

CORROSIVIDAD DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V SOMETIDA A DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

SONIA CAMERO¹, FRANLIS OLIMPIO¹, DUBRAVKA ROMERO¹, MARIBEL SUÁREZ²

¹ Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Departamento de Metalurgia Física. Caracas. Venezuela. e-mail: soniacamero@gmail.com

² Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Departamento de Metalurgia Química. Caracas. Venezuela

Recibido: febrero 2013

Recibido en forma final revisado: junio 2013

RESUMEN

Se evaluó el comportamiento a la corrosión de una aleación Ti6Al4V con tratamiento superficial mecánico (desbaste y pulido) y químico (HNO₃, NaOH y H₂O₂/H₂SO₄) en una solución de fluido corporal simulado (SFCS), utilizando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (EDS) y ensayos electroquímicos. Las muestras tratadas, se sometieron a un ensayo de corrosión estático durante 0, 180 y 360 h, en una SFCS con un pH ≈ 7,4 y T ≈ 37 ± 1°C, de manera de simular las condiciones de los implantes en el cuerpo humano. Luego, estas muestras fueron ensayadas electroquímicamente mediante polarización potenciodinámica y finalmente se evaluó por MEB y EDS la capa de productos formada y las superficies luego de ser removidos dichos productos. Las muestras tratadas con NaOH y H₂O₂/H₂SO₄ presentaron un recubrimiento poroso y uniforme, mientras que las otras muestras tratadas presentaron una capa de óxidos de titanio. En general todas las muestras de la aleación Ti6Al4V con tratamientos superficiales y expuestas a la SFCS por distintos tiempos, presentaron por encima de 400 mV, una pseudo-pasivación, lo cual permite confirmar sus ventajas en aplicaciones biomédicas. La caracterización de la capa de productos permitió verificar la presencia de calcio en la superficie de las muestras pulidas, tratadas con NaOH y H₂O₂/H₂SO₄, sugiriendo la formación de apatita sobre la superficie. Las muestras con desbaste a 0 h de inmersión en SFCS, presentaron daño superficial revelado por una disolución preferencial de la fase α.

Palabras clave: Aleación Ti6Al4V, Tratamiento superficial, Corrosión, Fluido corporal simulado, Biomaterial.

A CORROSIVENESS Ti6Al4V ALLOY SUBJECTED TO DIFFERENT SURFACE TREATMENTS

ABSTRACT

In this study the corrosion behavior in a Ti6Al4V alloy with mechanical surface treatment (grinding and polishing) and chemical (HNO₃, NaOH and H₂O₂/H₂SO₄) was evaluated in a simulated body fluid solution (SBFS) using Scanning Electron Microscopy techniques (SEM), Energy Dispersive X Ray Spectrometer (EDS) and electrochemical tests. The treated samples were subjected to a static corrosion test for 0, 180 and 360 h in SFCS with pH ≈ 7.4 and T ≈ 37 ± 1 °C, so as to simulate the conditions of implantation in the human body. These samples were then tested by electrochemical potentiodynamic polarization. The formed product layers as well as the surfaces were evaluated by SEM and EDS after removing such products. The samples treated with NaOH and H₂O₂/H₂SO₄ had porous and uniform coating, while the other treated samples showed a titanium oxide layer. In general, all samples of Ti6Al4V alloy with surface treatment and exposed to SBFS for different times showed, above 400 mV, a pseudo-passivation allowing confirming its advantages in biomedical applications. The characterization of the product layer confirmed the presence of calcium on the surface of the polished samples, treated with NaOH and H₂O₂/H₂SO₄, suggesting the formation of apatite on the surface. The samples with roughing treatment to 0 h of immersion SFCS presented surface damage revealed by preferential dissolution of α phase

Keywords: Alloy Ti6Al4V, Surface treatment, Corrosion, Simulated body fluid (SBFS), Biomaterial.

INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones, principalmente la aleación Ti6Al4V, son ampliamente utilizados como materiales de implantes en aplicaciones biomédicas y dentales, asociado con una combinación de propiedades que presentan, tales como: resistencia a la corrosión, biocompatibilidad, resistencia mecánica, baja densidad y capacidad de integración con los tejidos y huesos del cuerpo humano. Su aplicación como biomaterial se debe a la formación de una película pasiva en su superficie, constituida principalmente por óxido de titanio natural amorfo (TiO_2), induciendo a un proceso de oseointegración al originar el contacto entre el implante metálico y el tejido vivo (Tamilselvi *et al.* 2006). Sin embargo, la corrosión y la disolución de las capas superficiales del material pueden generar iones metálicos en el cuerpo humano, causando efectos adversos por reacción biológica de los mismos y pudiendo comprometer su comportamiento. De esta manera la película de óxido juega un papel importante al inhibir la liberación de estos iones, por lo que se han realizado numerosos estudios con el propósito de incrementar el espesor de la película de óxido en la aleación de Ti6Al4V y así disminuir la disolución de la película pasiva de la misma (Gurappa, 2002; Shukla *et al.* 2005; Narayanan & Seshadri, 2007).

Por otra parte, para mejorar el proceso de adherencia entre el hueso y el implante, materiales bioactivos, como la Hidroxiapatita (HA), pueden estimular el crecimiento del hueso en la superficie del implante. Este fosfato de calcio es una cerámica mineral constituyente del hueso, por lo que el organismo lo reconoce como propio y el hueso puede crecer en contacto con la misma, evitando la formación de una capsula fibrosa o encapsulamiento.

Se han desarrollado una gran variedad de métodos mecánicos, químicos y físicos para lograr la deposición de una capa de HA sobre el sustrato de estas aleaciones, tales como: rociado con plasma, depósitos sol-gel, precipitación química, deposición electroquímica, métodos biomiméticos, modificaciones superficiales, entre otros. En este sentido, destacan los recubrimientos biomiméticos, los cuales se presentan como métodos alternativos para producir capas de Ca-P, por inmersión del implante metálico por un tiempo suficiente en soluciones con iones de calcio y fosfato, a temperatura y pH controlado, que simulen el fluido corporal (Ciobanu *et al.* 2008; Briceño *et al.* 2012).

Previo a la inmersión en la solución de fluido corporal simulado (SFCS), la superficie del sustrato puede ser modificada por métodos mecánicos y/o químicos con la finalidad de mejorar su bioactividad y así inducir a la

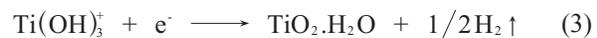
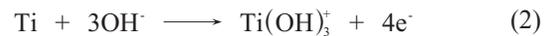
formación natural de la capa de fosfato de calcio (Chern *et al.* 1984; Kamachi *et al.* 2003; Pérez *et al.* 2004).

Dentro de los métodos mecánicos, se encuentran: maquinado, desbaste, pulido y chorro de arena, los cuales implican un tratamiento físico o remoción de material de la superficie, y permiten obtener una topografía y rugosidad superficial específica, eliminar la contaminación de la superficie y/o mejorar la adherencia en los pasos de unión subsiguientes. Los métodos químicos, incluyen tratamientos con soluciones (ácido, alcalino y peróxido), tratamiento electroquímico (oxidación anódica), sol-gel, modificación bioquímica y deposición química en fase vapor (CVD). El tratamiento superficial con ácidos (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 y HF) es usualmente utilizado para remover óxidos y contaminantes y así obtener una superficie final limpia, uniforme y cuando son fuertes permiten lograr rugosidad en implantes de titanio (Le Guéhennec *et al.* 2007).

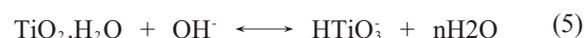
El tratamiento superficial alcalino (NaOH ó KOH) es aplicado para mejorar la bioactividad, biocompatibilidad y la óseo-inducción, al obtener una deposición uniforme de capas de HA cristalina en sustratos de titanio (Liu *et al.* 2004, Jonásova *et al.* 2004, Ciobanu *et al.* 2008, Faure *et al.* 2009). Investigaciones han revelado que con este tratamiento se forma una capa delgada de hidrogel de titanato (HTiO_3^-) en el sustrato de titanio. Generalmente, la superficie del sustrato metálico es cubierta con una capa pasiva delgada de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espesor, formada por el contacto con el aire y durante el tratamiento alcalino, la capa de TiO_2 se disuelve parcialmente debido al ataque por los grupos hidroxilos (Liu *et al.* 2004):



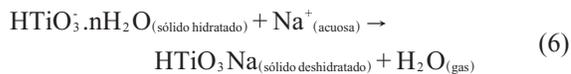
Esta reacción procede simultáneamente con la hidratación del titanio:



Además, el ataque del anión hidróxido sobre el TiO_2 hidratado, produce cargas negativas hidratadas sobre la superficie del sustrato, tal como se muestra en la ecuación (5):



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 $600\text{ }^\circ\text{C}$, la capa es deshidratada y queda formada la capa hidrogel de titanato alcalino (HTiO_3Na), la cual es altamente bioactiva:



Esta nueva capa formada sobre la superficie induce a la nucleación del fosfato de calcio. Cuando las muestras tratadas se sumergen en SFCS absorben iones Ca^{+2} y Mg^{+2} , los cuales aceleran 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 (Pérez, 2004). Sin embargo, durante el tratamiento térmico a $800\text{ }^\circ\text{C}$ dicha capa es densificada formando una más estable de titanato alcalino cristalina ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_{11}$), la cual presenta menos bioactividad porque es más difícil el intercambio de iones.

