinámica del sistema sustrato-recubrimiento 3 después de haber sido expuesto a 240 h en la solución

de fluido corporal simulado. Se puede observar que el recubrimiento 3 presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -270$ mV y mediante una aproximación gráfica de las pendientes de Tafel se determinó que la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 6 \times 10^{-8}$ A/cm². Esta presenta un comportamiento similar a las curvas anteriores. Se puede observar la presencia de una zona pasiva más notable comprendida entre 143 y 303 mV, donde $i_p = 2,67 \times 10^{-7}$ A/cm².

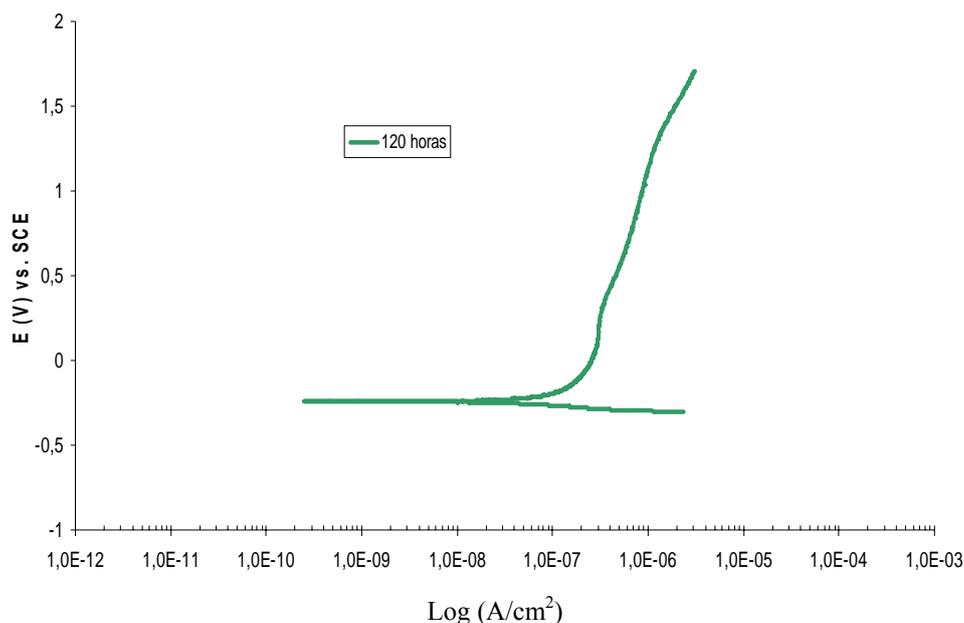


Fig. 48. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 3 expuesta a 120 h en SBF.

Ahora bien, si se comparan las curvas de polarización potenciodinámicas del recubrimiento 3, obtenidas luego de 0, 120 y 240 horas de inmersión en solución de fluido corporal simulado SBF, se puede observar que este recubrimiento se hace ligeramente menos noble o más activo con el aumento del tiempo del ensayo de corrosión, desde un potencial de -172 hasta -270 mV, tal y como se muestra en la Figura 50. Al mismo tiempo se observa un aumento en la velocidad de corrosión desde 6×10^{-9} hasta 6×10^{-8} A/cm². Adicionalmente se aprecia que las tres curvas se igualan a partir del punto donde el potencial es 467 mV y donde la densidad de corriente es aproximadamente $3,75 \times 10^{-5}$ A/cm². Esta última característica indica que la combinación de las capas formadas (titanato sódico + apatita) mediante el método biomimético son

muy estables durante el tiempo de inmersión en SBF, también indica que los productos de corrosión formados sobre la superficie de la muestra poseen un similar comportamiento.

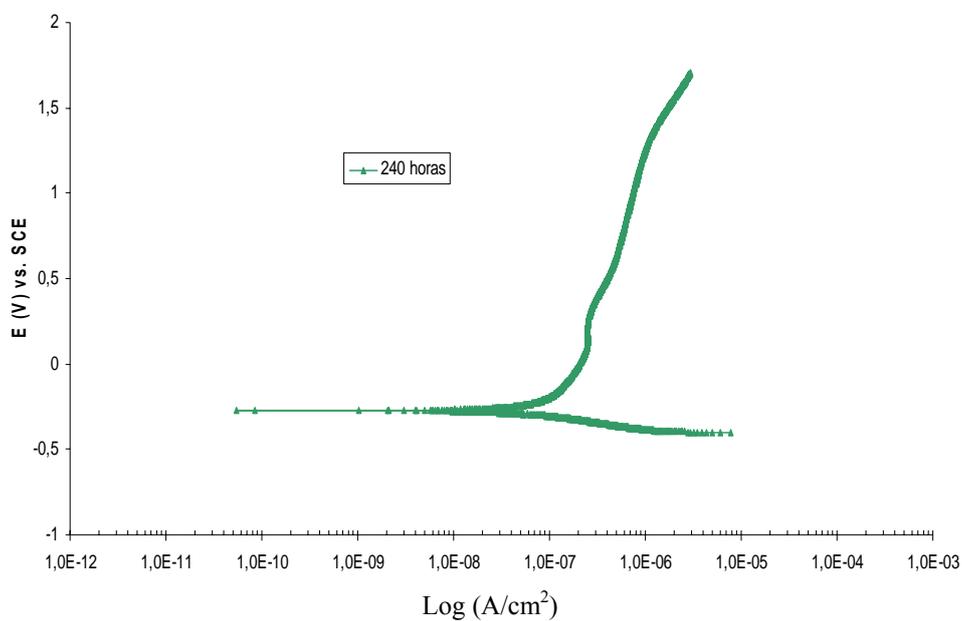


Fig. 49. Curva de polarización potenciodinámica de la muestra de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 3 expuesta a 240 h en SBF.

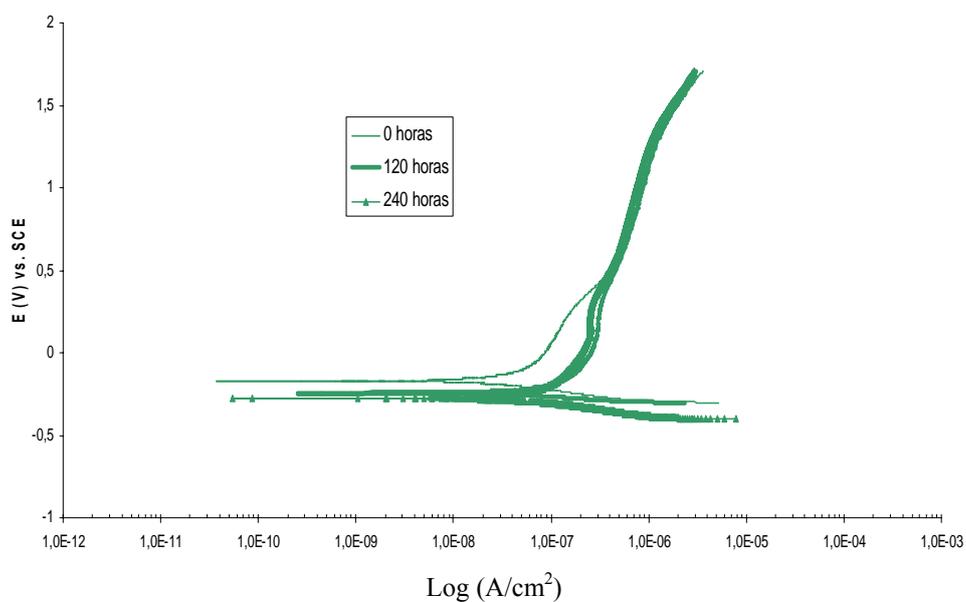


Fig. 50. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con el recubrimiento 2, expuestas a 0, 120 y 240 h en SBF.

4.4.1.4. Comparación de los recubrimientos

La tabla 13 muestra los resultados de las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos 1, 2 y 3 luego de 0, 120 y 240 h de inmersión en solución de fluido corporal simulado SBF.

Tabla 13. Resultados de la polarización potenciodinámica

Muestra	E_{corro} (mV)	i_{corro} (A/cm ²)	E_p (mV)	i_p (A/cm ²)	β_c (mV)	β_a (mV)
Recubrimiento 1						
0 h	-168	6x10-10	----	----	42,9	41,1
120 h	-375	1x10-8	480 - 1120	3,75x10-7	53	86,4
240 h	-546	3x10-8	343 - 1200	2x10-6	46,7	54,4
Recubrimiento 2						
0 h	-115	5x10-10	----	----	21,1	21,1
120 h	-360	9x10-9	753 - 1125	4,59x10-7	42,2	68,1
240 h	-440	2x10-8	----	----	43,3	51,1
Recubrimiento 3						
0 h	-172	6x10-9	----	----	11,1	44,4
120 h	-240	4x10-8	150 - 260	3,16x10-7	43,3	114,4
240 h	-270	6x10-8	143 - 303	2,67x10-7	33,3	266,7

La Figura 51 muestra la variación del potencial de corrosión de los recubrimientos 1, 2 y 3 con respecto al tiempo de inmersión en SBF. A partir de esta figura y de la Tabla 13 se puede observar que es el recubrimiento 1 el que se vuelve menos noble o más activo a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SBF. Por otro lado, el recubrimiento 3 mantiene relativamente constante su potencial de corrosión y luego de 240 h de inmersión en SBF es el que posee un potencial de corrosión más noble o menos activo. A 240 h de inmersión en SBF, se tiene que el recubrimiento 1 presenta el menor valor del potencial de corrosión, seguido del recubrimiento 2 y por último el recubrimiento 3;

La Figura 52 muestra la variación de la velocidad de corrosión de los recubrimientos 1, 2 y 3 con respecto al tiempo de inmersión en SBF. A partir de esta figura y de la Tabla 13 se puede observar que el recubrimiento 2 es el que presenta menor velocidad a la corrosión en los diferentes tiempos del ensayo; por otro lado el

que presenta mayor aumento en la velocidad de corrosión a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SBF es el recubrimiento 3. A 240 h de inmersión en SBF, se tiene que el recubrimiento 2 presenta la menor velocidad de corrosión, seguido del recubrimiento 1 y por último el recubrimiento 3. Al mismo tiempo, se puede observar en las figuras 51 y 52 que los recubrimientos 1 y 2 adquieren comportamientos distintos para tiempos mayores de 120 h de inmersión.

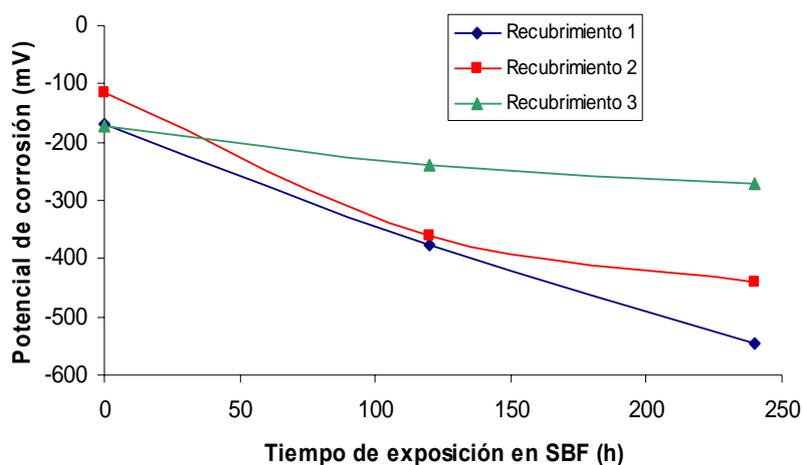


Fig. 51. Potencial de corrosión de los recubrimientos 1, 2 y 3 después de varias horas de inmersión en SBF.

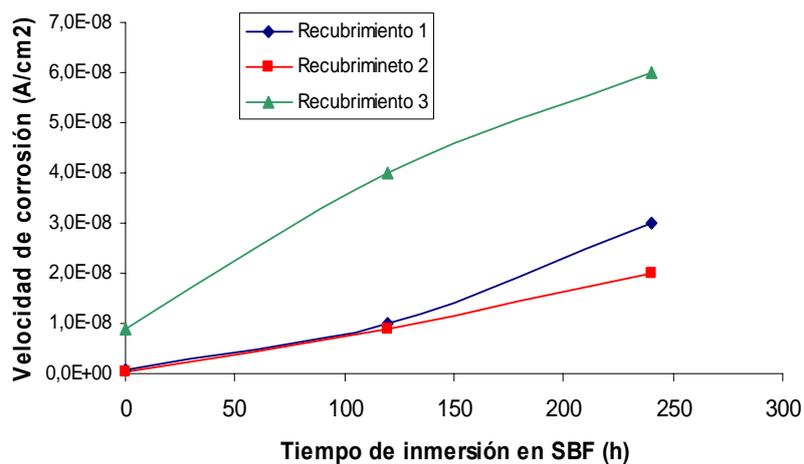


Fig. 52. Potencial de corrosión de los recubrimientos 1, 2 y 3 después de varias horas de inmersión en SBF.

