

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V
UTILIZADA COMO BIOMATERIAL**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Ivan Dario Talavera Jaime

Caracas junio de 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V UTILIZADA COMO BIOMATERIAL

Tutoras académicas: Prof. Sonia Camero
Prof. Gema González

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar por el Título de
Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Ivan Dario Talavera Jaime

Caracas junio de 2007



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE INGENIERIA

ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES

Ciudad Universitaria de Caracas – Patrimonio Cultural de la Humanidad

Telef. 6051027/1033 - Fax. 6051515 www.ucv.ve/metalurgia.htm Caracas-Venezuela



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 Corrosión de una Aleación Ti6Al4V utilizada como Biomaterial”

presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el **Br. Iván D. Talavera J.**, 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 veintinueve días del mes de Junio del dos mil siete.

Profa. Sonia Camero M.
Tutora Académica

Profa. Maribel Suárez
Jurado

Prof. José B. León
Jurado

AGRADECIMIENTOS

A mis tutoras Sonia Camero y Gema González las cuales son dos personas de las cuales aprendí que la entrega y la humildad en el trabajo son los elementos más importantes para triunfar en la vida como persona y como profesional. Además me dieron la oportunidad de trabajar al lado de dos mentes tan brillantes, en un proyecto único en el que me brindaron su apoyo incondicional.

Al profesor Adalberto Rosales por su interés en el trabajo, su apoyo incondicional, sus consejos, sus valiosos conocimientos y por haberme dado la oportunidad de trabajar en su laboratorio

Un especial agradecimiento al grupo de **Ingeniería III del IVIC**, María Elena, Amaya, Antonio, Rafael por haberme apoyado y ayudado en todo momento para la realización de este trabajo

A mi Papa por ser un apoyo y un impulso en durante la realización de este trabajo así como a lo largo del desarrollo de toda mi carrera.

A Alejandra quien me ayudo a lo largo de toda mi carrera en los momentos bueno y en los malos, siempre me dio su apoyo, su amor, su comprensión y consejos con los que siempre pude salir adelante y gracias a ello pude hacerme profesional.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mi madre quien me ha dado todo lo que he necesitado y más a lo largo de toda mi vida, a parte de poseer una gran paciencia y darme su apoyo en todo momento. Y que gracias a su educación y valores que me ha enseñado, he podido desarrollar la capacidad de superación, lo cual me ha llevado a lograr todas mis metas.

RESUMEN

Talavera J. Ivan D.

ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EN FLUIDO CORPORAL SIMULADO DE UNA ALEACIÓN Ti6Al4V USADA COMO BIOMATERIAL

Tutores Académicos: Profa. Sonia Camero y Profa. Gema González. Tesis U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. 2007 pag 63

Palabras claves: Aleación Ti6Al4V, resistencia a la polarización, polarización potenciodinámica, fase α , fase β , picaduras, velocidad de corrosión.

En el presente trabajo se evaluó 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 de muestras expuestas a 0, 180 y 360 horas de inmersión en una solución que simula el plasma sanguíneo (SBF). Además, las muestras se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.) y microanálisis por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.), en su condición de entrega y luego de ser ensayadas, de manera de evaluar los productos formados y el daño generado. La caracterización microestructural reveló la presencia de una microestructura bifásica constituida por una matriz de fase α (rica en Al) con β (rica en V) distribuida en los bordes de grano. 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, asociada con la disolución del óxido de vanadio inducida por la presencia de iones Cl^- , provenientes de la solución SBF, ocasionando la generación y difusión de vacancias en la película pasiva de la aleación. De esta manera la solución es capaz de penetrar y atacar la matriz constituida por la fase α , produciendo corrosión por picadura. A partir de los ensayos de polarización potenciodinámica, se determinaron el comportamiento electroquímico de las muestras expuestas a 0, 180 y 360 horas de inmersión en una solución SBF, mediante estos ensayos se determinó la presencia de una doble película pasiva para las muestras expuestas durante 180 y 360 horas. La formación de esta doble película es producto de la

interacción de la película de óxido de titanio generada durante la inmersión con la solución SBF, produciéndose agregados de apatita. Este hecho se corroboró mediante la caracterización con M.E.B. y E.D.S de los productos formados durante los ensayos electroquímicos, revelando la presencia de segregaciones de apatita sobre la película de óxido de titanio como lo indican los microanálisis por E.D.S. La caracterización del daño mediante M.E.B. sobre las muestras ensayadas, una vez removidos los productos de corrosión sobre la superficie, indica el ataque preferencial de la fase α a través de corrosión por picadura con respecto a la fase β .