Por otra parte, el tratamiento superficial con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ofrece un método por disolución química y oxidación de la superficie de titanio que resulta favorable como pretratamiento para la precipitación de apatita. La superficie del titanio reacciona con H_2O_2 produciendo un gel de titania (Perox-Ti), mejorando la bioactividad de los implantes de titanio, ya que éste puede inducir a la formación de apatita cuando es inmersa en una SFCS. Un tiempo corto en el tratamiento químico produce una capa de gel delgada, con alta porosidad y de tamaño submicrométrico. El espesor de la capa de gel de titania depende casi linealmente de la duración del tratamiento químico (Gurappa, 2002). Por su parte, Pan *et al.* (1998) sugieren que el óxido tiene una estructura de dos capas, una capa interna densa y delgada ($<5\text{nm}$) y otra capa externa porosa.

Liu *et al.* (2004) han señalado que el gel de titania procesado entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$ posee estructura tetragonal de anatasa y exhibe excelente bioactividad, mientras que a temperaturas mayores aumenta el contenido de rutilo (tetragonal) en el gel, degradando su bioactividad.

Con el presente trabajo se persigue evaluar el comportamiento a la corrosión de una aleación Ti6Al4V con modificaciones superficiales obtenidas con tratamiento mecánico (desbaste y pulido) y químico (HNO_3 , NaOH y $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$), luego de ser expuestas a un ensayo de corrosión estático durante 0, 180 y 360 h, en una SFCS, con un $\text{pH} \approx 7,4$ y $T \approx 37 \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, de manera de simular las condiciones de los implantes

en el cuerpo humano. Para tal fin se realizó primeramente, una caracterización microestructural a través de las técnicas de MEB y EDS para cada condición de tratamiento superficial, de manera de revelar la morfología y naturaleza química de los recubrimientos formados en la superficie de la aleación. Luego, se evaluó la susceptibilidad a la corrosión de las muestras de aleación comercial Ti6Al4V, tratadas superficialmente y sumergidas en una SFCS a diferentes tiempos, mediante ensayos electroquímicos (resistencia a la polarización y polarización potenciodinámica), determinando la densidad de corriente de corrosión y las zonas activas/pasivas del material para las diferentes condiciones de ensayo. Finalmente se evaluó por MEB-EDS la capa de productos formada, y las superficies luego de ser removidos dichos productos, con el fin de determinar el daño producido.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Material

Las muestras de la aleación de Ti6Al4V fueron elaboradas a partir de una barra cilíndrica (laminada en caliente, recocida a $700\text{ }^\circ\text{C}$ y enfriada al aire) de diámetro 13,1 mm y a la cual se le realizaron cortes transversales, obteniéndose discos de 4 mm de espesor (cortadora con disco de diamante marca Buehler).

Análisis Químico

Se realizó el análisis químico por la técnica de Espectrometría de Masa con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP—OES, en un equipo marca Perkin-Elmer, modelo Óptima 3000), de la aleación para determinar el contenido de los elementos mayoritarios, Ti, Al y V, y corroborar si la aleación se encuentra dentro de los parámetros establecidos en la norma ASTM F-1472-02A (2005).

Caracterización química y morfológica

La caracterización química y morfológica de la aleación de Ti6Al4V en condición de entrega (sin tratamiento superficial), se realizó utilizando un MEB (marca Hitachi, modelo S-2400, 20 kV) acoplado a un analizador de EDS, para obtener la composición química elemental de la aleación. Las muestras fueron preparadas metalográficamente siguiendo la técnica convencional de desbaste (papel abrasivo de carburo de silicio (Nº: 240, 320, 400, 600, 1200, 1500 y 2000), pulido (alúmina de 1, 0,3 y 0,05 μm , utilizando paños de fibra sintética) y ataque químico con el reactivo Kroll's (1ml de HF + 3ml de HNO_3 en 996 ml de agua destilada) durante 1 min.

Tratamientos superficiales

Las superficies de las muestras de la aleación fueron modificadas mediante tratamientos mecánicos y químicos, los cuales consistieron en:

Tratamientos Mecánicos:

- Desbaste: utilizando papel abrasivo de carburo de silicio (No: 240, 320, 400 y 600).
- Pulido: con el fin de obtener una superficie especular, las muestras desbastadas con papel No 600, se continuaron desbastando con papel No. 1200, 1500 y 2000, luego se pulieron utilizando alúmina (1, 0,3 y 0,05 μm).

Tratamientos Químicos:

Las muestras tratadas químicamente fueron sumergidas en 400 ml de solución según la condición o medio químico utilizado, manteniendo la temperatura constante mediante una plancha de calentamiento. Los medios químicos empleados fueron:

- Medio Ácido: solución de HNO_3 65 % / H_2O con una relación 1:1, a una T de $25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ por un período de 600 min.
- Medio Alcalino: solución de NaOH 10 M, a una T de $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 24 h.
- Peróxido de Hidrógeno: solución de H_2O_2 30 % / H_2SO_4 C con una relación 1:1, por un tiempo de 24 h y una T de $60\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterización de las muestras tratadas superficialmente

Muestras de la aleación Ti6Al4V provenientes de los tratamientos mecánicos y químicos, fueron caracterizadas a través de las técnicas de MEB y EDS.

Ensayo de corrosión

La solución de trabajo utilizada para los ensayos de corrosión consistió de una SFCS, cuya composición química se resume en la tabla 1. El pH se estableció en un intervalo de 7,2-7,4 para lo cual se adicionó HCl 1M, simulando de esta manera el pH de plasma sanguíneo.

Tabla 1. Composición química del fluido corporal simulado (SFCS)

Compuesto	g/L
NaCl	8,000
NaHCO_3	0,350
KCl	0,224
K_2HPO_4	0,174
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,305
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,372
Na_2SO_4	0,071
$\text{NH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (Buffer TRIS)	6,057
HCl [1M]	Se usan cantidades acordes para ajustar el pH.

Los ensayos de corrosión consistieron en someter a las probetas a condiciones de inmersión estática en una SFCS (60 mL), a una temperatura constante de $37\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} \approx 7,25$, durante 0, 180 y 360 h, dentro de una estufa (marca BLUE M, modelo 27), cambiando la solución de trabajo cada 2 días. Luego de los diferentes períodos de exposición, se evaluaron cada una de las probetas por las técnicas electroquímicas (Resistencia a la polarización (Rp) y Polarización Potenciodinámica (Pp)), mediante un potencióstato/galvanostato marca EG&G, modelo 273 A, una celda convencional de tres electrodos: electro de referencia (Er), calomelano saturado (ECS) y contraelectrodos de grafito de alta pureza. Se utilizaron como electrodos de trabajo discos de la aleación Ti6Al4V tratada superficialmente (diámetro $\approx 13,1\text{ mm}$ y espesor $\approx 4\text{ mm}$), cada uno de los cuales fue colocado en un portamuestra de teflón, exponiéndose una área de $0,302\text{ cm}^2$. La velocidad de barrido utilizada fue de $\pm -20\text{ mv}$ con respecto al potencial de corrosión a circuito abierto (E_{CA}). Todas las condiciones fueron bajo aireación natural (recipiente abierto al ambiente) a una temperatura de $37\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Estos ensayos se realizaron por triplicado para cada una de las condiciones y al finalizar las muestras fueron lavadas con agua destilada, etanol y secadas al aire. Las muestras de la aleación Ti6Al4V fueron ensayadas mediante resistencia a la polarización luego de ser expuestas a la SFCS durante 0, 180 y 360 h. Las muestras con tiempo de exposición 0 h, se introdujeron directamente en la celda de trabajo y se midió el E_{CA} durante 1 h, antes de realizar los ensayos electroquímicos. Las muestras con tiempos de exposición de 180 y 360 h, se introdujeron en la celda electroquímica con solución fresca, esperando 1 h para estabilizar el E_{CA} . Los ensayos de resistencia a la polarización (Rp) se efectuaron siguiendo la norma ASTM G59-(1997), a un potencial de barrido desde de $\pm -20\text{ mv}$ vs E_{CA} .