Las Figuras 53 a 55 muestran la comparación entre las curvas de polarización de los recubrimientos 1, 2 y 3 para los tiempos de 0, 120 y 240 horas de inmersión en SBF, respectivamente. La Tabla 13 muestra los resultados de la polarización potenciodinámica.

Los recubrimientos 1 y 2 presentan un comportamiento similar para 0 y 120 horas de inmersión en SBF, tal y como se puede observar en las Figuras 51 a 55. Se aprecia que ambos recubrimientos poseen valores de potenciales de corrosión y velocidades de corrosión muy similares; adicionalmente el trayecto de la curva es relativamente el mismo. Este comportamiento se puede deber a que la capa de óxido formada sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V (producto de la pasivación térmica) no es cubierta totalmente por la capa de hidroxiapatita depositada mediante el método biomimético. Por lo tanto, los comportamientos registrados para los recubrimientos 1 y 2 sumergidos en SBF por 0 y 120 h, no corresponden en su totalidad a la capa de hidroxiapatita formada en cada recubrimiento, sino que gran parte de ese comportamiento es aportado por el óxido de titanio. Entonces, a partir de la conjunción de los resultados obtenidos y de estudios anteriores,^[8] se puede decir que la zona donde la velocidad de corrosión se hace lenta puede ser atribuida al óxido de titanio, para ambos recubrimientos, y la zona donde se incrementa bruscamente la velocidad de corrosión puede ser atribuida a la disolución de la apatita.

Al mismo tiempo se puede apreciar que para un tiempo de inmersión de 0 h en SBF (ver Figura 53), se tiene que el recubrimiento 3 posee una mayor velocidad de corrosión en comparación con los recubrimientos 1 y 2, para una zona comprendida entre -172 y 1250 mV aproximadamente. Mientras que para valores mayores a 1250 mV sucede todo lo contrario, es decir, el recubrimiento 3 es el que posee menor velocidad de corrosión.

Luego de 120 h de inmersión en SBF (ver Figura 54) se aprecia que las curvas de los recubrimientos 1 y 2 se desplazan hacia la derecha, es decir aumenta su velocidad de corrosión, y se acercan a la curva del recubrimiento 3. Se puede observar que los tres recubrimientos poseen una pequeña zona donde tiene relativamente la misma velocidad de corrosión, dicha zona está comprendida entre -60 y 380 mV. A partir de 380 mV y hasta 1290 mV, el recubrimiento 3 posee mayor velocidad de corrosión en comparación

con los otros dos; pero después de este último valor de potencial sucede todo lo contrario, es decir, el recubrimiento 3 es el de menor velocidad de corrosión.

En la Figura 55 se puede apreciar que después de 240 de inmersión en SBF, el recubrimiento 3, es el que presenta menor velocidad de corrosión durante todo el trayecto de la curva. Además también se puede apreciar que a partir de este tiempo los recubrimiento 1 y 2 adquieren comportamientos distintos, debido a que se ha depositado una importante capa de apatita con cierta diferencia para cada caso. Dicha diferencia es inducida por las diferentes vías de recubrimiento.

A partir del estudio de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos obtenidos, mediante curvas de polarización, se observa que el recubrimiento 3 es más resistente a la corrosión luego de 240 h de inmersión en SBF, además presenta poca variación de su comportamiento electroquímico. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que el recubrimiento 2 tiende a aumentar significativamente su comportamiento pasivo y además disminuye gradualmente su velocidad de corrosión a potenciales elevados.

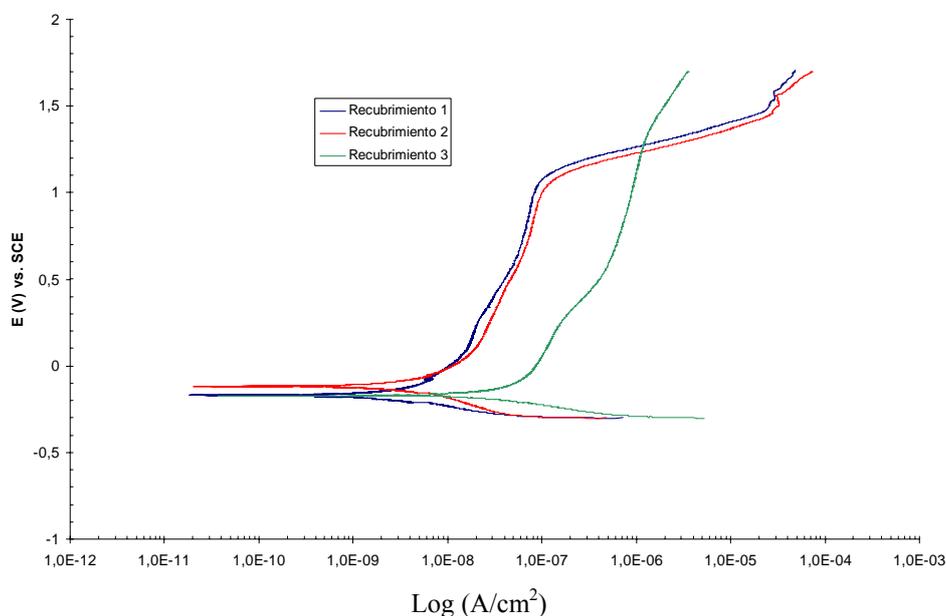


Fig. 53. Comparación de las curvas de polarización de los tres recubrimientos para 0 h de inmersión en SBF.

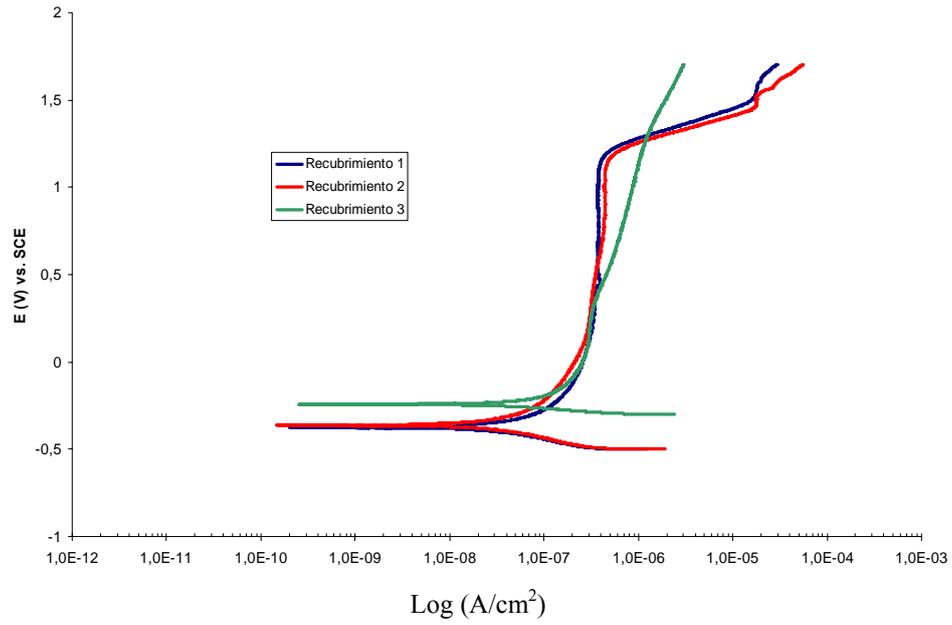


Fig. 54. Comparación de las curvas de polarización de los tres recubrimientos para 120 h de inmersión en SBF.

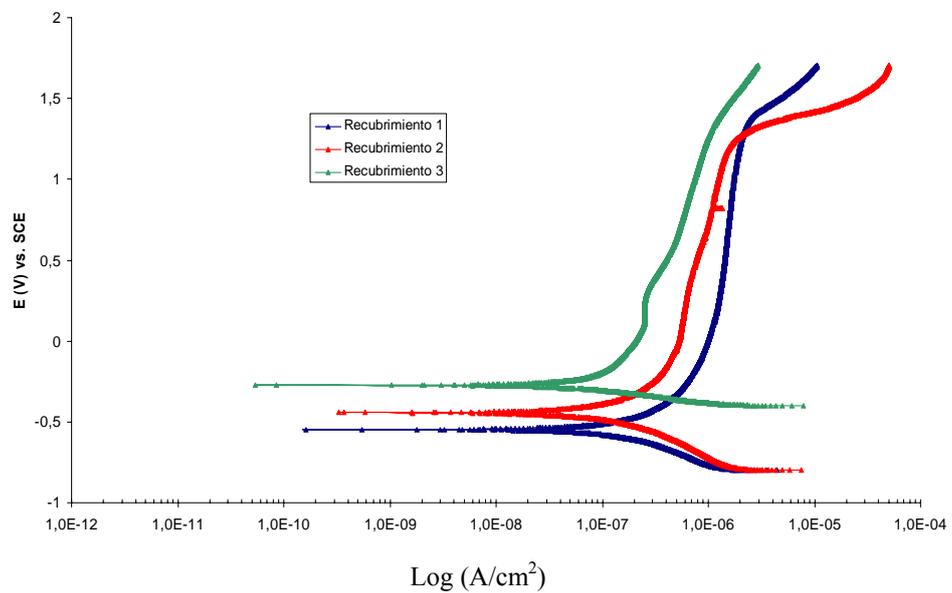


Fig. 55. Comparación de las curvas de polarización de los tres recubrimientos para 240 h de inmersión en SBF.

4.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS FORMADOS SOBRE LAS MUESTRAS RECUBIERTAS ENSAYADAS ELECTROQUÍMICAMENTE

4.5.1. Caracterización de los productos formados sobre el recubrimiento 1

La superficie de las muestras con el recubrimiento 1, expuestas a diferentes condiciones de ensayos electroquímicos, fue analizada mediante la técnica de M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S., de manera de caracterizar la morfología y determinar la composición química elemental de los productos de corrosión formados sobre la superficie.

La Figura 56 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1 expuesta a 0 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. El microanálisis químico realizado en las 3 primeras zonas revela que no hay presencia de calcio y fósforo, pero en la cuarta zona se obtuvo una ligera cantidad de fósforo. Estos resultados indican que la capa de apatita, depositada sobre la superficie mediante el método biomimético, es disuelta durante el ensayo electroquímico.

Por lo tanto, la evidencia de la disolución de la capa de apatita por M.E.B., corrobora el aumento de la velocidad de corrosión observada en la curva de polarización potenciodinámica (Figura 39), lo cual es coherente con lo señalado por Monteiro et. al. [32], quienes explican que la disolución de la Hidroxiapatita Estequiométrica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), luego de ser implantada en el cuerpo humano, es demasiado baja para generar resultados óptimos en poco tiempo. En cambio, la Hidroxiapatita No Estequiométrica deficiente en Calcio presenta mayor solubilidad y puede inducir a la precipitación de apatita tipo hueso (bone-like apatite) luego de la implantación.