ÍNDICE

CAPITULO I INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1. Características generales y aplicaciones de las aleaciones TiAlV	3
1.1. Propiedades Físicas.	4
1.2. Propiedades Químicas	5
2. Aleaciones de titanio	6
2.1. Titanio puro	6
2.2. Aleaciones tipo α	6
2.3. Aleaciones tipo β	8
2.4. Aleaciones tipo $\alpha+\beta$	8
2.5. Diagrama ternario Ti-Al-V	11
3. Biocompatibilidad y sollicitaciones mecánicas de los implantes metálicos	14
4. Mecanismo de formación de la película de apatita en el titanio	15
5. Corrosión	16
5.1. Tipos de corrosión	17
5.1.1Ataque uniforme	17
5.1.2Picadura	17
5.1.1Corrosión galvanica	18
5.1.1Corrosion por hendiduras	18
5.1.1Corrosion intergranular	20
5.1.1Corrosion erosión	20
5.1.1Corrosion por esfuerzos	20
5.1. Comportamiento a la corrosión del titanio	20
5.2.1 Corrosión del titanio y sus aleaciones en fluidos corporales simulados	22
5.3. Pasividad	24

5.3.1 mecanismos de pasivación	24
5.2.1 potencial de pasivación	25
6. Técnicas electroquímicas	26
6.1. Potencial de corrosión	26
6.2. Resistencia a la polarización lineal.....	26
6.3. Polarización potenciodinámica.....	28
CAPITULO III PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
1. Obtención de las muestras.....	30
2. Caracterización del material en su condición de entrega	30
2.1. Análisis químico.....	30
2.2. Caracterización metalográfica	31
2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido.....	31
3. Ensayos electroquímicos	31
3.1. Electrodo de trabajo.....	31
3.2. Solución de trabajo.....	32
3.3. Celda de trabajo	33
3.4. Ensayos de resistencia a la polarización lineal.....	34
3.5. Ensayos de polarización potenciodinámica	35
3.6. Obtención de las curvas	35
4. Caracterización de los productos y daño de corrosión de las superficies expuestas	37
CAPITULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
1. Caracterización del material en su condición de entrega	38
1.1. Análisis químico.....	38
1.2. Caracterización metalográfica	39
1.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido.....	39
2. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS	41
2.1. Curvas de resistencia a la polarización lineal	41

2.2. Curvas de polarización potenciodinámica.....	45
3. Caracterización de los productos y daño de corrosión de las superficies expuestas	50
3.1. Caracterización de los productos formados durante los ensayos electroquímicos	50
3.1. Caracterización y evaluación del daño generado durante los ensayos electroquímicos	54
CAPITULO V CONCLUSIONES	59
CAPITULO IV RECOMENDACIONES	60
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	61

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de titanio ofrecen ventajas para el desarrollo de nuevas tecnologías, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión, baja densidad específica, elevado punto de fusión, etc. Esto ha permitido su utilización en la fabricación de implantes ortopédicos, prótesis dentales, etc. Entre estas aleaciones la aleación Ti-6Al-4V es especial ya que combina una excelente resistencia mecánica con una gran capacidad de conformado, producto de su microestructura bifásica constituida por las fases α y β , donde la fase α ofrece poca plasticidad y tiende a exhibir propiedades mecánicas y físicas anisótropicas, mientras que la fase β presenta buena conformabilidad debido a su alta ductilidad. Es por esto que la aleación Ti6Al4V es considerada la aleación estándar, contra la cual las demás aleaciones deben ser comparadas para una aplicación específica.^[2]

La compatibilidad biológica de un implante metálico esta íntimamente vinculada a la respuesta tisular tolerante o intolerante, desencadenada por la alteración química que supone la inclusión y permanencia en el interior del organismo del implante y/o los productos corrosión. Es por ello que es necesario estudiar el comportamiento a la corrosión de la aleación Ti6Al4V bajo condiciones que simulen el cuerpo humano, con la finalidad de predecir la biocompatibilidad y la velocidad de corrosión en estas condiciones. Lo antes expuesto ha motivado la realización de diversos estudios^[19-23] en soluciones que simulan fluidos corporales, utilizando ensayos electroquímicos y los resultados han indicado que la resistencia a la corrosión se relaciona con la formación de una película pasiva estable, la cual al ser expuesta a un fluido corporal simulado SBF interactúa formando una película de apatita.^[21]