Luego las muestras ensayadas a las diferentes condiciones de inmersión en SFCS se sometieron a ensayos de polarización potenciodinámica (potencial inicial: $E = -250$ mv con respecto al E_{CA} , potencial final $E = 1600$ mv con respecto al ECS y velocidad de barrido de potencial de $0,167$ mv/s).

Caracterización de los productos de corrosión

Las muestras sometidas a ensayos de corrosión se caracterizaron mediante MEB-EDS, de manera de obtener la morfología y análisis químico elemental de los productos formados.

Caracterización de muestras decapadas

Las muestras ensayadas por corrosión y previamente decapadas mediante el reactivo Kroll's por un tiempo de 1 a 2 min, para remover los productos formados, fueron caracterizadas mediante MEB-EDS, de manera de evaluar el daño ocasionado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del material en estado inicial

En la Tabla 2 se presenta el análisis químico de la aleación Ti6Al4V obtenido por la técnica ICP-OES donde se puede observar que los contenidos (% en peso) de Al, Ti y V, están dentro del intervalo de los valores establecidos para la aleación designada como Ti6Al4V (Norma ASTM B348, 1995).

Tabla 2. Análisis químico elemental de la aleación Ti6Al4V obtenido por la técnica ICP-OES

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

En la Figura 1 se presenta una micrografía por MEB con su respectivo microanálisis químicos por EDS de la aleación Ti6Al4V sin tratamiento superficial, a partir del cual se puede deducir que esta aleación corresponde efectivamente a una aleación de titanio tipo $\alpha+\beta$, constituida por una microestructura de granos equiaxiales de fase α (rica en Al) con fase β intergranular (rica en V).

Caracterización de las muestras tratadas superficialmente

En la Figura 2(a-e), se presentan los resultados obtenidos con MEB-EDS de las muestras con los diferentes tratamientos superficiales aplicados a la aleación bajo estudio. La

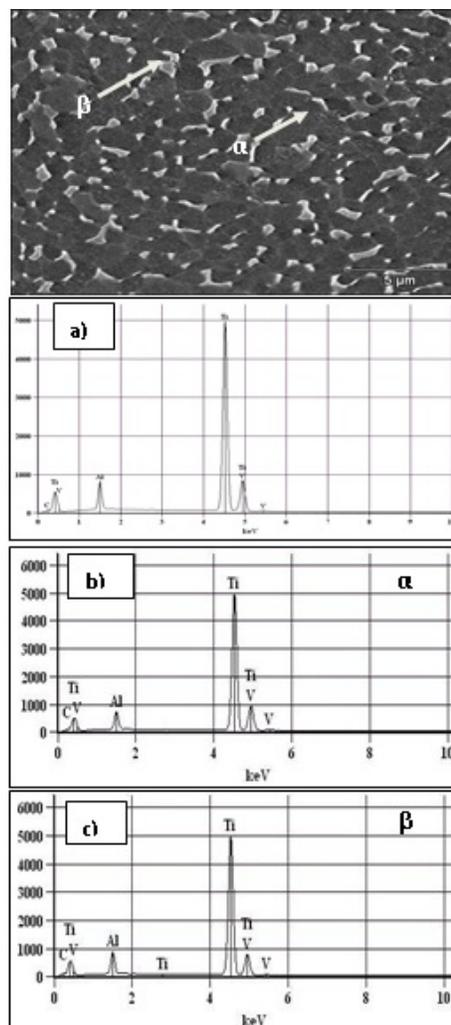


Figura 1. Micrografía por MEB de la microestructura de la aleación Ti6Al4V, constituida por la fase α conformando la matriz y la fase β distribuida en los límites de grano, con sus respectivos microanálisis químico por EDS: a) General, b) Fase α y c) Fase β , (6000X)

Figura 2a corresponde a la muestra desbastada, donde se evidencia la rugosidad de la superficie del sustrato por la presencia de crestas y valles característicos del tratamiento aplicado, la cual es deseada para mejorar la bioactividad de la superficie, al producir un mejor anclaje en los pasos subsecuentes de la inmersión en la SFCS. La Figura 2b corresponde a la muestra pulida, donde se observa una superficie especular, sin ataque químico, revelando la microestructura bifásica típica de la aleación. La muestra tratada con ácido nítrico (Figura 2c) exhibe una superficie suave, sin ninguna evidencia de rugosidad. En general en las muestras desbastadas, pulidas y tratada con HNO_3 , Figuras 2a, 2b y 2c, respectivamente, se revelan superficies suaves y uniformes, asociadas con la formación espontánea de una capa protectora de óxido de titanio característica de la aleación. Los microanálisis químico por EDS (Figura

2), no detectaron la presencia de oxígeno en las capas superficiales analizadas, lo que permite inferir que los espesores se encuentran fuera del alcance de detección del microanalizador. Por lo tanto, no se logra reportar el oxígeno que conforma esta película de óxido. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Lu *et al.* (2007), quienes además indican que el tratamiento con HNO_3 no incrementa el espesor de la capa de óxido en el sustrato de titanio, sin importar la temperatura o la duración del tratamiento químico. La morfología superficial inducida por el tratamiento químico con NaOH (Figura 2d), muestra la presencia de un recubrimiento uniforme, con apariencia de granos equiaxiales, microporoso y con una red de grietas en toda la superficie. De acuerdo con el EDS obtenido para esta muestra y las investigaciones previas (Gurappa, 2002; Lu *et al.* 2007; Pérez, 2004), sugieren la posible formación de una capa de hidrogel de titanato de sodio en la superficie de la aleación. Jonásova *et al.* (2004), describen que la formación de esta capa se inicia con la disolución parcial de la capa pasiva de la superficie a la forma de HTiO_3^- , al entrar en contacto con la solución de NaOH , simultáneamente el titanio es hidratado a la forma $\text{HTiO}_3^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$, estos grupos cargados negativamente reaccionan con los iones alcalinos (Na^+), cargados positivamente para producir así, la capa de hidrogel de titanato de sodio en la superficie del titanio.

La Figura 2e corresponde a la micrografía para la muestra tratada químicamente con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, en la cual se observa una superficie altamente porosa (diámetro promedio de $1,5 \pm 2 \mu\text{m}$) distribuidos uniformemente en todo el sustrato. Lu *et al.* (2007), sugieren la formación de una capa de gel de titania amorfa en la superficie de la aleación de Ti, luego de ser expuesta a soluciones de H_2O_2 y ácido, la cual puede inducir a la formación de apatita cuando dichas muestras son inmersas en SFCS.

Ensayos Electroquímicos

Ensayo de resistencia a la polarización

En la Tabla 3 se resumen los parámetros electroquímicos obtenidos con las técnicas aplicadas R_p y P_p para las muestras de la aleación Ti6Al4V tratadas superficialmente y expuestas a los diferentes tiempos en la SFCS. Para 0 h de exposición, se observa que los valores de R_p decrecen según los tratamientos superficiales: NaOH , HNO_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$, pulido y desbaste, por lo que se puede afirmar que los tratamientos químicos inciden significativamente en la resistencia a la corrosión uniforme del sustrato expuesto inmediatamente a SFCS y cambian irregularmente este comportamiento por cada semana de inmersión continua. Resalta que a una semana (180 h) el tratamiento que ofrece