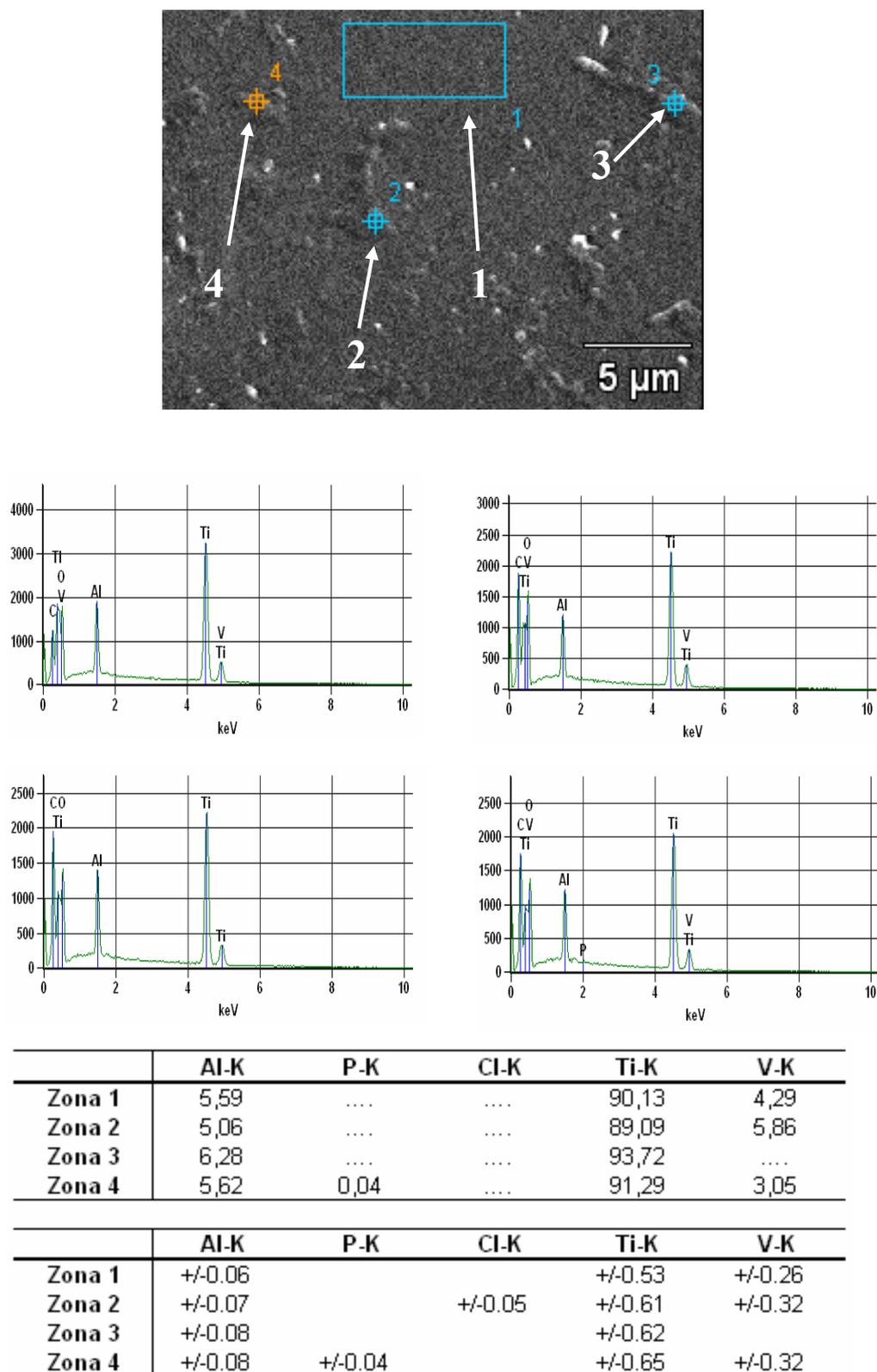
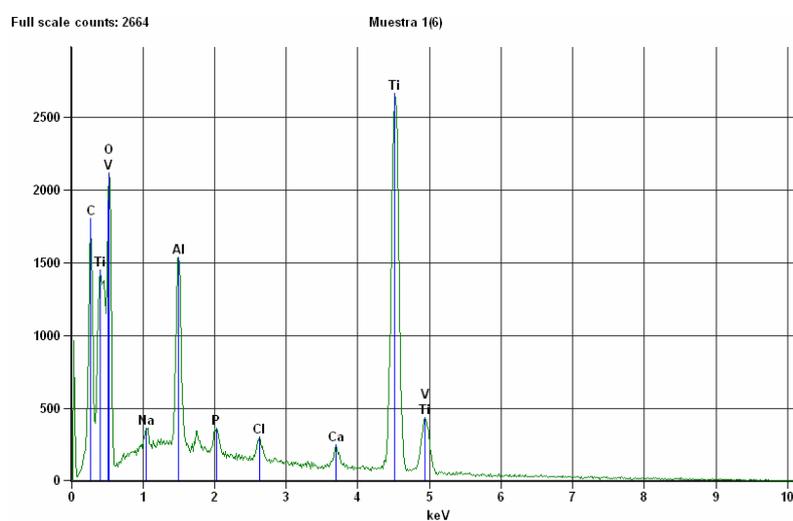
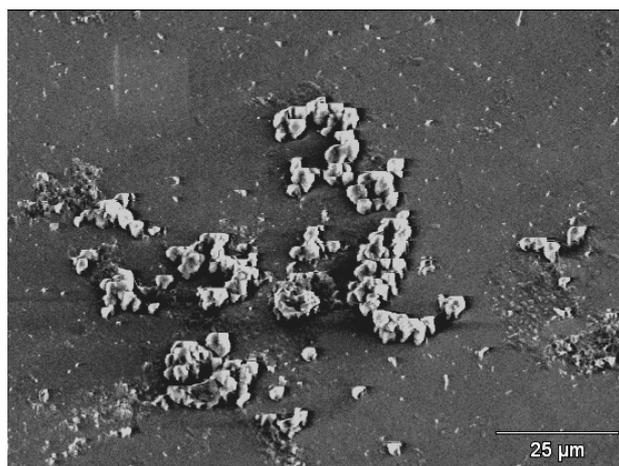


Fig. 56. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. 5000X

La Figura 57 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1 expuesta a 120 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. En esta figura se puede observar la formación de ciertos productos de morfología globular, los cuales se encuentran aglomerados formando pequeños grupos. El microanálisis químico realizado de manera general revela la presencia de calcio y fósforo, indicando así la formación de fosfato de calcio sobre la superficie. Adicionalmente, se reveló la presencia de cloro y sodio, lo que indica la posible precipitación de cloruro de sodio (NaCl) y/o cloruro de calcio (CaCl₂).

En la Figura 58 se puede apreciar que dichas aglomeraciones se encuentran distribuidas de manera general sobre toda la superficie de la muestra. La formación de estos depósitos se debe a que estas zonas presentan una mayor bioactividad. El microanálisis químico por E.D.S. realizado sobre los precipitados (zona 1) revela la presencia de calcio y fósforo, indicando la formación de fosfato de calcio. Además se observa la presencia de cloro y sodio. Por otro lado, el microanálisis químico realizado sobre el sustrato (zona 2) sólo revela la presencia de oxígeno, lo cual indica que esa zona sólo está constituida por óxido de titanio. Este último resultado explica el aumento de la velocidad de corrosión observado en la Figura 40, ya que los productos formados sobre la zona 2 fueron disueltos totalmente como en el caso anterior, quedando solamente la película de óxido de titanio.

Adicionalmente, se encontró la existencia de glóbulos más pequeños, aglomerados en grupos más densos y localizados en los alrededores de los glóbulos más grandes, como se muestra en la Figura 59. El microanálisis químico por E.D.S. realizado sobre la zona 1, revela la presencia de calcio y fósforo, indicando la formación de fosfato de calcio. Estos pequeños glóbulos son los núcleos donde se inicia la deposición del fosfato de calcio. Al igual que en los resultados anteriores también se tiene la presencia de cloro y sodio. Por otro lado, un microanálisis químico por E.D.S. realizado de manera puntual sobre los glóbulos grandes (zona 2) revela altos contenidos de calcio, cloro, fósforo y sodio, y un bajo contenido de magnesio, lo que indica que los glóbulos están constituidos de fosfato de calcio y cloruro de sodio, y posiblemente cloruro de calcio, cloruro de magnesio y/o fosfato de magnesio.



Elemento	% Peso	Error del % Peso
C K
O K
Na K	0,53	+/- 0.05
Al K	5,19	+/- 0.06
P K	1,00	+/- 0.04
Cl K	1,15	+/- 0.05
Ca K	1,84	+/- 0.07
Ti K	87,06	+/- 0.55
V K	3,24	+/- 0.27

Fig. 57. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico general por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 1000X

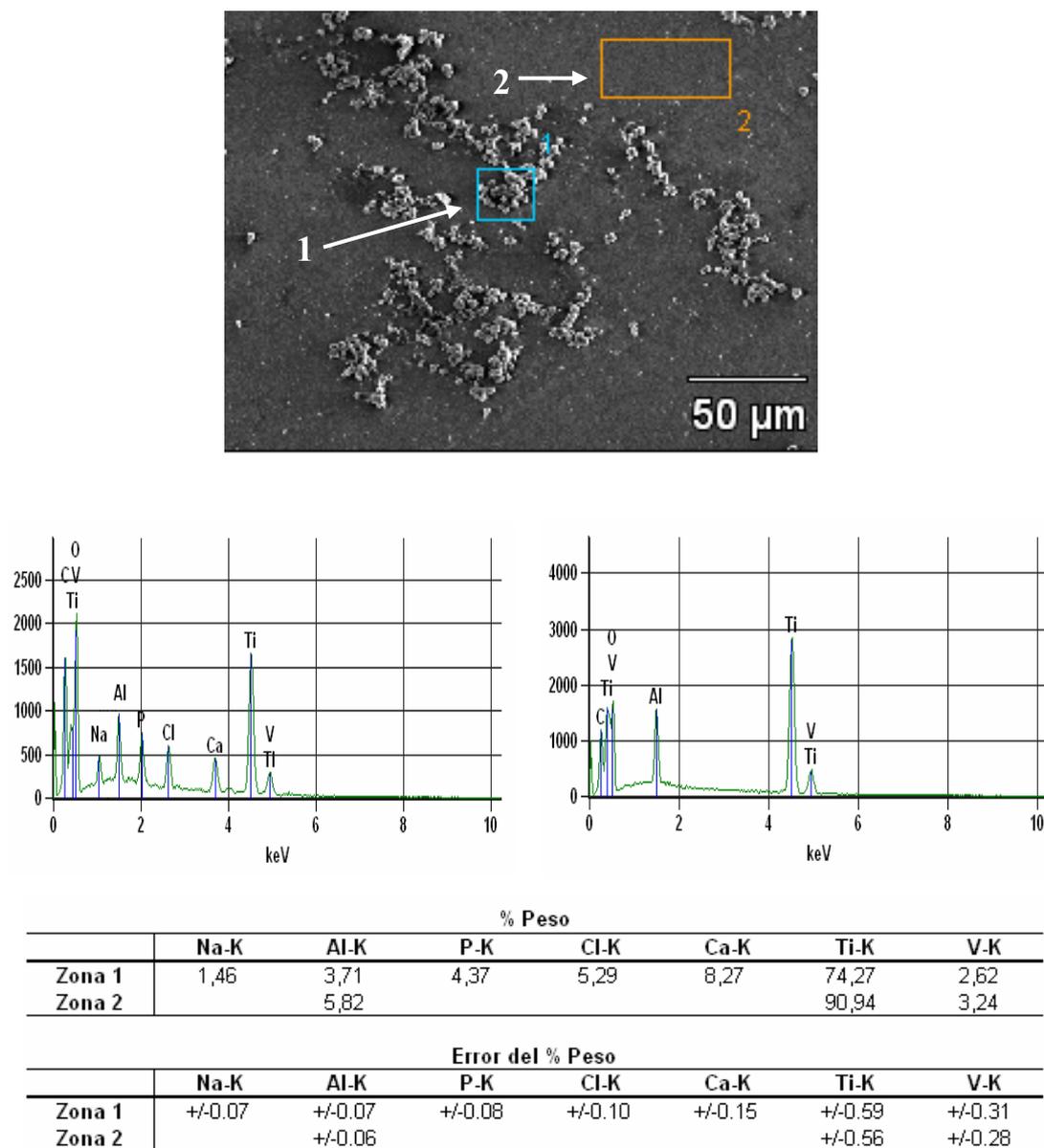
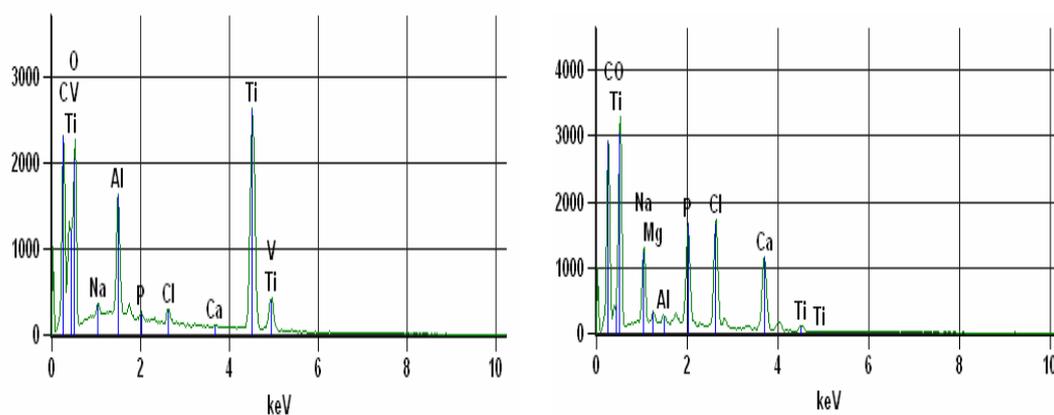
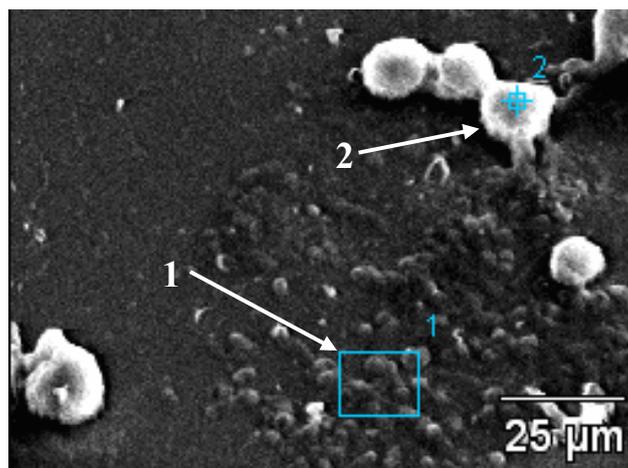


Fig. 58. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 500X



		% Peso						
	Na-K	Mg-K	Al-K	P-K	Cl-K	Ca-K	Ti-K	V-K
Zona 1	0,41	5,63	0,32	1,4	0,31	88,32	3,61
Zona 2	8,95	0,11	0,04	17,93	28,57	39,68	4,72

		Error del % Peso						
	Na-K	Mg-K	Al-K	P-K	Cl-K	Ca-K	Ti-K	V-K
Zona 1	+/-0.05		+/-0.07	+/-0.04	+/-0.06	+/-0.06	+/-0.57	+/-0.29
Zona 2	+/-0.15	+/-0.05	+/-0.05	+/-0.19	+/-0.27	+/-0.40	+/-0.25	

Fig. 59. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 1000X

La relación Ca/P mostrada en la Tabla 14 se obtuvo a partir de la Figura 57, ya que en esa figura se realizó un microanálisis químico general por EDS. Los resultados muestran que el recubrimiento de fosfato de calcio corresponde a un tipo de apatita.