Con el presente trabajo se persigue analizar el comportamiento a la corrosión de una aleación comercial Ti6Al4V, mediante técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal y polarización potenciodinámica, permitiendo calcular la velocidad de corrosión y las zonas activas/pasivas del material para diferentes condiciones de ensayo. Además, las muestras se caracterizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B.) y microanálisis por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.), en su condición de entrega y luego de ser ensayadas electroquímicamente, de manera de evaluar los productos formados y el daño generado, así como determinar el mecanismo de corrosión del sistema.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

1. CARACTERÍSTICAS GENERALES Y APLICACIONES DE LAS ALEACIONES TiAlV

El titanio y sus aleaciones han sido usados principalmente en dos áreas de aplicación, en donde sus características (alta resistencia mecánica, gran capacidad de conformado y alta resistencia a la corrosión), prácticamente únicas justifican la elección de este metal y sus aleaciones, estas áreas son: resistencia a la corrosión en servicio y estructuras de alta resistencia mecánica muy eficientes.

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 y biocompatibilidad con el cuerpo humano, lo ha llevado a ser ampliamente utilizado en la fabricación de implantes ortopédicos, prótesis dentales y válvulas aórticas.^[1]

La combinación de alta resistencia mecánica, rigidez, buena tenacidad y baja densidad en muchas de las aleaciones de titanio, entre temperaturas muy bajas y moderadamente altas, justifican su utilización en estructuras aeronáuticas, aeroespaciales y en todas aquellas aplicaciones donde una alta relación resistencia/peso sea requerida.

Muchas aleaciones de titanio han sido diseñadas para obtener óptimas propiedades de tensión-compresión y resistencia a la termofluencia (creep), pero a su vez deben tener suficiente capacidad de ser conformadas para obtener productos terminados. Entre estas aleaciones la aleación Ti6Al4V es especial ya que combina unas excelentes propiedades mecánicas con una gran capacidad de conformado, así como una amplia experiencia en su producción y comercialización. Por ello la aleación Ti6Al4V es considerada la aleación estándar, contra la cual las demás aleaciones deben ser comparadas para una aplicación específica.^[1]

1.1. Propiedades físicas

El titanio presenta una transformación alotrópica alrededor los 882°C donde pasa de una estructura hexagonal compacta (hcp), llamada α , a una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) llamada β . La adición de elementos aleantes divide la temperatura de equilibrio (transformación) en dos temperaturas, temperatura de transición alfa (alfa transus), por debajo de la cual la aleación es toda alfa y temperatura de transición beta (beta transus), por encima de la cual toda la aleación es beta. Entre las temperaturas antes mencionadas ambas fases (alfa y beta) estarán presentes.^[1]

La fase beta 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.^[7,8] 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 en este tipo de aleación.

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 constituida totalmente por fase beta después de un enfriamiento al aire, desde una temperatura por encima de la línea beta transus. Por su parte las aleaciones alfa + beta contienen una mezcla de ambas fases a temperatura ambiente.

1.2. Propiedades químicas

La gran reactividad del titanio con el oxígeno es la causa de que se clasifique como pirofórico, debido a la posibilidad 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 las 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 ambiente corrosivos.^[9]

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.^[9]

Las afinidades de reacción y de disolución intersticial que tiene con el oxígeno, las tiene también con el nitrógeno, con el carbono (el hidrógeno en estado gaseoso, a presión se introduce en la red a temperaturas de – 100 °C).^[1,9]

2. ALEACIONES DE TITANIO

2.1. Titanio puro

El titanio puro se conoce comercialmente por grados (Grados 1 al 4 según ASTM, y L-7001 a L-7004, según UNE) 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-0,2 Pd (grado 7 ó L-7005), con bajo contenido de oxígeno y hierro. El empleo del titanio sin elementos aleantes cubre el 20 % del consumo de titanio en forma metálica.^[9]

El titanio sin alear 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 a 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.^[7]