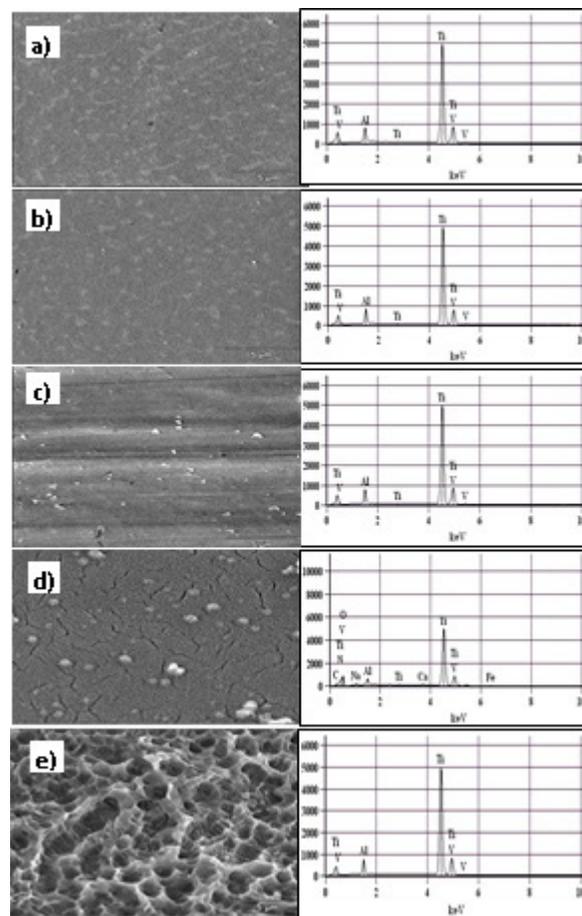


Figura 2. Micrografías por M.E.B. con sus microanálisis químicos por EDS, mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V, luego de ser tratadas superficialmente: a) Desbaste, b) Pulido, c) HNO_3 , d) NaOH y e) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ (6000X)

mayor resistencia es con HNO_3 , sin embargo le sigue el de pulido. Para la segunda semana (360 h) de exposición el de pulido ofrece la mayor resistencia a la corrosión, seguido de HNO_3 . En las muestras desbastadas y pulidas, se evidencia una interacción de la capa de óxidos de titanio de la superficie del sustrato con los iones presentes en la SFCS, que genera una capa cuya acción protectora mejora con el incremento del tiempo de ensayo y análogamente la velocidad de corrosión decrece. En las muestras tratadas con HNO_3 , los valores de R_p descienden para 0 h como resultado de la disolución de la capa de productos (óxidos), mientras que para 360 h la R_p aumenta debido a la deposición de los iones en la superficie del sustrato, formando una capa de productos que incrementa la pasivación de la aleación. Lu *et al.* (2007) han indicado que el tratamiento de estas aleaciones con HNO_3 se utiliza para pasivar su superficie. En las muestras tratadas con NaOH para los distintos tiempos de inmersión en SFCS se tiene que el valor mayor de R_p , se obtiene para 0 h de inmersión, por lo que se podría inferir que la película de hidrogel de

titanato de sodio formada con este tratamiento, resulta ser altamente protectora para el sustrato. Al incrementar el tiempo de inmersión en SFCS a 180 h, se observa una drástica disminución en el valor de R_p , atribuido a la liberación de iones Na^+ de la capa superficial de hidrogel de titanato alcalino hacia la solución SFCS y a los iones OH^- presentes en dicha solución, que forman con el Ti grupos $Ti-OH$ en la superficie, los cuales inducen a la formación de apatita. Estos resultados son coherentes con los presentados por Le Guéhennec *et al.* (2007) y Liu *et al.* (2004). Al aumentar el tiempo de exposición a 360 h se produce un aumento de la R_p , en comparación con el valor presentando para 180 h, asociado con el crecimiento de la capa de apatita formada. Las muestras tratadas con H_2O_2/H_2SO_4 para 0 h de inmersión presentan el valor mayor de R_p , lo cual pudiera estar asociado con la capa de productos formada sobre la superficie de la muestra por este tratamiento, que aun siendo muy porosa, logra pasivar y proteger al sustrato. A medida que aumenta el tiempo de inmersión, el valor de R_p decrece para 180 h y 360 h, resultados que sugieren la activación de la capa de hidrogel de titanato, producto de la aplicación del tratamiento

químico al exponerse a la SFCS, la cual ataca la película pasiva, penetrando a través de los poros hasta el sustrato de la aleación.

Curvas de Polarización Potenciodinámicas

A partir de las curvas de PP para las diferentes condiciones estudiadas y de la Tabla 3, donde se resumen los valores extraídos de dichas curvas: potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), pendiente anódica (β_a) y catódica (β_b) de Tafel, se relaciona el comportamiento corrosivo de las muestras con los diferentes tratamientos superficiales aplicados. La muestra desbastada con 0 h de inmersión (Figura 3a) presentan los valores menores de E_{corr} en comparación con la misma muestra tratada a 180 h (Figura 3b) y 360 h (Figura 3c). Se observan dos zonas de disolución o activación, la primera asociada con la interacción de la película de óxido de titanio de la aleación al entrar en contacto con la SFCS, con una I_{corr} menor que la segunda zona, atribuida a una interrupción en la capa de productos formada inicialmente, que aumenta la velocidad de interacción entre el sustrato

Tabla 3. Valores de resistencia a la polarización (R_p), potencial de corrosión (E_{corr}) y densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) de las muestras de aleación de Ti6Al4V con los tratamientos superficiales aplicados y expuestas a los diferentes tiempos en SFCS

Tiempo en SFCS (h)	Tratamiento superficial	R_p ($k\Omega/cm^2$)	R^2	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a (mV)	β_c (mV)
0	Desbaste	2,7994	0,9941	-292	2,4	266,67	119,05
	Pulido	3,6586	0,9931	-305	3,375	210,29	183,72
	HNO_3	10,237	0,9740	-153	0,1457	126,67	218,42
	NaOH	18,629	0,9749	-121	1,579	267,74	209,8
	H_2O_2	7,953	0,9441	-194	0,178	158,91	133,33
180	Desbaste	3,7828	0,9982	-260	5,09	157,81	180
	Pulido	6,1854	0,9988	-235	5,545	225,45	205,71
	HNO_3	7,0905	0,9875	-214	2,57	248,39	177,42
	NaOH	3,4221	0,9968	-274	5,48	178,16	176,74
	H_2O_2	3,1642	0,9954	-239	6,866	194,34	182,69
360	Desbaste	9,6874	0,998	-178	6,18	185,71	227,78
	Pulido	14,041	0,9866	-227	3,03	191,89	157,14
	HNO_3	10,747	0,8083	-181	1,965	218,42	223,81
	NaOH	5,6838	0,9975	-145	2,702	165,22	224,24
	H_2O_2	2,2265	0,8939	-249	4,67	156,52	186,67

y la solución. Una segunda zona de pseudo-pasivación (por encima de 400 mV), en la cual la I_{corr} aumenta ligeramente con el potencial. La muestra con 180 h de inmersión (Figura 3b) presenta valores intermedios de E_{corr} e I_{corr} , mientras que la muestra con 360 h de inmersión (Figura 3c) presenta el valor más positivo de E_{corr} y el valor mayor de

I_{corr} . Para estos tiempos (180 h y 360 h) sólo se observa una zona activa, correspondiente a la interacción del óxido de titanio con los iones presentes en la solución, formando una película de productos (óxidos y/o apatita, Figuras 3b y 3c), que ocasionan una pseudo-pasivación del material para potenciales superiores a 400 mV. Para las muestras

desbastadas se tiene que el Ecorr se hace más positivo o más noble, a medida que aumenta el tiempo de exposición en SFCS, mientras que la Icorr aumenta con el tiempo de inmersión, indicando que la capa de óxidos y/o apatita es inestable frente a la SFCS, conduciendo a un incremento en la Icorr de la reacción anódica hasta un valor I_{pp} , donde la película pasiva se vuelve más estable y por tanto más protectora, originando una pseudo-pasivación en la aleación (Hanawa, 2004).

La muestra pulida a 0 h de inmersión (Figura 3a), presenta dos zonas de disolución, similar a la muestra desbastada con 0 h, excepto que en la muestra pulida la primera zona no exhibe tendencia a la formación de una capa de productos, mientras que la segunda zona presenta una mayor velocidad de corrosión con una extensión menor. Esta velocidad de disolución mayor del substrato genera la formación de una película pasiva protectora, la cual tiende a una disminución de la Icorr con variaciones del potencial. A 180 h en SFCS la muestra pulida (Figura 3b) exhibe una zona activa, producto de la interacción entre la capa formada por la inmersión en SFCS y esta solución durante el ensayo electroquímico, indicando que la capa de productos alcanza ser estable a un potencial de 400 mV. La muestra con 360 h de inmersión (Figura 3c) presenta un comportamiento análogo a la muestra anterior, con una velocidad de disolución más lenta, un potencial de pseudo-pasivación a 300 mV. Se observa claramente que en las muestras pulidas los potenciales de corrosión aumentan al incrementar los períodos de inmersión en SFCS, mientras que la Icorr disminuye para el mayor tiempo ensayado (360 h), sugiriendo que a mayor tiempo de exposición en SFCS, la capa de producto formada se hace más estable, aunque no totalmente pasiva, pues sólo a partir de un valor de potencial de 300 mV se observa una zona de pseudo-pasivación. La muestra con 180 h de inmersión, tal y como se ha descrito, presenta la mayor Icorr. Para 0 h en SFCS la densidad de corrosión decrece nuevamente a valores similares a los alcanzados en la muestra con 360 h de exposición.