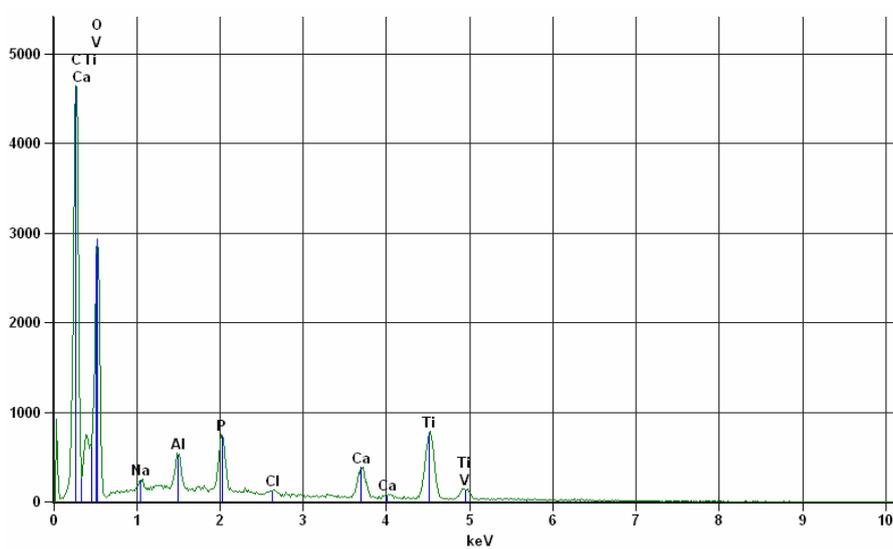
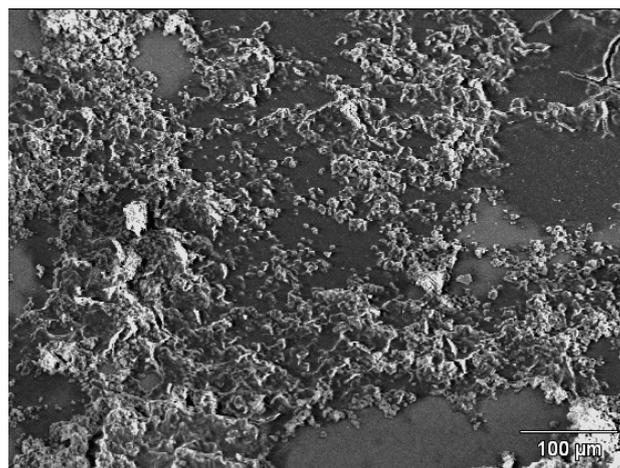
Tabla 14. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 1 luego de ser expuesta durante 120 h en SBF.

	Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Fig. 57	1,84	1,42

El comportamiento pasivo observado en la curva de polarización (Figura 40) debido a la formación de una capa de producto, queda evidenciado a partir de los resultados anteriores, es decir, por la evidente deposición de una capa de hidroxiapatita sobre la superficie.

La Figura 60 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuesta a 240 h en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. En esta figura se puede observar la formación de una capa de producto que cubre casi toda la superficie de la muestra. El microanálisis químico realizado de manera general revela la presencia de altos contenidos de calcio y fósforo, indicando así la formación de fosfato de calcio sobre la superficie.

En la Figura 60 también se observa la presencia de varias zonas sin recubrimiento (zona 1 - Figura 61). Dichas zonas no presentan contenido de fósforo pero si un muy bajo contenido de calcio, en comparación con la capa de productos formada, como se aprecia en la Figura 61. El microanálisis químico por EDS realizado sobre la capa de producto (zona 2) evidencia la presencia de elevados contenidos de calcio y fósforo, señalando así que los productos formados corresponden a fosfato de calcio.



Elemento	% Peso	Error del % Peso
Na K	0,69	+/- 0.09
Al K	3,94	+/- 0.09
P K	9,95	+/- 0.15
Cl K	1,11	+/- 0.10
Ca K	14,19	+/- 0.26
Ti K	66,17	+/- 0.75
V K	3,94	+/- 0.44

Fig. 60. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 200X

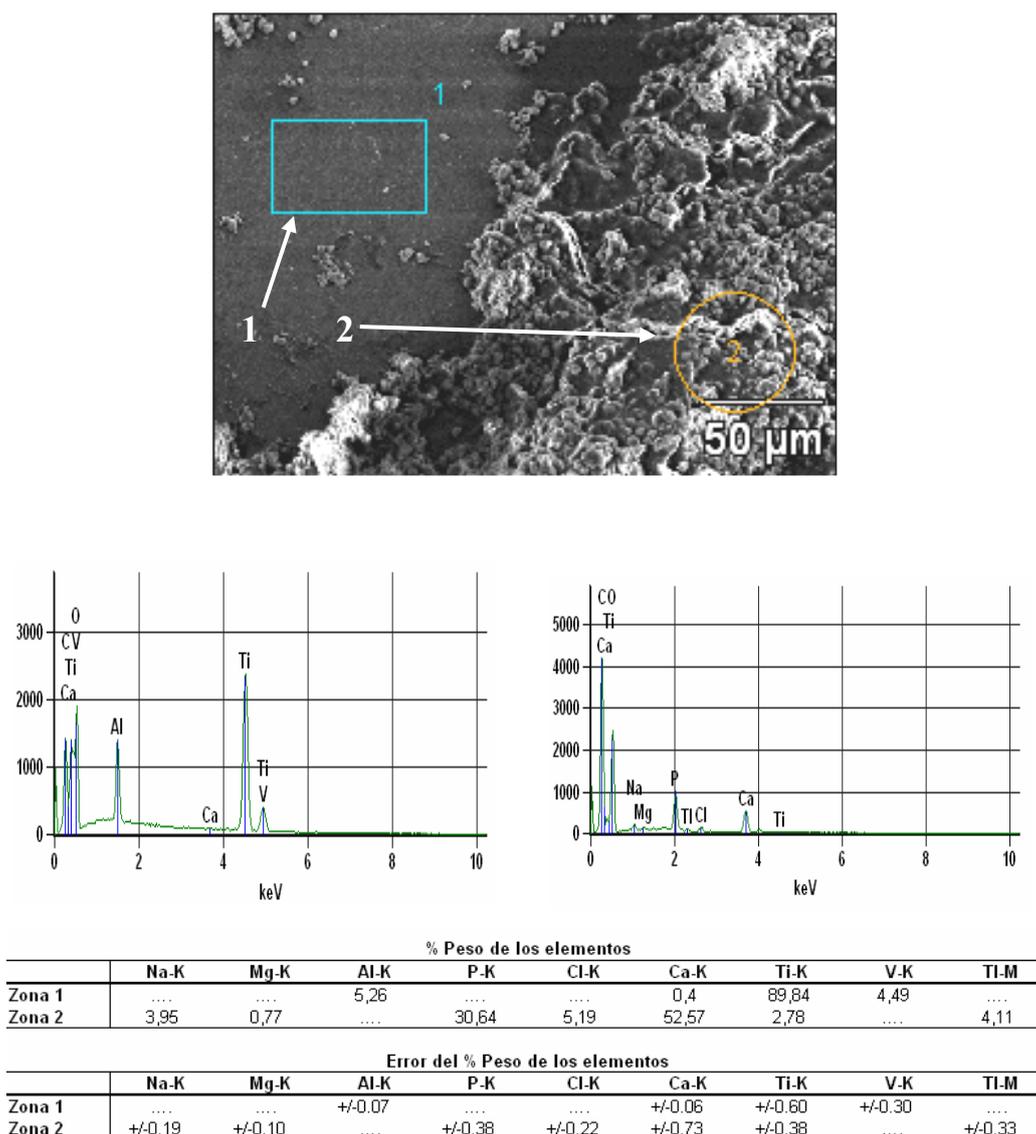


Fig. 61. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 500X

El producto de corrosión formado a partir de 240 h de inmersión en SBF sobre la superficie de la muestra con recubrimiento 1 se encuentra dispuesto en varias morfologías, como se puede apreciar en la Figura 62. Allí se observa que dichas morfologías corresponden a formas globulares y formas amorfas. Al mismo tiempo se puede apreciar la presencia de ciertas cavidades.

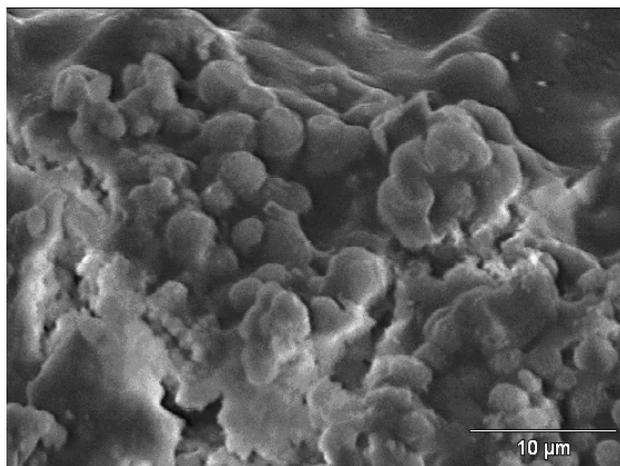


Fig. 62. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 1, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 3000X

El aumento de la velocidad de corrosión observado en la Figura 41 se corrobora con la presencia de las zonas descubiertas, como se evidencia en las Figuras 60 a 62, es decir, las zonas donde no se aprecia la presencia de fosfato de calcio. Al mismo tiempo, se corrobora que el aumento de la zona pasiva y la disminución gradual de la velocidad de corrosión a potenciales mayores de 1000 mV, se debe al aumento de la capa de producto sobre la superficie y a la disminución de las zonas sin recubrimiento.

La Tabla 15 muestra la relación Ca/P obtenida a partir de la Figura 60, ya que en esa figura se realizó un microanálisis químico general por EDS. Los resultados muestran que el recubrimiento de fosfato de calcio corresponde a Hidroxiapatita No Estequiométrica con deficiencia en Calcio.

Tabla 15. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 1 luego de ser expuesta durante 240 h en SBF.

	Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Fig. 60	1,426	1,10

4.5.2. Caracterización de los productos formados sobre el recubrimiento 2

La superficie de las muestras con el recubrimiento 2, expuestas a diferentes condiciones de ensayos electroquímicos, fue analizada mediante la técnica de M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S., de manera de caracterizar la morfología y determinar la composición química elemental de los productos de corrosión formados sobre la superficie.

La Figura 63 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuesta a 0 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. El microanálisis químico realizado en las zonas 1 y 2 revela que no hay presencia de calcio y fósforo, sólo revela la presencia de oxígeno. Este resultado indica que la capa de hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio, depositada mediante el método biomimético, se disolvió completamente durante el ensayo electroquímico, dejando al descubierto la película de óxido de titanio. De esta manera se corrobora que el aumento drástico de la velocidad de corrosión (observado en la Figura 43) se debe a la disolución de los productos.

La Figura 64 corresponde a las fotomicrografías obtenidas por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 2, expuesta a 120 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. En la Figura 64-a se aprecia que los productos formados se encuentran depositados de manera dispersa y en la Figura 64-b se puede observar que la morfología de dichos productos es globular y amorfa, los cuales se encuentran aglomerados formando pequeños grupos. El microanálisis químico por E.D.S. realizado sobre esta muestra, revela que el sustrato (zona 1) no presenta contenido del elemento fósforo, sin embargo presenta un contenido muy bajo de calcio, indicando así que no hay presencia de fosfato de calcio, como se aprecia en la Figura 65. Por otro lado, se observa que los productos (zona 2) están constituidos en su mayoría por fosfato de calcio.