2.2. Aleaciones tipo α

Las microestructuras más comunes presentes en las aleaciones de titanio tipo alfa son: alfa de grano equiaxial, la cual usualmente se desarrolla por recocido de las aleaciones trabajadas en frío, cuando este tratamiento se realiza por encima de la temperatura de recristalización; alfa de granos alargados como resultado de un trabajo mecánico como el laminado o la extrusión de estas aleaciones.^[1]

Investigaciones realizadas,^[10,11] han señalado que dentro de la microestructura de las aleaciones de titanio existen dos tipos de fase alfa, la fase alfa primaria proveniente del proceso de fusión (colada) y que se localiza principalmente en los antiguos límites de grano de la fase beta y la fase alfa secundaria proveniente de la transformación de beta en

los ciclos térmicos. Sin embargo existen algunos investigadores que señalan que la distinción entre la alfa primaria y la secundaria es arbitraria y que la única diferencia es el tamaño de la fase alfa. Este último tipo de alfa puede presentar diferentes morfologías como son: aserrada, acicular, placas, widmanstätten y alfa prima α' (martensita).^[8]

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 beta. Esta morfología es producida por un mecanismo de nucleación y crecimiento a lo largo de los planos cristalográficos preferenciales en la fase beta (matriz) (planos habitos). En algunos casos se presenta con una apariencia de cesta entretejida (“basket-weave”), característica de la estructura widmanstätten. Por lo tanto los términos alfa acicular y alfa widmanstätten generalmente son sinónimos.^[11]

Bajo ciertas condiciones (deformación en caliente o recocido por encima de beta transus con enfriamiento lento) precipitan granos alargados de fase alfa a lo largo de los planos preferenciales de la matriz beta, con un ancho superior a la de alfa acicular y que se denomina “alfa plate.like” (alfa tipo placa) por su apariencia.^[11]

La alfa prima α' o martensita es una estructura de no equilibrio (metaestable) de alfa supersaturada producida por una transformación sin difusión a partir de la fase beta. 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. La martensita del titanio difiere de los aceros al carbono, en que la primera no genera una ganancia sustancial de resistencia.^[11]

En el titanio normalmente se presentan dos tipos de martensita la llamada alfa prima α' que presenta una estructura cristalina hexagonal y la alfa dos prima α'' que cristaliza en un sistema ortorrómbico.^[10,12,13]

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 alfa dos prima α'' se puede formar atérmicamente o inducida por deformación, mientras la martensita alfa prima α' solo puede ser formada por un enfriamiento rápido o temple.^[10]

2.3. Aleaciones tipo β

En las aleaciones tipo alfa + beta y beta, siempre existe algo de la fase beta 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 alfa + beta, o monofásico beta.^[1]

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.^[10,14]

2.4. Aleaciones tipo $\alpha + \beta$

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 y 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.^[1]

Las microestructuras equiaxiales las cuales están constituidas por una matriz de fase α y la fase β se encuentra 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 2.1. la presencia de ambas fases durante la deformación en caliente previene el engrosamiento de la estructura que se produce cuando este se realiza unicamente en presencia de la fase β .^[1]

Cuando el recocido de recristalización se realiza por debajo de M_s se obtiene una microestructura fina compuesta de granos alfa y b mientras que si se realiza por encima de M_s (RD) se obtiene una microestructura “duplex” compuesta de grano α y regiones laminares $\alpha + \beta$.^[1]