La muestra tratada con HNO_3 con 0 h (Figura 3a) y 360 h (Figura 3c) de inmersión, presentan una zona de activación. Para 0 h de inmersión se observa el Ecorr mayor y la Icorr menor, relacionado con la disolución de la capa de óxido de titanio en la superficie de la muestra por acción de los iones de la SFCS, hasta formar una capa protectora que tiende a pseudo-pasivar la aleación a partir de potenciales de 400 mV. Para la muestra con 360 h, la disolución ocurre sobre la capa de óxidos y/o apatita formada por la inmersión en SFCS, la cual se hace activa mientras la interacción con la solución de trabajo logra pasivarla al producir una película de productos estables, a potenciales de 400 mV. Para la

muestra con 180 h (Figura 3b), se observa una primera zona de activación o disolución de la capa de óxidos y/o apatita al interactuar con la SFCS. Una segunda zona con un Ecorr mayor que la zona anterior, generada por la interrupción en la estabilidad de la película de productos, la cual es estabilizada por el sistema, logrando al igual que las muestras anteriores, pseudo-pasivar la aleación, a partir de un potencial de 400mV. Como ya ha sido descrito, este comportamiento observado en las muestra tratadas con HNO_3 y expuestas a los diferentes tiempos ensayados, está asociado con la formación de una película de óxido de titanio, lo cual es coherente con el estudio realizado por Takeichi *et al.* (2003), en el cual exponen que el ataque con soluciones ácidas inducen a la formación de una película de óxido superficial estable en las aleaciones de titanio.

La muestra tratada con NaOH con 0 h de inmersión (Figura 3a) presenta el Ecorr más noble y la menor Icorr, indicando que este tratamiento superficial protege la superficie de la aleación. En esta muestra se presenta una primera disolución producto de la interacción de la película de hidrogel de titanato alcalino con los iones de la solución, que tiende a la formación posterior de una capa de apatita, como ha sido descrito por Liu *et al.* (2004), Jonásová *et al.* (2004), Ciobanu *et al.* (2008) y Faure *et al.* (2009). Sin embargo esta capa es inestable y sufre una interrupción a un valor de potencial de 200 mV, generando una mayor velocidad de disolución que tiende a regenerar la capa, haciéndose nuevamente inestable a 700 mV y formando una película muy rápidamente, que tiende a ser pseudo-pasivante, pero con una velocidad de disolución mayor que las obtenidas para las muestra con tratamientos de desbaste, pulido y con tratamiento ácido. Las muestras con 180 h y 360 h presentan Ecorr más negativos y Icorr mayores, logrando igualar sus valores en el área de pseudo-pasivación y exhibiendo un mejor comportamiento que la muestra a 0 h. Este comportamiento indica que a mayores tiempos de exposición la capa de productos es más activa, sin embargo al interactuar con la solución se estabiliza y protege al substrato. Las muestras con mayor tiempo de exposición 180 h (Figura 3b) y 360 h (Figura 3c) presentan una área activa de mayor extensión, causada por la deposición y remoción de los iones presentes en la SFCS, hasta lograr que la velocidad de deposición sea mayor a la de disolución, formando una capa de óxidos y/o apatita más estable que tiende a una pseudo-pasivación ($E \geq 500\text{mV}$) con la misma característica de la muestra a 0 h.

La muestra tratada con $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ con 0 h de inmersión (Figura 3a) presenta el mayor Ecorr y la menor Icorr, indicando que este tratamiento produce una capa de hidrogel de titanato protectora para la aleación (Gurappa, 2002). Se

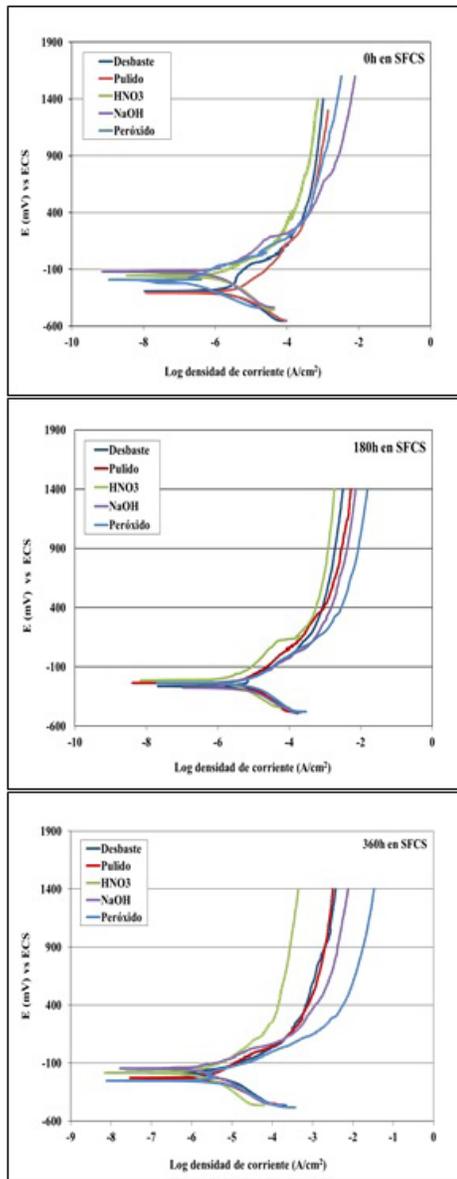


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V con los distintos tratamientos superficiales y expuestas a la SFCS por: a) 0 h, b) 180 h y c) 360 h

observa una zona de activación y pequeñas perturbaciones, que se extienden hasta 400 mV, producto de la porosidad y morfología del recubrimiento con este tratamiento, luego una menor variación en la densidad de corriente con variaciones en el potencial, sugiriendo la formación de una capa más estable. Las muestras con 180 h (Figura 3b) y 360 h (Figura 3c), presentan E_{corr} menos pasivos e I_{corr} mayores, siendo la muestra con 180 h la que presenta la mayor I_{corr} y la muestra de 360 h la que exhibe el E_{corr} más negativo. Por lo tanto, a mayores tiempos de exposición en SFCS la capa de productos generada es más activa y a menores espesores de la capa la velocidad de disolución es mayor. En ambas muestras se observa una tendencia a la

seudo-pasivación después de los 400mV, pero con menor inclinación que las obtenidas en las muestras con desbaste, pulido y tratamiento ácido, es decir, con mayor velocidad de disolución.

La Figura 4, corresponde a la variación de la densidad la corriente de corrosión (I_{corr}) de las muestras de aleación de Ti6Al4V con los distintos tratamientos superficiales y tiempos en la SFCS. En todos los casos se observa un aumento de I_{corr} al alcanzar 180 h y luego disminuye a 360 h, excepto para las muestras desbastadas, en las cuales se presenta un incremento para 360 h. Este comportamiento sugiere que para 180 h todas las muestras han formado una capa no uniforme, en algunos casos se observan incrementos en la porosidad y reaparición de grietas en la superficie de la muestra (NaOH), induciendo a una mayor disolución de la capa de productos. Mientras que a 360 h la disminución de la I_{corr} se asocia con el crecimiento, densificación y estabilización de los óxidos de Ti o capa de apatita en la superficie de las muestras, hasta estabilizarse, por encima del potencial de pasivación. Mientras que las muestras desbastadas forman una capa de apatita no estable, que se desprende al realizarse los ensayos electroquímicos, dejando expuesta la aleación a una corrosión uniforme o generalizada, e inclusive pudiendo inducir a un ataque preferencial de una de las fases, como ha sido observado por Camero *et al.* (2008).