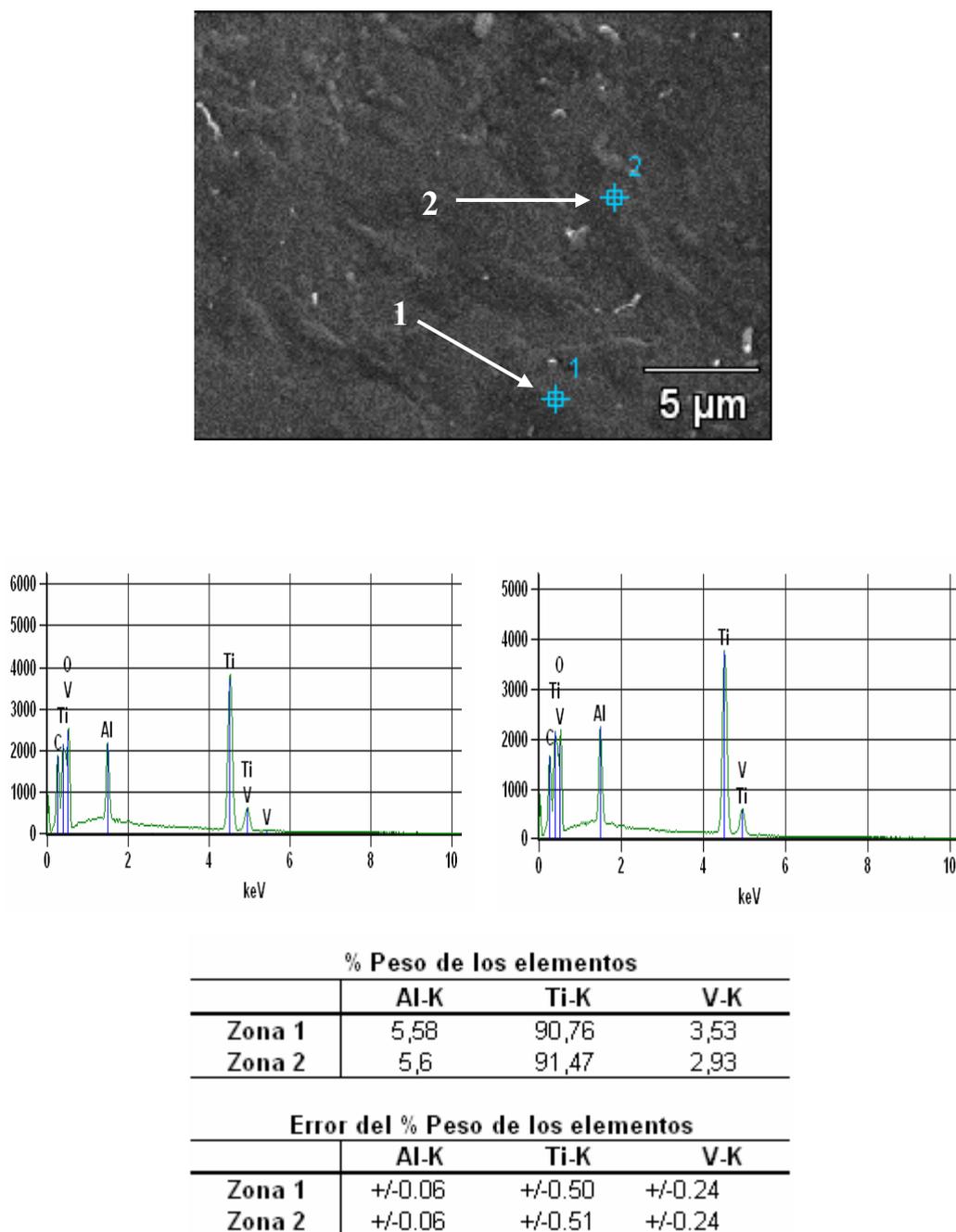
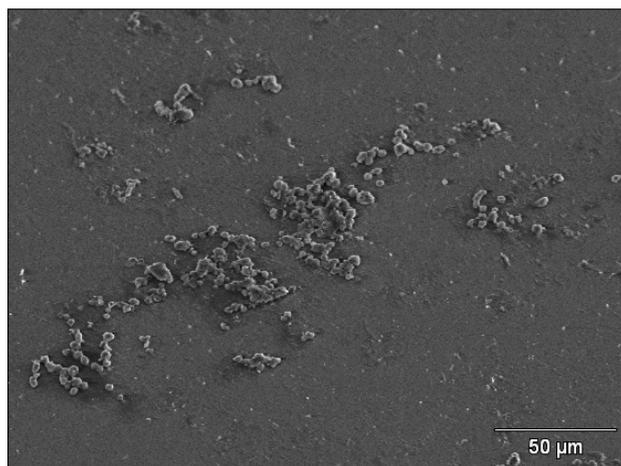
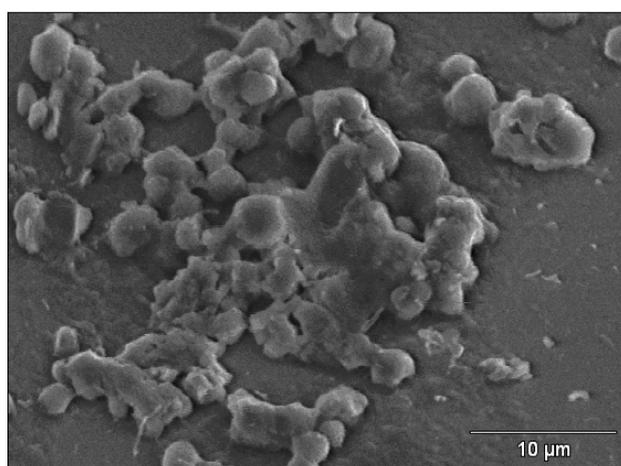


Fig. 63. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. 5000X



(a)



(b)

Fig. 64. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. a) 500X, b) 3000X.

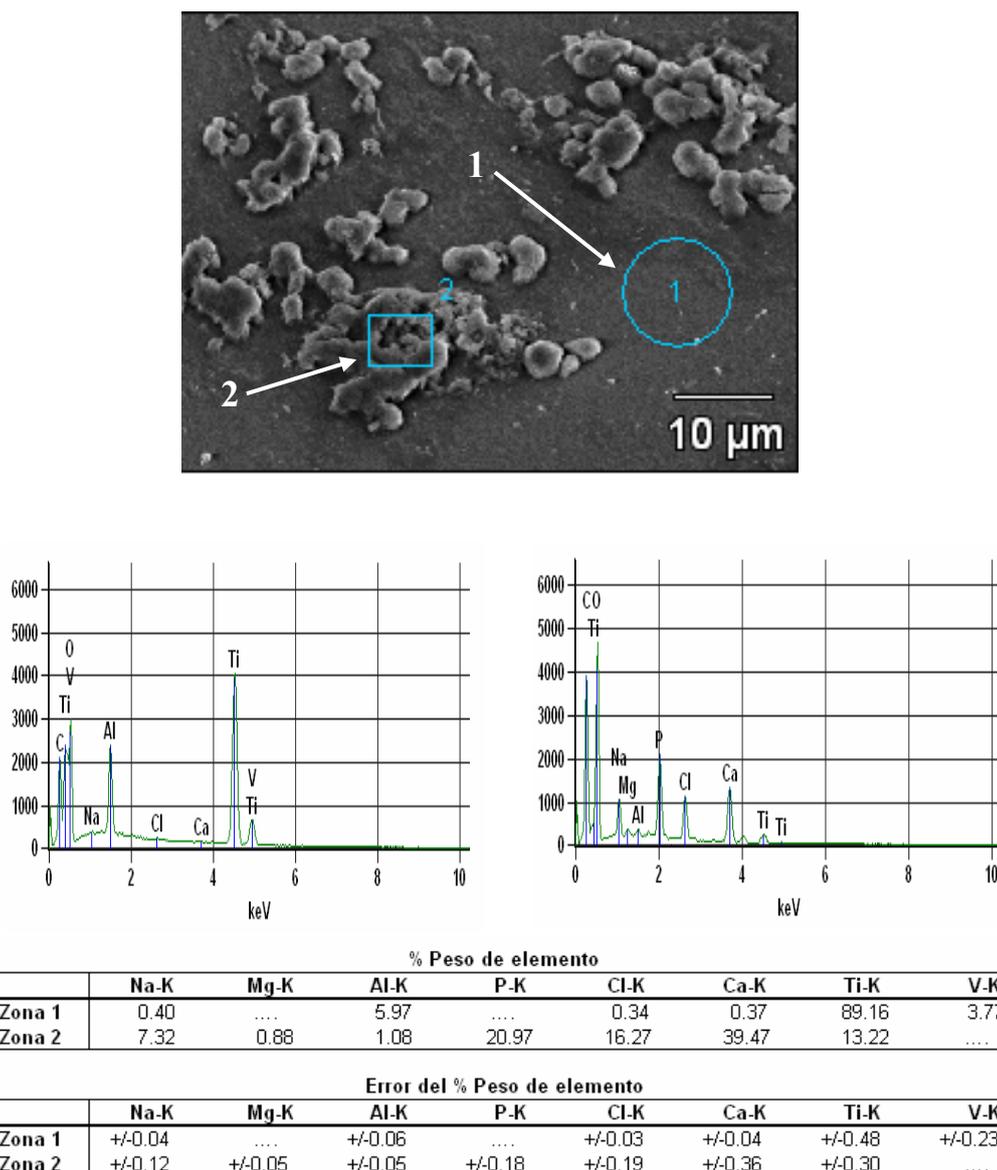


Fig. 65. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 2000X

El comportamiento pasivo observado en la curva de polarización (Figura 44) debido a la formación de una capa de producto, queda evidenciado a partir de los resultados anteriores, es decir, por la evidente deposición de una capa de apatita sobre la superficie.

La Tabla 16 muestra la relación Ca/P obtenida sobre el recubrimiento 2 a partir de 120 h de inmersión en SBF. Los resultados muestran que el recubrimiento de fosfato de calcio corresponde a una capa de apatita.

Tabla 16. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 2 luego de ser expuesta durante 120 h en SBF.

		Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Fig. 65	Zona 1
	Zona 2	1,88	1,45

La Figura 66 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 2, expuesta a 240 h en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. En esta Figura 66-a se puede observar la formación de una capa de producto que cubre casi toda la superficie de la muestra y en la Figura 66-b se aprecia que dicha capa está constituida por dos tipos de depósitos: uno esta comprendido por una capa de poco espesor y muy compacta (zona oscura) y el otro está comprendido por una capa de mayor espesor menos densa y formada por la aglomeración de glóbulos.

La Figura 67 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuesta a 240 h en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. En ésta se aprecia que toda la superficie de la muestra está cubierta de apatita. Al mismo tiempo se puede observar depósitos de apatita con morfología diferente llamados zona 1, zona 2 y zona 3, los cuales están constituidos por fosfato de calcio y según el espesor de la capa pueden ordenarse de la siguiente manera: zona 1 < zona 2 < zona 3.

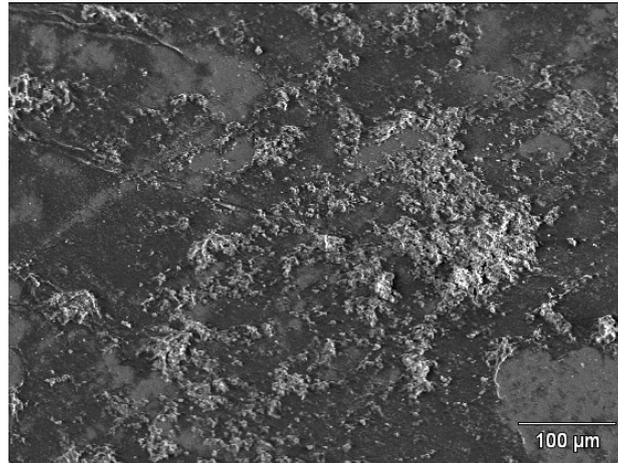
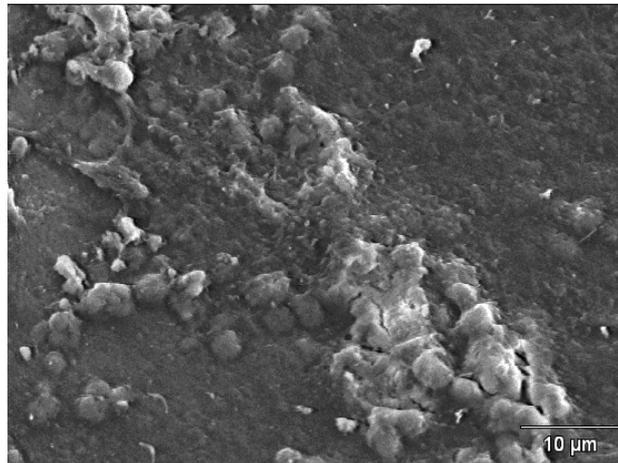
**(a)****(b)**

Fig. 66. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. a) 200X, b) 2000X.