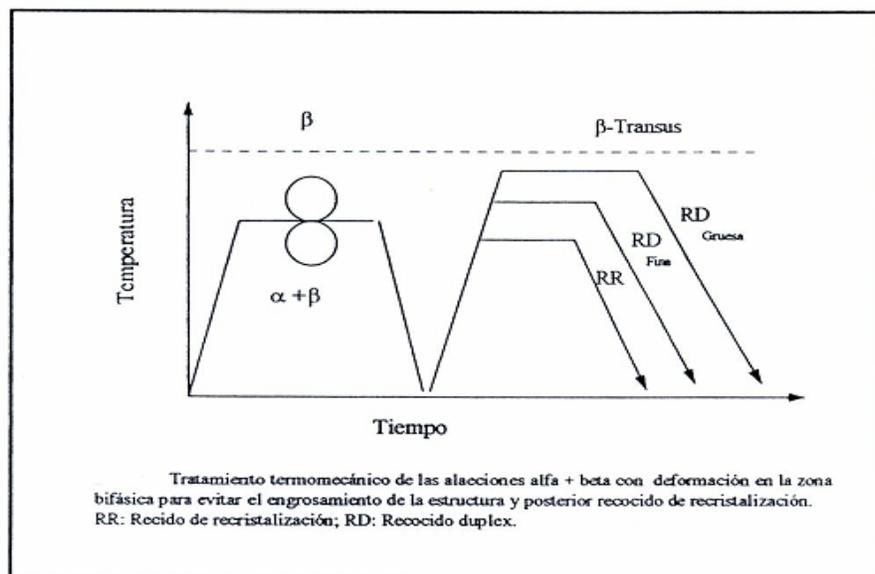


Fig 2.1. Tratamiento termomecánico para obtención de microestructura tipo equiaxial^[1]

Todas las aleaciones de este tipo contienen elementos aleantes estabilizadores de fase β (4-6%), que endurecen poco la aleación, pero posibilitan el tratamiento térmico, y elementos estabilizadores de la fase α que endurecen esta fase.^[1]

La aleación Ti6Al4V (IMI 318, L-7301), desarrollada antes del año 1955, es la más conocida y empleada; 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. Suele tratarse con solución en la zona $\alpha + \beta$, pero puede hacerse en zona β si se desea mayor resistencia a la fatiga y tenacidad a la fractura. Esta aleación es la más conocida y desarrollada, pudiendo encontrarse hasta doce variantes de la misma, incluidas las ELI y la llamada súper ELI, de menor contenido en elementos intersticiales que la ELI. Como una variante de la Ti-6Al-4V puede considerarse también a la Ti-6Al-7Nb (IMI 317), pero posiblemente, con una mayor biocompatibilidad, al sustituir el vanadio por el niobio.^[9]

Buscando un mayor aprovechamiento de las posibilidades que se consiguen con el tratamiento térmico y dado que el mayor endurecimiento lo proporciona la maduración de la fase β retenida en el temple^[7], se desarrollaron a finales del decenio de los años 60 aleaciones con elementos que bajan la temperatura M_f . Así se desarrollaron las aleaciones Ti-6Al-6V-2Sn-0,7Fe, Cu (Ti 662, L-7303), Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (Ti 6246, L-7306) y Ti-4Al-4Sn-4Mo-0,5Si (IMI 551). Todas ellas se tratan por solución en la región $\alpha + \beta$.^[9]

Para obtener mayor templabilidad y poder emplearlas en piezas de mayor tamaño, se desarrollaron en la década de los 70 las aleaciones Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17) y Ti-4Al-4Sn-4Mo-0,5Si (IMI-551). Esta última tenía un mejor comportamiento en fluencia debido a su contenido de silicio; con el mismo fin se produjeron las aleaciones Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si (IMI-550) y Ti-11Sn-4Mo-2,25Al-0,2Si (IMI-680).^[9]

2.5. Diagrama ternario Ti-Al-V

Los diagramas de fases binarios del titanio con sus elementos estabilizadores figuras 2.2 y 2.3, se rigen por el criterio de Luke^[36] que dice:

Para aleantes con valencia mayor que 4, la fase que se estabiliza en la fase β (estructura bcc) de alta temperatura, esto corresponde a los elementos V, Nb y Mo y para aleantes con valencia menor que 4, la fase que se estabiliza es la fase α (estructura hcp) de baja temperatura, esto corresponde a los elementos Al, Sn.

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 un sistema de dos fases.^[15]