Caracterización de los productos de corrosión

Las Figuras 5 a 9, corresponden a micrografías por MEB-EDS de las muestras tratadas superficialmente y expuestas a los distintos tiempos en SFCS. Para la muestra desbastada con 0 h de inmersión (Figura 5a) se observa una nucleación incipiente y heterogénea de productos en la superficie. Para 180 h (Figura 5b) se presentan núcleos de

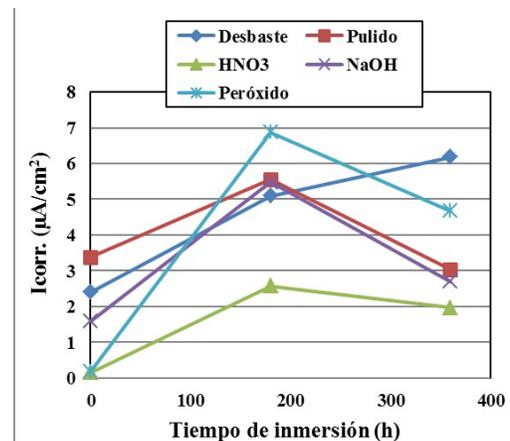


Figura 4. Variación de la densidad la corriente de corrosión (I_{corr}) de las muestras de aleación de Ti6Al4V con los distintos tratamientos superficiales y expuestas a los diferentes tiempos en la solución SFCS

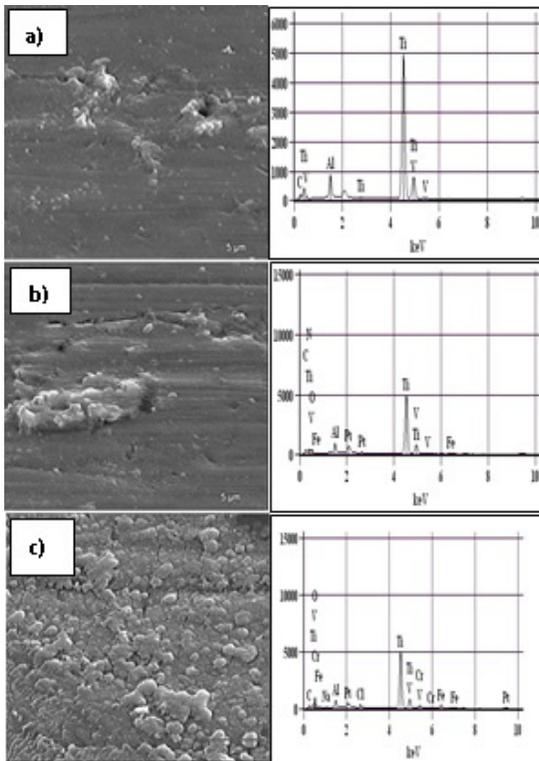


Figura 5. Micrografías por MEB con microanálisis químicos por EDS, mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V, luego de ser desbastadas, expuestas en una SFCS por: a) 0 h, b) 180 h y c) 360 h y ensayadas electroquímicamente

productos de mayor tamaño pero igualmente distribuidos heterogéneamente sobre la superficie y la muestra con 360 h (Figura 5c), revela una capa de productos homogéneamente distribuidos en la superficie del sustrato, que de acuerdo al EDS está constituida por Ti y O, sin presencia de Ca o P. Sin embargo, según investigaciones relacionadas con este estudio (Liu *et al.* 2004; Jonášova *et al.* 2004; Hanawa, 2004; Lu *et al.* 2007; Faure *et al.* 2009), consideran que al sumergir muestras de titanio y sus aleaciones en SFCS, éstas espontáneamente formarían productos con los iones presentes en la solución (Ca, P, Na, Mg, etc.), siendo los más estudiados los productos de apatita. Briceño *et al.* (2012) indican que la hidroxiapatita no estequiométrica resulta más soluble en el cuerpo humano y en SFCS. Por todo lo anterior, se podría inferir que sobre la superficie de la muestra con tratamiento de desbaste para los tiempos de 180 h y 360 h de inmersión en SFCS se forma una capa de apatita no estable, que se desprende al realizarse los ensayos electroquímicos.

La Figura 6(a-c) corresponde a micrografías de muestras con tratamiento de pulido a los distintos tiempos de inmersión. En ellas se observa una superficie formada por núcleos que van aumentando en tamaño con el tiempo de

exposición en la SFCS (Figuras 6a y 6b), logrando luego de 360 h (Figura 6c) una capa uniformemente distribuida, de apariencia menos rugosa y con mayor adherencia superficial que la observada en la muestra desbastada, para ese mismo tiempo de exposición. El EDS evidencia la presencia de

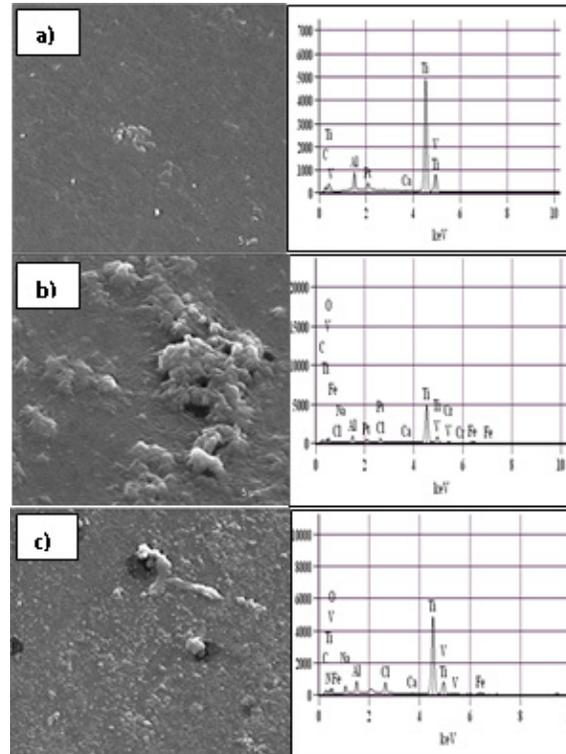


Figura 6. Micrografías por MEB con microanálisis químicos por EDS, mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V, luego de ser pulidas, expuestas en una SFCS por: a) 0 h, b) 180 h y c) 360 h y ensayadas electroquímicamente

iones calcio en la superficie de la muestra para los distintos tiempos de inmersión, sugiriendo la posible formación de la capa de apatita sobre la superficie de la aleación.

La Figura 7(a-c) representa micrografías de muestras tratadas con HNO₃ a los distintos tiempos de inmersión, donde se observa al igual que en los casos anteriores (desbaste y pulido), que para 0 h (Figura 7a) y 180 h (Figura 7b), se forman núcleos aislados de productos sobre la superficie, cuyo tamaño aumenta con el tiempo de inmersión, logrando una capa de productos uniforme a 360 h (Figura 7c). Según el EDS no se detecta sobre la superficie algún producto que no sea óxidos de titanio y los elementos principales que conforman la aleación. Lu *et al.* (2007) obtienen resultados similares al trabajar con Ti comercialmente puro, tratado con ácido nítrico a distintas temperaturas y tiempos, sus investigaciones no revelan deposición de apatita sobre muestras tratadas con HNO₃ a 25 °C por 10 h. Por lo cual,

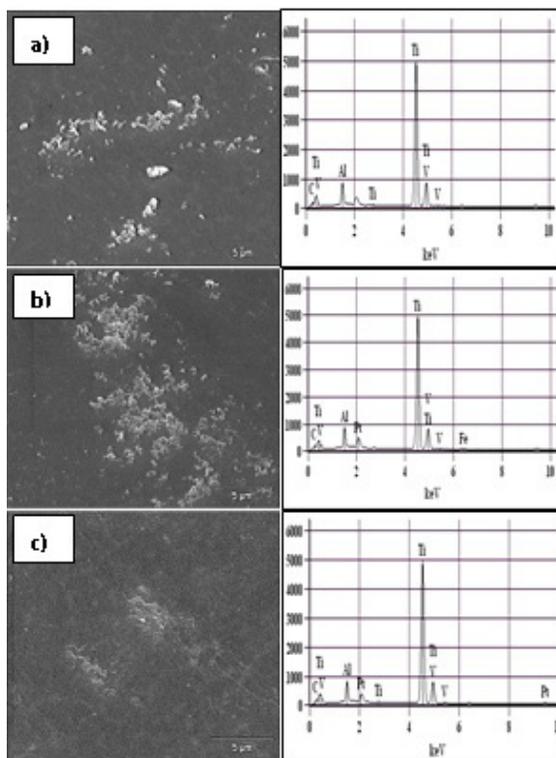


Figura 7. Micrografías por MEB con microanálisis químicos por EDS, mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V, luego de ser tratadas con HNO₃, expuestas en una SFCS por: a) 0 h, b) 180 h y c) 360 h y ensayadas electroquímicamente