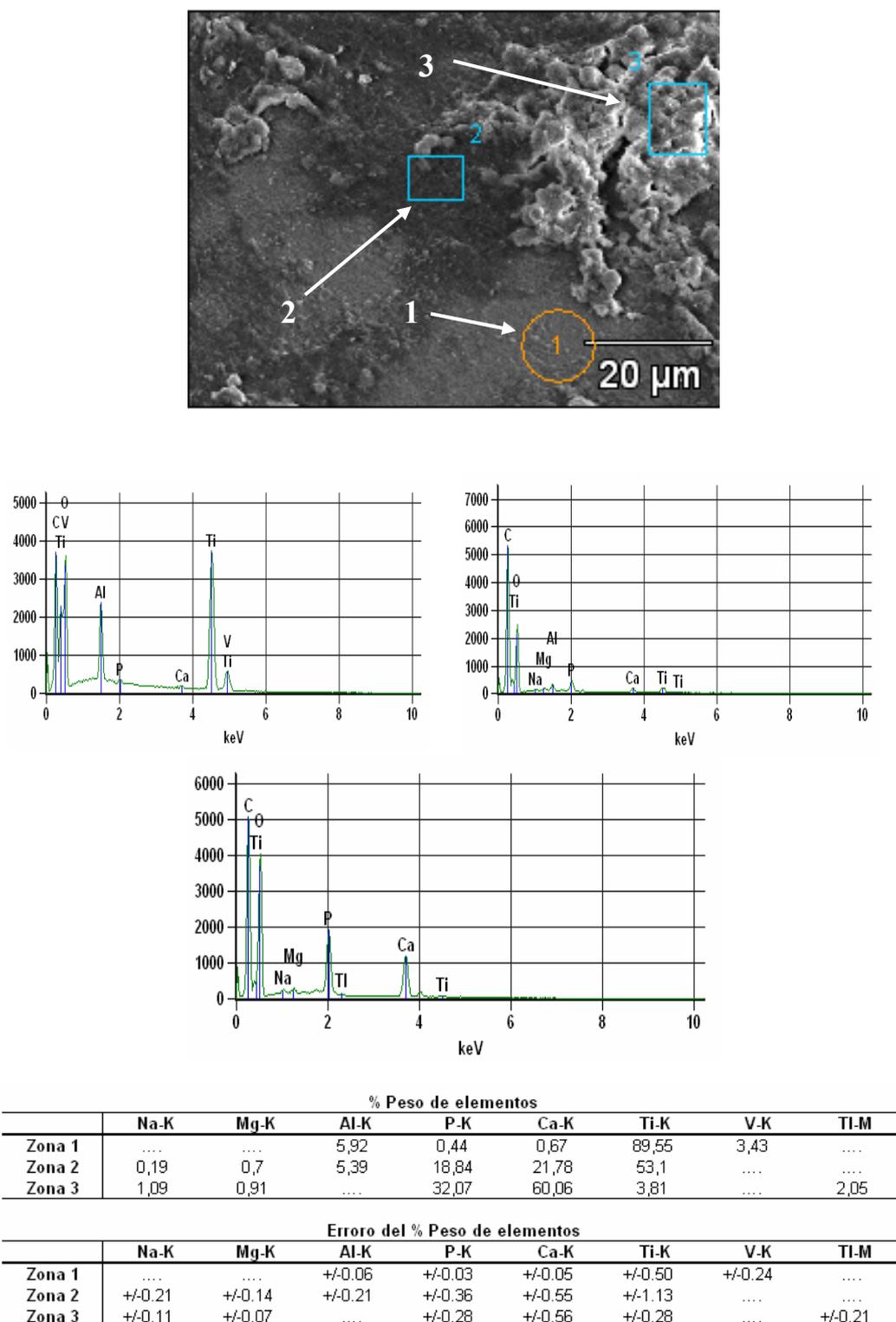


Fig. 67. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 2, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 1500X

En la Tabla 17 se muestra la relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 2 a partir de 240 h de inmersión en SBF. Los resultados muestran que el recubrimiento de fosfato de calcio corresponde a Hidroxiapatita No Estequiométrica con deficiencia en Calcio. Según la relación Ca/P, las capas pueden ser ordenadas de la siguiente manera: zona 2 < zona 1 < zona 3.

Tabla 17. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 2 luego de ser expuesta durante 240 h en SBF.

	Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Zona 1	1,52	1,18
Zona 2	1,16	0,89
Zona 3	1,87	1,45

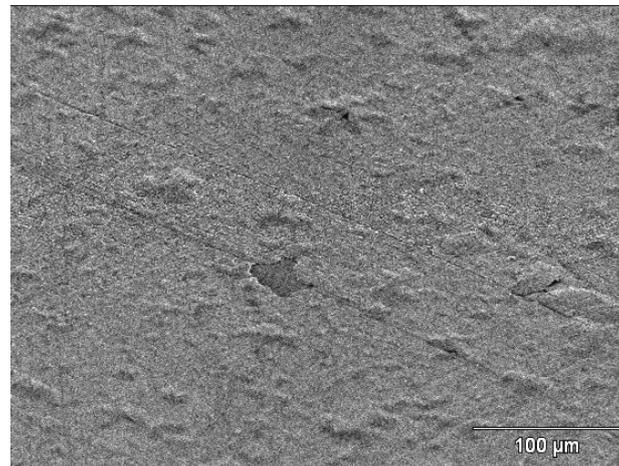
El comportamiento electroquímico observado en la Figura 46 es corroborado por los resultados obtenidos mediante MEB, ya que el aumento de la zona pasiva es generado por el aumento de la capa de productos formados. Sin embargo, el comportamiento similar que presentan las curvas de polarización potenciodinámica es atribuido a que la capa de productos se disuelve a la misma velocidad a potenciales elevados.

4.5.2. Caracterización de los productos formados sobre el recubrimiento 3

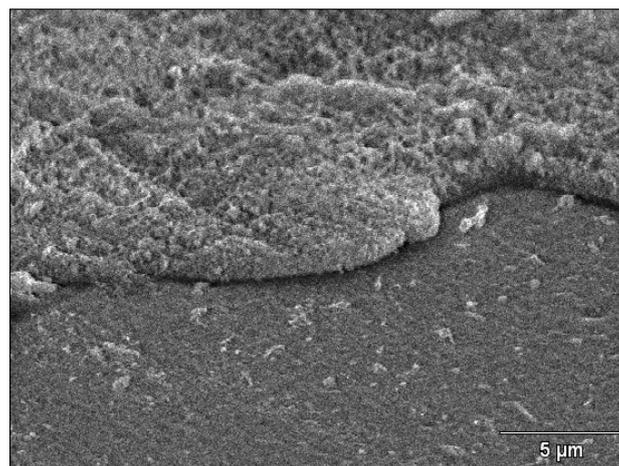
La superficie de las muestras con el recubrimiento 3, expuestas a diferentes condiciones de ensayos electroquímicos, fue analizada mediante la técnica de M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S., de manera de caracterizar la morfología y determinar la composición química elemental de los productos de corrosión formados sobre la superficie.

En la Figura 68 se puede observar que durante el ensayo electroquímico de la muestra con el recubrimiento 3 y expuesta a 0 h en SBF, se produce la disolución de pocas zonas de la capa de apatita. La Figura 68-a muestra la presencia de zonas donde está empezando la disolución de la capa y otras donde ha sido disuelta. En la Figura

68-b se puede observar que el espesor de la capa de apatita, depositada mediante el método biomimético, es de 1,25 μm aproximadamente.



(a)



(b)

Fig. 68. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. a) 300X, b) 5000X

La Figura 69 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuesta a 0 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. Los resultados muestran que en el recubrimiento (zona 1) hay presencia de los elementos sodio, fósforo, cloro y potasio. Esto indica que el elemento calcio tiene mayor capacidad de disolverse en SBF en comparación con el fosfato, siendo este análisis análogo a lo señalado por Narayanan et. al.^[31] El microanálisis químico por E.D.S. sobre la zona 2

muestra la presencia de oxígeno y sodio, indicando que la capa de apatita fue removida en esa zona y sólo queda la película de titanato sódico formado en el tratamiento alcalino.

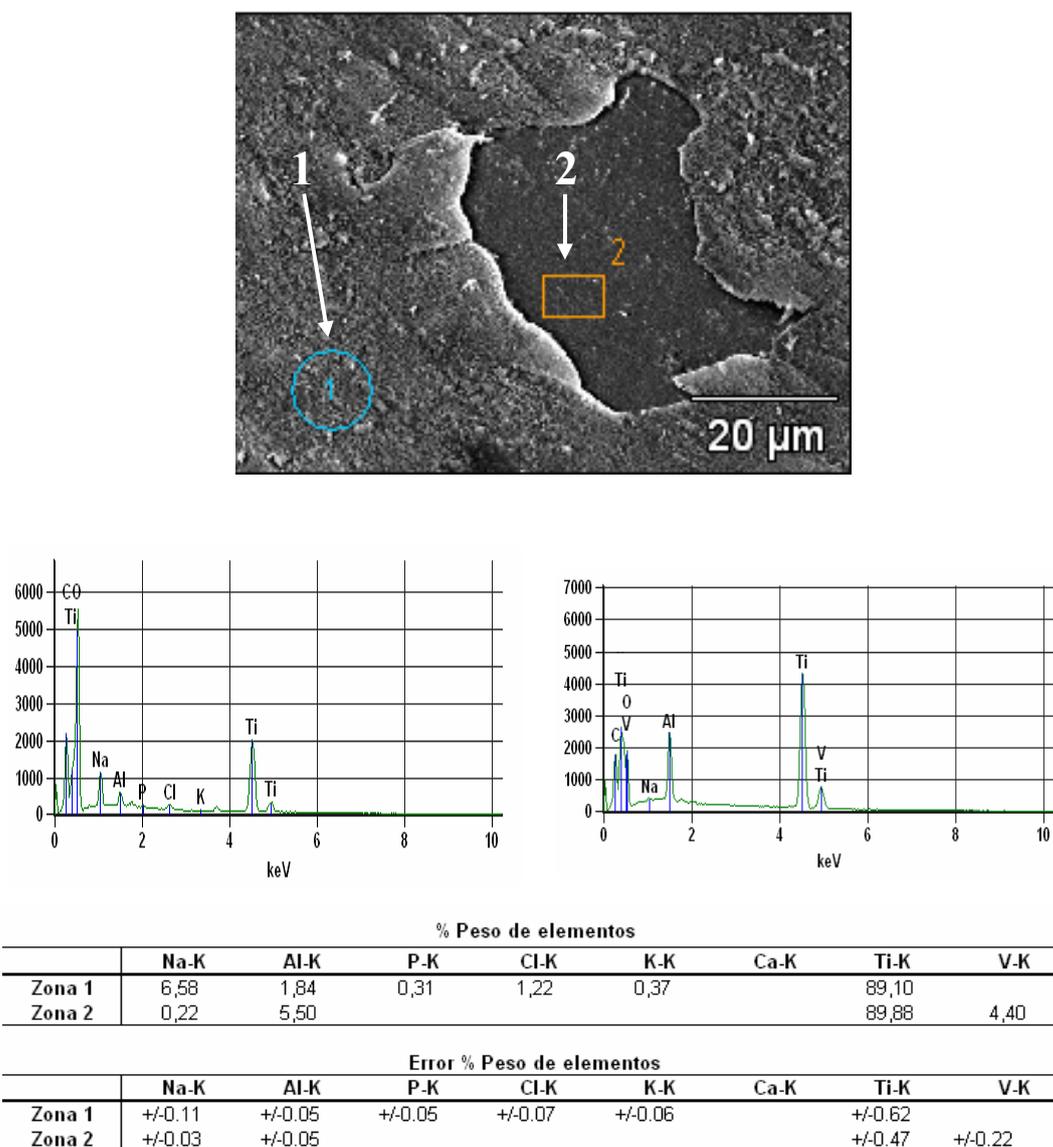
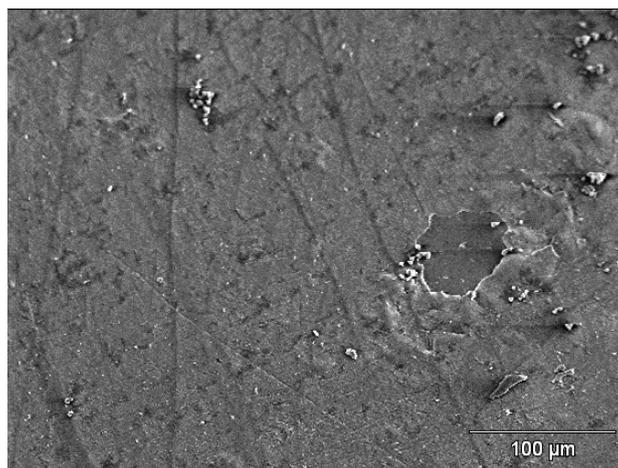
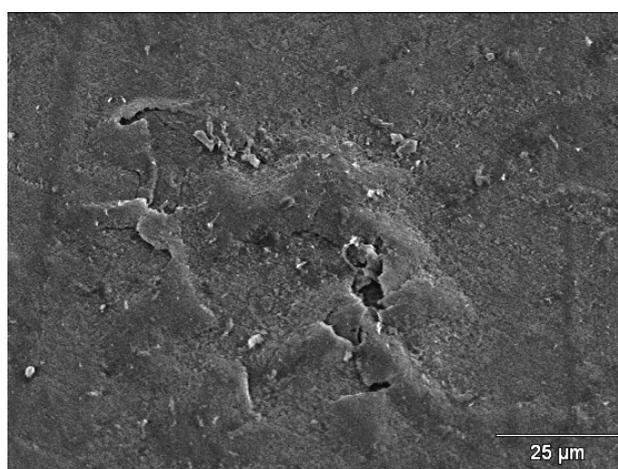


Fig. 69. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 0 h de inmersión en SBF. 1500X

La Figura 70 corresponde a las fotomicrografías obtenidas por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3 expuesta a 120 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. En esta Figura 70-a se puede observar el mecanismo de disolución y reprecipitación de la apatita, y en la Figura 70-b se observa una zona donde se está iniciando la disolución preferencial del recubrimiento de apatita.