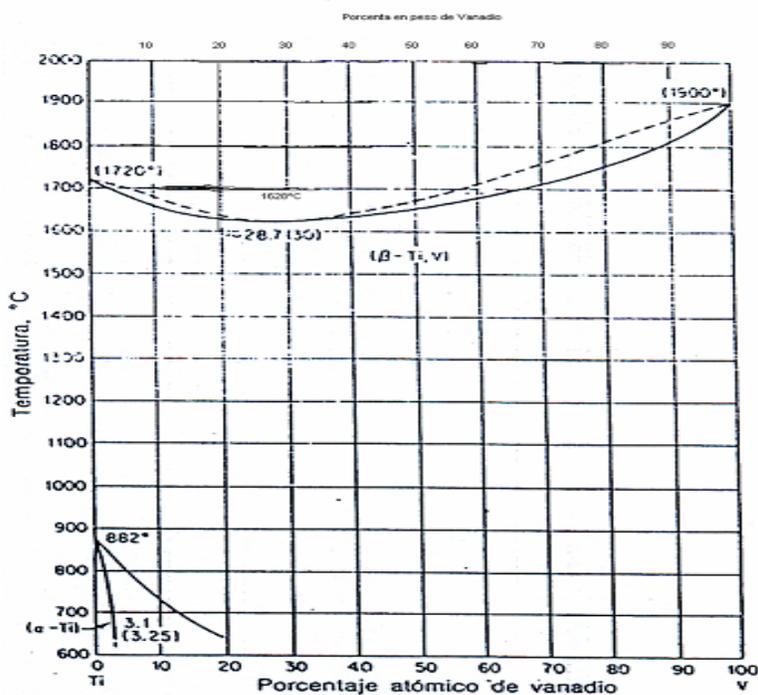


Fig 2.2 Diagrama de fases TiV.

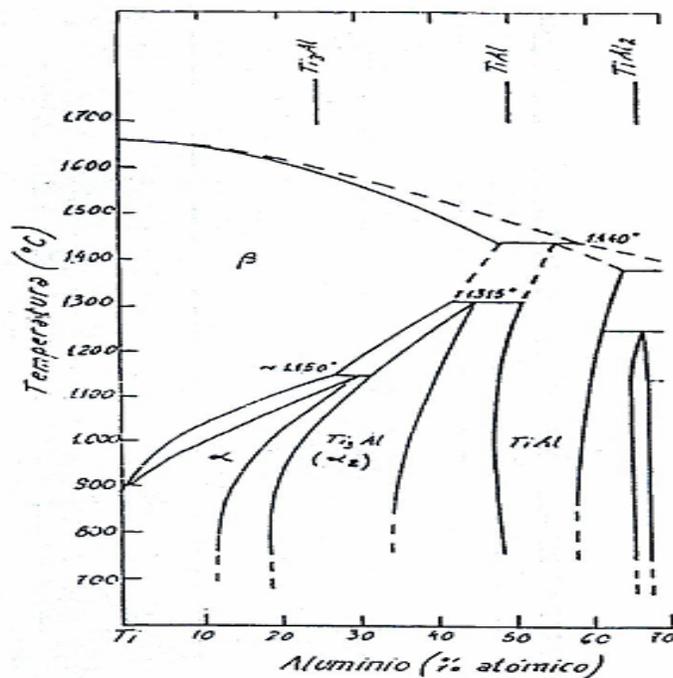


Fig 2.3. Diagrama de fases TiAl

En la Figura 2.4, se presentan tres cortes isotérmicos del diagrama ternario TiAlV a la temperaturas 1073 1273 1373 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 a b se contrae con el aumento de la temperatura hasta casi desaparecer a 1373 K.

3. BIOCOMPATIBILIDAD Y SOLICITACIONES MECÁNICAS DE LOS IMPLANTES METÁLICOS

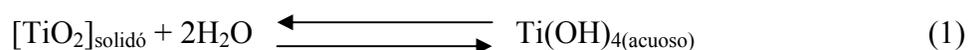
La compatibilidad biológica de un material está íntimamente vinculada a la respuesta tisular tolerante o intolerante, desencadenada por la alteración química que supone la inclusión y permanencia en el interior del organismo del implante y/o los productos de su descomposición. En realidad ningún implante disponible hoy día es entera y perfectamente admisible por los tejidos, por tanto, todos tienen un cierto carácter de cuerpo extraño.^[16]

Es esta incompleta compatibilidad la que motiva que Clark y colaboradores^[17] definan a un material biológicamente inerte como “aquel que no destruye la vitalidad de los tejidos adyacentes, que no provoca una reacción inflamatoria mayor que la ocasionada por el trauma de su inserción y por su presencia física como estructura no viva que no impide los procesos de reparación fibrosa u ósea”.