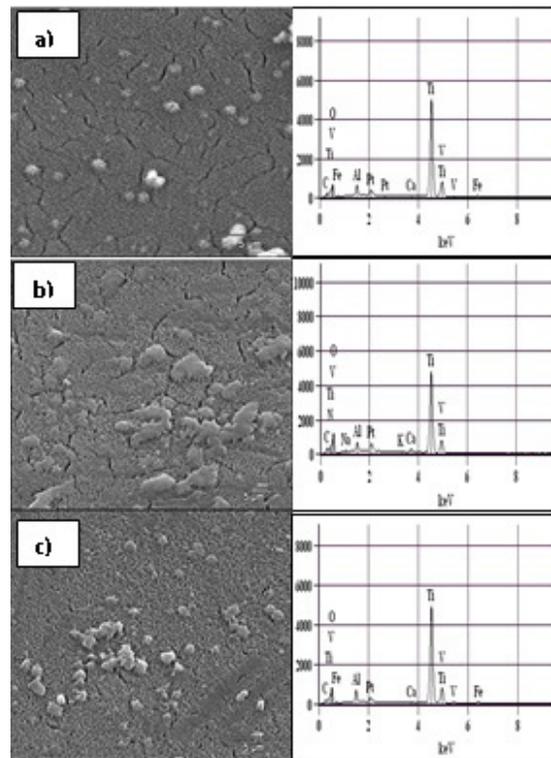


Figura 8. Micrografías por MEB con microanálisis químicos por EDS, mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V, luego de ser tratadas con NaOH, expuestas en una SFCS por: a) 0 h, b) 180 h y c) 360 h y ensayadas electroquímicamente

se puede sugerir que el buen comportamiento obtenido en los ensayos electroquímicos en las muestras tratadas con HNO₃ se debe a la formación, crecimiento y estabilización de los óxidos de Ti en la superficie de las muestras.

La Figura 8(a-c) corresponde a micrografías de muestras tratadas con NaOH a los distintos tiempos de inmersión. Para 0 h de inmersión (Figura 8a), se observa una densificación de la capa de productos sobre la superficie de la muestra, con presencia de Ca, como lo indica su EDS. Este hecho permite inferir que el tratamiento con NaOH logra la activación de la superficie de la aleación para pequeños tiempos de inmersión en SFCS. Para 180 h (Figura 8b) se observa una mayor porosidad y reparación de grietas en la superficie de la muestra, lo cual es coherente con la discusión planteada en las curvas potenciodinámicas, que indican una mayor reactividad de la capa para este tiempo, debido al potencial de corrosión menos noble y mayor densidad de corriente que para 0 h y 360 h, induciendo a una mayor disolución de la capa de productos hasta estabilizarse, por encima del potencial de pasivación. La muestra con 360 h (Figura 8c)

presenta una mayor densificación de la capa que la obtenida para 180 h (Figura 8b), sin la uniformidad de la muestra con 0 h, lo cual explica el aumento del E_{corr} hacia valores más nobles, sin alcanzar el valor para la muestra a 0 h.

La Figura 9(a-c) presenta micrografías de muestras tratadas con H₂O₂/H₂SO₄ a los distintos tiempos de inmersión. Para la muestra con 0 h (Figura 9a), se observa una superficie con alta porosidad y rugosidad, con partículas provenientes de la SFCS en los poros y productos en las crestas o zonas de mayor altura en la capa. Se detecta la presencia de calcio mediante el microanálisis químico por EDS, pudiendo sugerir la formación de apatita como parte de la capa de productos, generada al interactuar la muestra tratada con la SFCS. Para 180 h (Figura 9b), se observa una superficie de apariencia menos rugosa, con menor densidad de productos formados y con una porosidad más acentuada, resultado de una mayor disolución de la capa al aumentar el tiempo de exposición, lo cual concuerda con lo expuesto en la discusión de las curvas potenciodinámicas. Para 360 h (Figura 9c) se revela una superficie de morfología diferente, ya que los

productos generados por la interacción entre la muestra tratada y la SFCS, se forman o crecen dentro de los poros de la capa, originando una densificación del recubrimiento y con ello un aumento del E_{corr} y una disminución en I_{corr} . Considerando los espectros por EDS de estas muestras, se

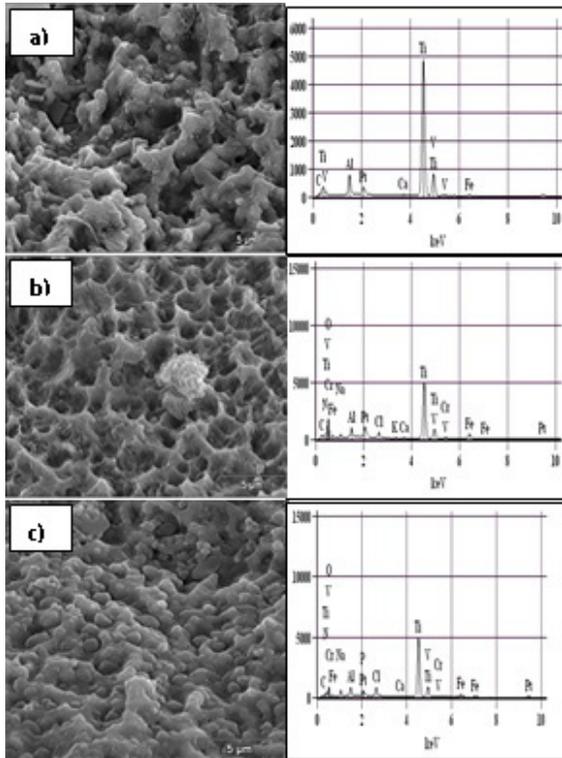


Figura 9. Micrografías por MEB con microanálisis químicos por EDS, mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V, luego de ser tratadas con H_2O_2/H_2SO_4 , expuestas en una SFCS por: a) 0 h, b) 180 h y c) 360 h y ensayadas electroquímicamente

puede sugerir la formación de apatita para los distintos tiempos de exposición, con un posible crecimiento del espesor o estabilidad de la misma al incrementar el tiempo de exposición.

Caracterización de muestras decapadas

Se caracterizaron las superficies de las muestras de la aleación Ti6Al4V por MEB, luego de remover la capa de producto generada por los ensayos de corrosión, a fin de evaluar los daños superficiales que hayan sido generados por la inmersión en SFCS. Para todos los tratamientos superficiales y tiempos de exposición (Figuras 10 y 11), luego de la remoción de los productos de corrosión, se observa la microestructura bifásica con fase α constituyendo la matriz y fase β distribuida en los límites de grano, típica de esta aleación. Además se evidencian algunos restos de productos.

En la Figura 10a correspondiente a la muestra con desbaste y 0 h de exposición en SFCS, se observan zonas localizadas más oscuras, las cuales se estiman que corresponden a áreas donde se generó corrosión microgalvánica, producto de la diferencia de potencial que existe entre las fases, originando la disolución preferencial de la fase α frente a la fase β (Camero *et al.* 2008). Para las muestras desbastadas con 180 h y 360 h de inmersión no se observan cambios morfológicos que indiquen daños por corrosión en la superficie de las muestras, lo que sugiere que la capa de producto formada sobre estas muestras logró pasivar y proteger el sustrato.

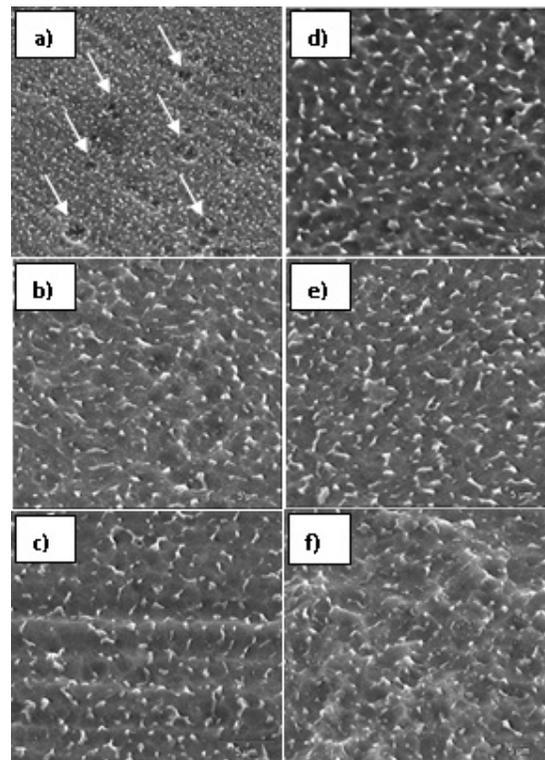


Figura 10. Micrografías por MEB mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V luego de remover la capa de productos generada por los ensayos de corrosión: Desbastadas a) 0 h, b) 180 h, c) 360 h y Pulidas d) 0 h, e) 180 h, f) 360 h. Se observa disolución preferencial de la fase α (se indican con flechas)

Para las muestras con tratamientos superficiales de pulido, tratamiento con HNO_3 , $NaOH$ y H_2O_2/H_2SO_4 , expuestas a los diferentes tiempos (Figura 11) se observa una superficie libre de modificaciones o alteraciones que sugieran un posible daño sobre el sustrato, por lo cual se puede inferir que dichos tratamientos superficiales son efectivos como recubrimientos para proteger la superficie de la aleación Ti6Al4V, en medios corrosivos como el estudiado (SFCS), para intervalos de potenciales entre $-300mV$ con respecto al ECA de la aleación y $1600 mV$ con respecto al ECS.