(a)



(b)

Fig. 70. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. a) 300X, b) 1000X

La Figura 71 corresponde a la fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuesta a 120 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos.

Los resultados del microanálisis químico por E.D.S., revelan lo siguiente: la zona 1 está constituida por sodio, cloro, potasio, calcio y bajo contenido de fósforo en comparación con este último; la zona 2 está constituida por cloro, sodio, magnesio y fósforo; y la zona 3 sólo tiene la presencia de oxígeno, indicando que únicamente hay óxido de titanio.

A partir de estos resultados se puede observar que la llamada zona 1 presenta bajo contenido de fósforo, mientras que los glóbulos (zona 2) presentan alto contenido del mismo. Esto indica que el fosfato posee cierta tendencia a disolverse y redepositarse en glóbulos, bajo las condiciones del ensayo.

En la Tabla 18 se muestra la relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 3, expuesta a 120 h de inmersión en SBF. Los resultados muestran una elevada relación Ca/P en la zona 1, motivada a la deficiencia de fosfato en esa zona; mientras que la zona 2 muestra una relación Ca/P iguala cero, motivado a que en esa zona no hay presencia de calcio.

Tabla 18. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 3 luego de ser expuesta durante 120 h en SBF.

	Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Zona 1	7,86	6,07
Zona 2	0,00	0,00
Zona 3	0,00	0,00

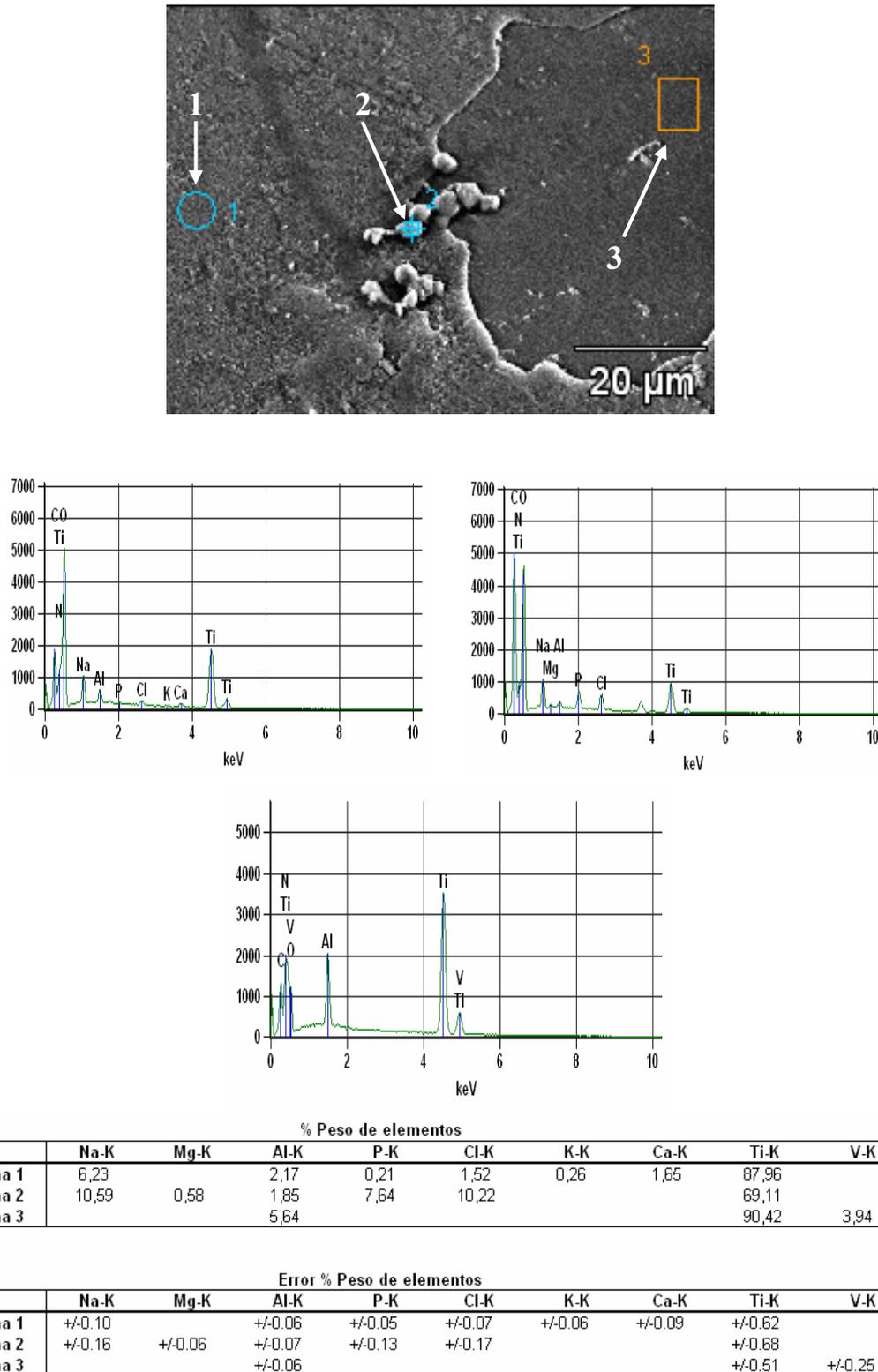
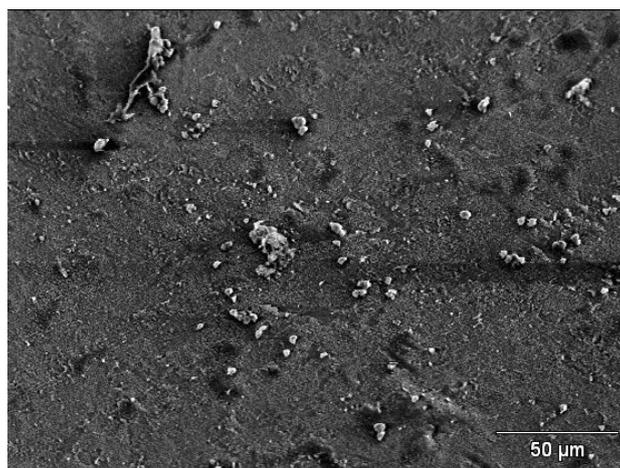
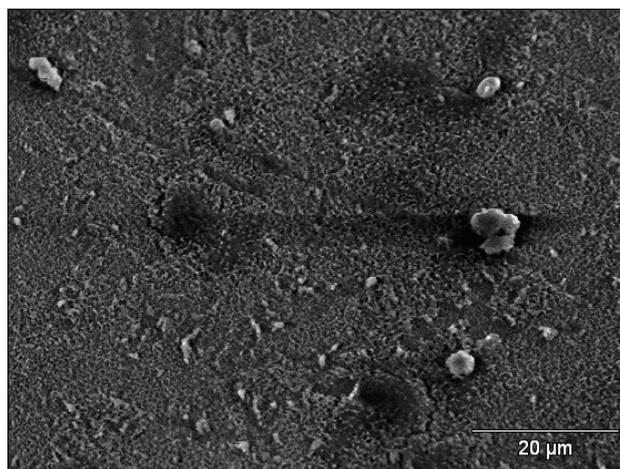


Fig. 71. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 120 h de inmersión en SBF. 1500X

En la Figura 72 se muestran las fotomicrografías obtenidas por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3 expuesta a 120 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos. En esta Figura 72-a y 72-b se puede observar la presencia de zonas donde se ha disuelto el recubrimiento de la apatita y otras donde se ha redepositado. Las nuevas precipitaciones tienen morfología globular y se aglomeran en grupos pequeños.



(a)



(b)

Fig. 72. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. a) 500X, b) 1500X

Los resultados del microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuesta a 240 h de inmersión en SBF y posteriormente sometida a los ensayos electroquímicos, se presentan en la Figura 73.

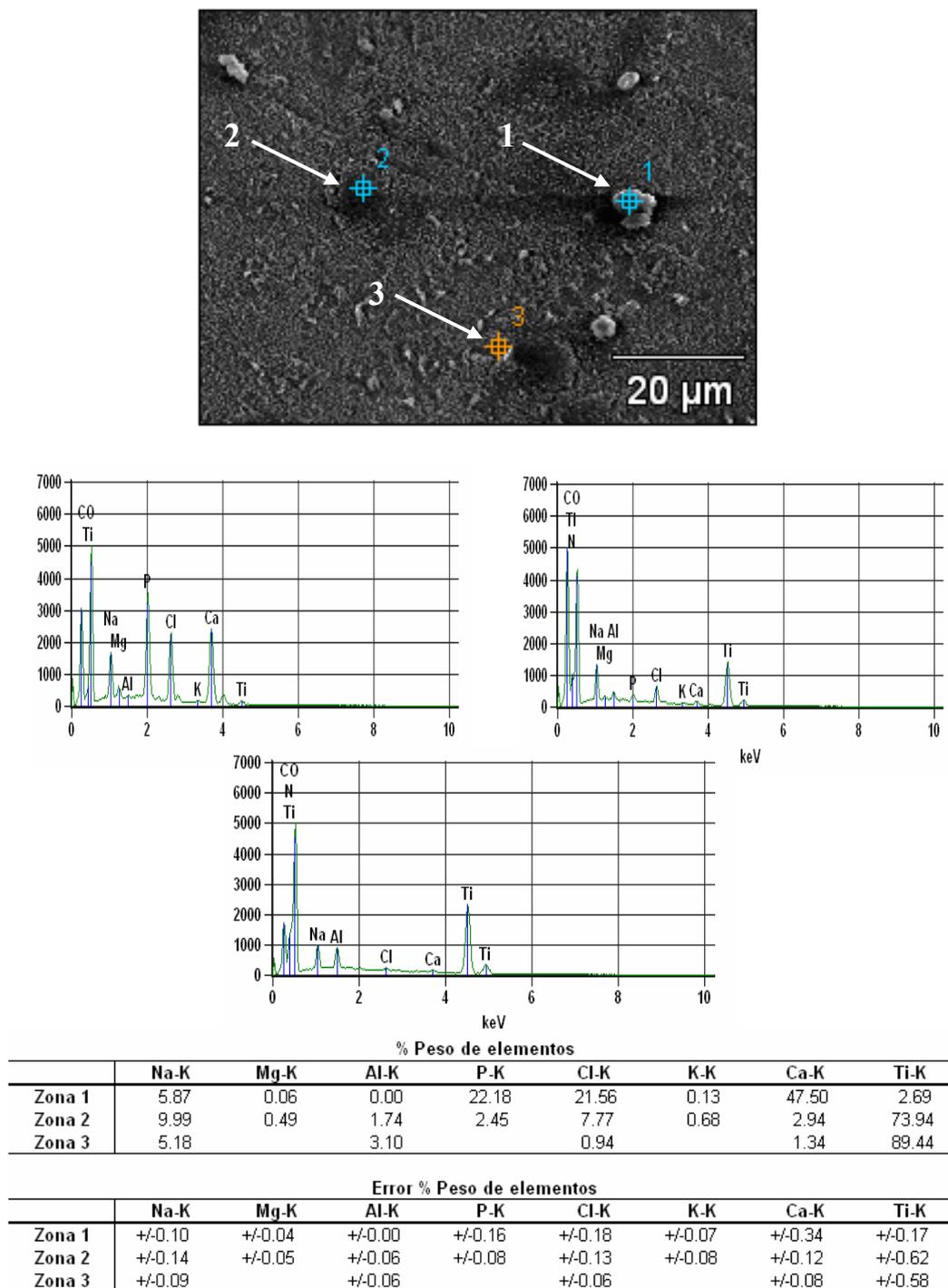


Fig. 73. Fotomicrografía obtenida por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de la muestra con el recubrimiento 3, expuestas a 240 h de inmersión en SBF. 1500X

El microanálisis químico realizado de manera puntual sobre los glóbulos formados (zona 1), muestra la presencia de calcio, fósforo, cloro, magnesio y sodio. Los altos contenidos de calcio y fósforo indican la presencia de fosfato de calcio.

El microanálisis químico realizado de manera puntual sobre las zonas donde se ha presentado disolución de la capa (zona 2), muestra la presencia de los mismos elementos encontrados en los glóbulos, es decir, se encontró calcio, fósforo, cloro, magnesio y sodio. Por lo tanto, estas zonas están constituidas por los mismos productos que en el caso anterior.

El microanálisis químico realizado de manera puntual en las zonas cercanas, donde se aprecia disolución (zona 3), muestran la presencia de calcio, cloro y sodio. Este resultado indica que el fosfato que se encuentra en los alrededores de estas zonas, es consumido o disuelto y posteriormente redepositado en los precipitados.