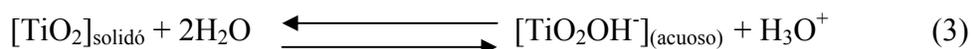
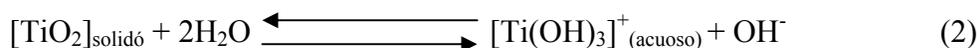
La falla de los implantes metálicos ocurre, cuando se interrumpe el equilibrio del sistema implante-organismo. Este equilibrio se basa sobre la estabilidad mecánica y biológica. La estabilidad mecánica puede interrumpirse si el material del implante utilizado, presenta insuficiencia en sus propiedades mecánicas como tener una carga de rotura baja, bajo módulo de elasticidad, etc., estos son factores decisivos para determinar la exclusión de este material. No todos los materiales son aptos para ser empleados en todo tipo de implante. El titanio por ejemplo, presenta una ductilidad totalmente inestable totalmente indeseable en las placas de osteosíntesis. Algunas aleaciones cobálticas no admiten la flexibilidad necesaria y conveniente en sistemas endomedulares. Ciertos aceros no alcanzan la rigidez necesaria en una prótesis femoral.^[10]

4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LA CAPA DE APATITA EN EL TITANIO

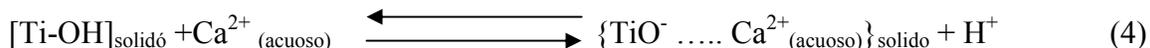
La superficie del titanio que se encuentra naturalmente recubierta por una fina capa de oxido ha sido estudiada en distintos medios que simulan los fluidos corporales como saliva, solución buffer fosfatada salina, suero y SBF. ^[18] La disolución del oxido de titanio desde el punto de vista termodinámico puede ser representado por la siguiente reacción:



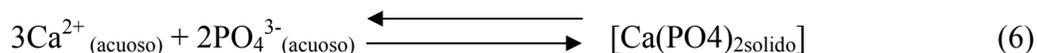
La mayoría de las especies disueltas se encontraran sin carga, ^[19] por ello que la presencia de una pequeña cantidad de productos de corrosión cargados, se espera que induzca reacciones bioquímicas no deseadas, tales como fuertes enlaces y despliegues de proteínas:



Los iones de calcio presentes en la solución SBF tenderán a atacar la superficie de oxido 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 incrementara con respecto al tiempo de inmersión: ^[20]



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:



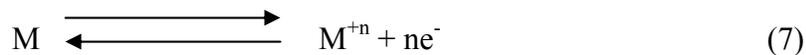
Estudios en inmersión de muestras de CpTi y Ti-6Al-7Nb usando como electrolito HBSS (Hanks balanced SALT solution), determinaron que las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti-6Al-7Nb presentan un comportamiento similar al CpTi^[12], Sin embargo se noto una pequeña disminución en las cinéticas de deposición de fosfatos calcicos provenientes de la solución para las aleaciones antes mencionadas.^[18]

5. CORROSIÓN

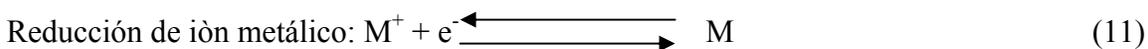
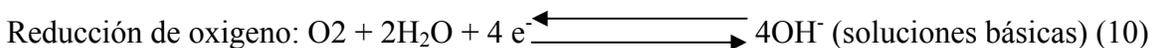
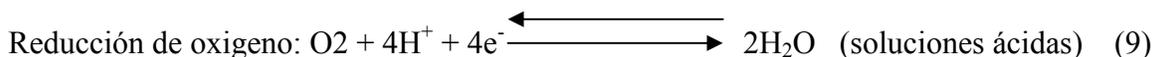
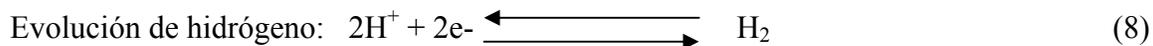
La corrosión es un proceso químico o electroquímico, en el cual el metal transfiere electrones al medio donde se encuentra y este pasa de una valencia cero a un valor positivo z. El medio puede ser un liquido, gas o un híbrido de sólido-acuoso. Estos medios serán llamados electrolitos cuando ellos tengan su propia transferencia de electrones.^[21]