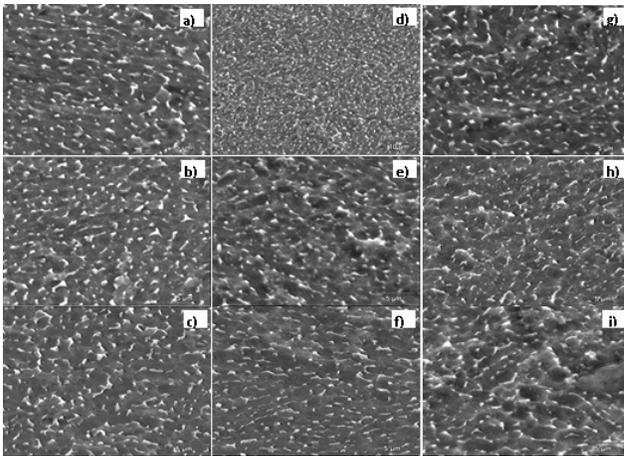


Figura 11. Micrografías por MEB mostrando las superficies de la aleación Ti6Al4V luego de remover la capa de productos generada por los ensayos de corrosión: HNO_3 : a) 0 h, b) 180 h, c) 360 h; $NaOH$: d) 0 h, e) 180 h, f) 360 h. y H_2O_2/H_2SO_4 : g) 0 h; h) 180 h i) 360 h. No se observa disolución preferencial de la fase α en ninguna de las condiciones

CONCLUSIONES

Los tratamientos superficiales químicos evaluados sin exposición previa (0 h) a la solución de estudio (SFCS) producen mejor protección del sustrato de la aleación Ti6Al4V que los tratamientos mecánicos, considerando los valores de potenciales de corrosión más positivos o nobles y densidades de corrosión menores, asociados con la formación de capas uniformes y estables de óxidos de Ti o apatita, pasivando la aleación y evitando su corrosión.

El comportamiento corrosivo de la aleación Ti6Al4V cambia con el tiempo de inmersión y los distintos tratamientos superficiales aplicados, relacionados a los grados de activación o disolución que presentan las capas de productos formadas.

Las muestras tratadas con ácido nítrico (180 h) exhiben el mejor comportamiento pasivo a través del tiempo debido al mayor potencial de corrosión y la menor densidad de corriente de corrosión, asociado a la formación de una película estable de óxido de titanio. Las muestras tratadas con $NaOH$ (360 h), exhiben el potencial de corrosión más pasivo, asociado a la formación de una capa de óxidos y/o apatita más estable cuando se expone a períodos prolongados en SFCS, mientras que las muestras tratadas con H_2O_2/H_2SO_4 (360 h) presentan el potencial más negativo con una densidad de corriente de corrosión moderada, relacionado a la presencia de una capa activa, en constante interacción con la SFCS.

En general todas las muestras con tratamiento superficial a los diferentes tiempos de inmersión en SFCS mostraron por encima de un potencial de 400mV, una pseudo-pasivación, indicando que para los potenciales característicos del organismo (0 y 500 mV), cualquiera de estos tratamientos puede ser utilizado como un mecanismo para generar una capa protectora en la aleación de Ti6Al4V, ya que no presentaron indicios de corrosión, sin embargo la muestra desbastada (0 h) presentó disolución preferencial de la fase α .

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH) de la Universidad Central de Venezuela por el financiamiento otorgado a través del Proyecto PI 08-7392-2008.

REFERENCIAS

- ASTM B348. (1995). Standard Specification for Titanium and Titanium Alloys Bar and Billets. American Society for Testing and Materials, USA.
- ASTM F-1472-02A. (2005). Standard specification for wrought Ti-6Al-4V alloy for surgical implant applications (UNS R56400). American Society for Testing and Materials, USA.
- ASTM G59. (1997). Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements". American Society for Testing and Materials, USA.
- BRICEÑO, R., CAMERO, S., GONZÁLEZ., G, ROSALES., A. (2012). Estudio de la susceptibilidad a la corrosión en presencia de fluidos corporales simulados en una aleación Ti6Al4V recubierta con Hidroxiapatita. Acta Microscópica, 21(3): pp. 160-176.
- CAMERO, S., TALAVERA, I., GONZÁLEZ, G., ROSALES, A., RÉQUIZ, R., SUAREZ, M., GONZÁLEZ, W., LEÓN, J. (2008). Estudio de la corrosión de un aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial. Revista Facultad de Ingeniería, 23(3): pp. 27-34.
- CHERN LIN, J. H., LIU, M. L., JU, C. P. (1984). Structure and properties of hydroxyapatite - bioactive glass composites plasma sprayed on Ti-6Al-V. Journal of Materials Science: Mat. in Medicine, 5: pp. 279-283.

- CIOBANU, G., CARJA, G., CIOBANU, O. (2008). Structural characterization of hydroxyapatite layer coatings on titanium supports. *Surface and Coatings Technology*, 202(11): pp. 2467-2470.
- FAURE, J., BALAMURUGAN, A., BENHAYOUNE, H., TORRES, P., BALOSSIER, G., FERREIRA, J.M.F. (2009). Morphological and Chemicals characterization of biomimetic bone like apatite formation on alkali treated Ti6Al4V titanium alloy. *Materials Science and Engineering C*, 29, (4): pp. 1252-1257.
- GURAPPA, I. (2002). Characterization of different materials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. *Materials Characterization*, 49: pp. 73-79.
- HANAWA, T. (2004). Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering C* 24: pp. 745-752.
- JONÁSOVA, L., MÜLLER, F., HELEBRANT, A. (2004). Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. *Biomaterials*, 25(7-8): pp. 1187-1194.
- KAMACHI, U., SRIDHAR, T., RAJ, B. (2003). Corrosion of bio implants. *Sadhana*, 28, Parts 3 & 4, June/August: pp. 601-637.
- LE GUÉHENNEC, L., SOUEIDAN, A., LAYROLLE, P., AMOURIQ, Y. (2007). Surface treatments of titanium dental implants for rapid Osseo integration. *Dental Materials*, 23(7): pp. 844-854.
- LIU, X., CHU, P. K., DING, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering*, R 47: pp. 49-121.
- LU, X., ZHAO, Z., LENG, Y. (2007). Biomimetic calcium phosphate coatings on nitric-acid-treated titanium surfaces. *Materials Science and Engineering C* 27: pp. 700-708.
- NARAYANAN, R. & SESHADRI, S. K. (2007). Synthesis and corrosion of functionally gradient TiO₂ and hydroxyapatite coatings on Ti6Al4V. *Materials Chemistry and Physics*, 106: pp. 406-411.
- PAN, J., LIAO, H., LEYGRAF, C., THIERRY, D., LI, J. (1998). Variation of oxide films on titanium induced by osteoblast-like cell culture and the influence of an H₂O₂ pretreatment. *Journal of Biomedical Materials Research*. 40: pp. 244-256.
- PEREZ, R. L., DURÃES, G. C., MAGALHEÃS, M. (2004). Calcium phosphate formation on alkali-treated titanium alloy and stainless steel. *Materials Research*, 7(2): pp. 299-303.
- PÉREZ, N. (2004). *Electrochemistry and Corrosion Science*. Kluwer Academic Publishers. Boston.
- SHUKLA, A. K., BALASUBRAMANIAM, R., BHARGAVA, S. (2005). Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13,4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions". *Intermetallics*, 13: pp. 631-637.
- TAKEICHI, M., ABE, Y., NAKAYAMA, Y., OKAZAKI, M., AKAGAWA, Y. (2003). Acid pretreatment of titanium implants. *Biomaterials*, 24: pp. 1821-1827.
- TAMILSELVI, S., RAMAN, V., RAJENDRAN, N. (2006). Corrosion behavior of Ti6Al7Nb and Ti6Al4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochemical Acta*, 52(3): pp. 839-846.