En la Tabla 19 se muestra la relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 3, expuesta a 120 h de inmersión en SBF. Los resultados revelan que en las aglomeraciones de glóbulos (zona 1) se obtuvo un valor de la relación atómica Ca/P igual a 1,65 y es muy cercano al valor de la hidroxiapatita estequiométrica, la cual es 1,67. Dumelie et. al^[28] obtuvieron la precipitación de apatita cristalina con una relación atómica Ca/P de 1,65. Por lo tanto, se pudiera decir que estas aglomeraciones corresponden a precipitados de Hidroxiapatita Estequiométrica.

La relación atómica Ca/P obtenida para la zona donde se evidencia disolución del recubrimiento de hidroxiapatita (zona 2) es baja, por lo tanto el producto de corrosión formado en esas zonas es un fosfato de calcio que corresponde a un tipo de apatita que pudiera ser hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio.

Tabla 19. Relación Ca/P obtenida en el recubrimiento 3 luego de ser expuesta durante 240 h en SBF.

	Ca/P (en peso)	Ca/P (atómico)
Zona 1	2,14	1,65
Zona 2	1,20	0,93
Zona 3	0,00	0,00

El similar comportamiento electroquímico que presentaron las muestras con el recubrimiento 3, ensayadas a diferentes tiempos de exposición en SBF, mostrado en la Figura 50, queda corroborado con los resultados obtenidos por MEB, ya que las superficies de las mismas presentaron iguales características, es decir, en las tres condiciones se observó la existencia de pocas zonas donde el recubrimiento de apatita fue disuelto y la existencia de pocas zonas donde hubo precipitación de la misma.

La disolución localizada de la capa de apatita para este caso, puede ser explicada a través de la Teoría del Modelo de Defecto Puntual (PDM) propuesta por *Lei Zhang et al.*^[34] En la intercara apatita-SBF se generan vacancias de iones calcio, los cuales difunden a través de la capa de apatita hasta llegar a la intercara sustrato-apatita, donde deber ser aniquiladas por la emisión de cationes a partir de vacancias del sustrato. Si la aniquilación de las vacancias de calcio es insuficiente, se genera el rompimiento localizado de la capa de apatita y por lo tanto el sustrato es atacado por los iones cloro del SBF.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización de los productos formados sobre la superficie de las muestras, se tiene que el recubrimiento 1 es el más bioactivo, debido a que sobre él se formó una capa de apatita de mayor espesor y abarcó casi toda el área superficial para 240 h de inmersión en SBF.

La caracterización superficial de los diferentes recubrimientos mediante M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S., la caracterización del comportamiento electroquímico de estos recubrimientos expuestos en SBF mediante curvas de polarización potenciodinámicas, y la caracterización de los productos formados sobre la superficie de los mismos luego de ser expuestos en SBF mediante M.E.B. con

microanálisis químico por E.D.S., son las técnicas utilizadas para evaluar cuál de los tres recubrimientos presenta la mejor combinación de las propiedades para ser utilizado como implantes médicos.

Cada una de estas técnicas, individualmente, no permiten concluir cuál de los tres recubrimientos sería el más adecuado para aplicaciones biomédicas. Sin embargo, la conjunción de la información recogida por todas ellas, conducen a afirmar que el recubrimiento 1 es la mejor opción para ser utilizado en aplicaciones biomédicas, específicamente en implantes ortopédicos, debido a que puede incrementar su comportamiento pasivo y su capacidad bioactiva con el aumento del tiempo de inmersión en soluciones similares al fluido corporal.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

1. La caracterización de la aleación en estudio mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo, permitió corroborar que la misma corresponde a la aleación designada como Ti6Al4V.
2. La caracterización microestructural mediante DRX, MO y MEB con microanálisis químico por EDS, reveló que la aleación Ti6Al4V presenta una microestructura bifásica $\alpha + \beta$, constituida por granos equiaxiales de fase α (hcp) con fase β intergranular (bcc).
3. En todos los recubrimientos obtenidos sobre la aleación Ti6Al4V se formó una capa de apatita.
4. La capa de titanato sódico cristalina generada por el tratamiento con NaOH para el recubrimiento 3, es más bioactiva que la capa de óxido de titanio generada por la pasivación térmica para el recubrimiento 1, cuando son expuestas en SBFCa a 37 °C por 7 días.
5. Todos los recubrimientos evaluados presentaron una disminución del potencial de corrosión a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SBF, volviéndose menos nobles.
6. Todos los recubrimientos evaluados aumenta su densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), es decir la velocidad de corrosión, con el aumento del tiempo de inmersión en SBF.
7. Para 240 h de inmersión en SBF, se obtuvo que el recubrimiento 1 resultó ser más activo (menos noble) que el recubrimiento 2, seguido del recubrimiento 3.

8. Para 240 h de inmersión en SBF, se obtuvo que el recubrimiento 2 presentó menor velocidad de corrosión que el recubrimiento 1, seguido del recubrimiento 3.
9. Los recubrimientos 1 y 2 presentan un comportamiento electroquímico similar para 0 y 120 horas de inmersión en SBF, debido a que no toda la superficie es cubierta con apatita y gran parte de ese comportamiento es aportado por la película de óxido de titanio formado sobre la superficie durante la pasivación térmica.
10. El aumento del comportamiento pasivo de los recubrimientos 1 y 2, se debe a la formación de apatita sobre superficie de las muestras. Mientras que el aumento de la velocidad de corrosión de los recubrimientos 1 y 2, a potenciales elevados, se debe al rompimiento de la capa de apatita, provocando así la disolución rápida de la misma.
11. El comportamiento electroquímico presentado por el recubrimiento 3, relativamente similar para 0, 120 y 240 h de inmersión en SBF, donde se aprecia un ligero aumento de comportamiento pasivo y un ligero aumento de la corriente relativamente lineal, se debe a la disolución lenta de la capa de apatita.
12. A medida que aumenta el tiempo de inmersión en SBF de todas las muestras recubiertas, aumenta la formación de apatita sobre la superficie de las muestras. Al mismo tiempo aumenta el valor de la relación Ca/P en la apatita formada, acercándose al valor de la hidroxiapatita estequiométrica.
13. El recubrimiento 1 es el más bioactivo luego de 120 y 240 h de inmersión en SBF. Le sigue el recubrimiento 2 y por último el recubrimiento 3.
14. El recubrimiento 1 resultó ser la mejor opción para ser utilizado en aplicaciones biomédicas; debido a que con el aumento del tiempo de inmersión en SBF, este recubrimiento incrementa su comportamiento pasivo, disminuye su velocidad de corrosión a potenciales elevados y desarrolla su capacidad bioactiva.

CAPÍTULO VI

RECOMENDACIONES

1. Analizar la superficie de la aleación Ti6Al4V modificada por el tratamiento alcalino y el tratamiento térmico, mediante la técnica de DRX con montaje de incidencia rasante y así comprobar la formación de la capa de titanato sódico y la capa de rutilo.
2. Utilizar las técnicas de MET y DRX con montaje de incidencia rasante para analizar la superficie de la aleación Ti6Al4V recubierta con apatita, y así comprobar la formación de la hidroxiapatita.
3. Determinar el espesor de las capas de hidroxiapatita, rutilo y titanato sódico mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Transmisión y Espectroscopía de Electrones Auger.
4. Obtener el recubrimiento de hidroxiapatita sobre la aleación Ti6Al4V, mediante el método biomimético, utilizando más de siete (7) días de inmersión en las soluciones SBFCa y PBS.
5. Realizar ensayos de corrosión en soluciones dinámicas similares al fluido corporal simulado.
6. Analizar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, para determinar el comportamiento a la corrosión de los productos formados sobre la superficie por la interacción con la solución SBF.
7. Realizar ensayos de tribología a los recubrimientos formados, para determinar la resistencia al desgaste de los mismos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Avner. “Introducción a la metalurgia física”. McGraw Hill. Segunda Edición. 1988.
- [2] I. Talavera.”Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial”. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. 2007.
- [3] ASM Handbook. “Titanium and Titanium Alloys”. Formerly ninth edition, Metals Handbook. Comittee of Metallography.
- [4] ASM Handbook. “Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys”. Formerly ninth edition, Metals Handbook. Comittee of Heat Treatments.
- [5] U. Kamachi, T. Sridhar, B. Raj. “Corrosion of bio implants”. *Sadhana* Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, pp. 601–637.
- [6] M. H. Fathi, M. Salehi, A. Saatchi, V. Mortazavi, S.B. Moosavi. “In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants”. *Dental Materials* 19 (2003) 188-198.
- [7] S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran. “Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy”. *Electrochemical Acta*, (2006), 1-8.
- [8] R. Narayanan, S. K. Seshadri. “Synthesis and corrosion of functionally gradient TiO₂ and hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V”. *Materials Chemistry and Physics* xxx (2007) xxx-xxx. (Article in press)
- [9] J. Forsgren, F. Svahn, T. Jarmar, H. Engqvist. “Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates”. *Acta Biomater* (2007), doi:10.1016/j.actbio.2007.03.006. (article in press)
- [10] R. L. Perez Teixeira, G. C. Duraes, M. Magalhaes. “Calcium phosphate formation on alkali-treated titanium alloy and stainless steel”. *Materials Research*, Vol. 7, No. 2, 299-303.
- [11] J. H. Chern Lin, M. L. Liu, C. P. Ju, “Structure and properties of hydroxyapatite-bioactive glass composites plasma sprayed on Ti-6Al-4V”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 5 (1984), 279-283.
- [12] H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura. “Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate”. *J. Biomed. Mater. Res.* 38: 121-127, 1997.
- [13] X. Liu, P. K. Chu, C. Ding. “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications”. *Materials Science and Engineering R* 47 (2004) 49–121.

- [14] H. M. Kim, Y. Sasaki, J. Suzuki, S. Fujibayashi, T. Kokubo, T. Matsushita, T. Nakamura. "Mechanical properties of bioactive titanium metal prepared by chemical treatment". *Key Engineering Materials*, Vols. 192-195 (2001), pp. 227-230.
- [15] M. G. Fontana, N. D. Greene. "Corrosion and Engineering". Segunda edición. McGraw-Hill. 1978.
- [16] W. F. Smith. "Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales". Segunda edición. McGraw-Hill. Interamericana de España. 1993.
- [17] J. F. Shackelford. "Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros". Cuarta edición. Prentice Hall, Inc. 1998.
- [18] I. Gurappa. "Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions". *Materials Characterization*, Vol. 49 (2002) 73-79.
- [19] C. García, S. Cére, A. Durán, "Bioactive coatings deposited on titanium alloys". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (2006), 3488-2495.
- [20] A. P. Tomsia, J. S. Moya, F. Guitian. "New Route for hidroxyapatite coatings on Ti-Based human implants". *Scripta Metallurgica et Materialia* (1994), Vol. 31, No. 8, pp. 995-1000.
- [21] S. L. Assis, S. Wolyneec, I. Costa. "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques". *Electrochemica Acta* 51 (2006) 1815-1819.
- [22] H. K. Kim, J. W. Jang. "Surface modification of implant materials and its effect on attachment and proliferation of bone cells". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 15 (2004) 825-830.
- [23] H. J. Rack, J. I. Qazi. "Titanium alloys for biomedical applications". *Materials Science and Engineering C* 26 (2006) 1269-1277.
- [24] ASTM F-1472. "Standard specification for wrought Ti-6Al-4V alloy for surgical implant applications". Annual book ASTM standards.
- [25] M. Peters, G. Lutjering, G. Ziegler. "Control of microstructure of ($\alpha + \beta$)-Titanium alloys. Eingegangen am 12. July 1982.
- [26] P. G. Wahlbeck, P. W. Gilles. "Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen". *J. Am. Cer. Soc.* 49 (1966) 180.
- [27] Apatita. [Documento en línea]. Disponible en: <http://es.wikipedia.org/wiki/Apatita> . [Consulta: 07 de noviembre de 2007].

- [28] N. Dumelie, H. Benhayoune, D. Richard, D. Laurent-Maquin, G. Balossier. "In vitro precipitation of electrodeposited calcium-deficient hydroxiapatita coating on Ti6Al4V substrate". *Materials Characterization* xx (2007) xxx-xxx. (Article in press)
- [29] J. C. Escobedo, M. A. López, D. A. Cortés, A. Medina, J. M. Almanza. "Apatite Formation on Cobalt and Titanium Alloys by a Biomimetic Process". *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 7[2] (2005) 141-148.
- [30] S. Berlin, Heidelberg. "Synthetic and natural chlorine-bearing apatite". *Contributions to mineralogy and petrology*. Volume 38, number 4/february 1973, pag. 329-338.
- [31] R. Narayanan, S. K. Seshadri. "Anodic oxide coating on Ti-6Al-4V produced from electrolyte containing Ca and P – Corrosion aspect". *Journal Applied Electrochemistry* (2006) 36:475-479.
- [32] Monteiro MM, Rocha NCC, Rossi AM, Soares GA. "Dissolution propeties of calcium phosphate granules wiyh different compositions in simulated body fluid". *J Biomed Mater Res* 2003; 65:299-305.
- [34] L. Zhang, D. D. Macdonald, E. Sikora, J. Sikora. *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 898