Un electrolito es análogo a una solución conductora, la cual contiene iones positivos y negativos llamados, cationes y aniones respectivamente. Por ejemplo el agua pura contiene iones H^+ cargados positivamente y iones OH^- cargados negativamente en cantidades iguales, por tanto, el electrolito puede ser agua pura, agua de mar, sangre, plasma, etc. Para completar el circuito se requiere de dos electrodos, un ánodo y un cátodo, los cuales deben estar conectados. Los electrodos pueden ser dos diferentes clases de metales o distintas áreas sobre la misma pieza del metal. Para que fluya la electricidad debe haber un diferencial de potencial entre los electrodos. El proceso de corrosión conlleva a las siguientes reacciones:^[21]

Reacción anódica:



Posibles reacciones catódicas:



5.1. Tipos de Corrosión

5.1.1 Ataque uniforme

Es la forma más común y se caracteriza por una reacción química o electroquímica que se produce sobre una superficie metálica completa o sobre un área extensa. El metal o aleación se va adelgazando progresivamente hasta que falla. Este tipo de corrosión en base al tonelaje, representa la mayor cantidad de metal que se destruye por efecto de la corrosión. Sin embargo desde el punto de vista técnico no se considera grave, debido a que permite estimar la vida útil de los equipos.^[22]

5.1.2. Picaduras

Es un ataque localizado con resultados muy perjudiciales (fallas prematuras) del equipo. Las perforaciones por el picado son generalmente pequeñas, aunque pueden

llegar a ser grandes. Es una de las formas de corrosión más destructivas y difíciles de atacar.^[22]

5.1.3. Corrosión galvánica

Cuando dos metales se sumergen en un medio corrosivo o solución conductora, se produce una diferencia de potenciales entre ellos. Si están en contacto directo o conectados eléctricamente esa diferencia de potenciales origina un flujo de corriente entre ellos y el metal más resistente permanece sin atacar. Se dice entonces que el metal menos resistente se convierte en anódico y el más resistente en catódico. La fuerza o fuente que dirige este proceso es la diferencia de potencial que se produce entre ambos metales.^[22]

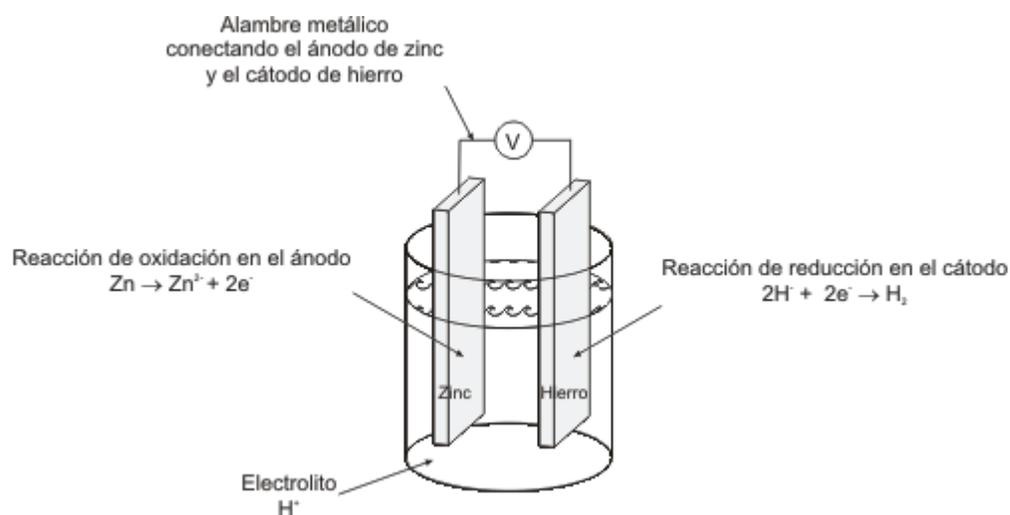


Fig. 2.5. Esquema general de la corrosión galvánica

5.1.4. Corrosión por hendiduras (crevice corrosion)

Es un tipo de corrosión localizada que ocurre como su nombre lo indica en hendiduras, hoyos, en superficies de empacaduras, remaches o tornillos, juntas solapadas etc. Este tipo de ataque está asociado a pequeños volúmenes de solución o medios corrosivos estancados.

Las hendiduras deben ser suficiente abiertas para que la solución entre y lo suficientemente estrecha, para mantener una zona de estancamiento. Por esta razón ocurre en aberturas de milésimas de pulgadas. Las empacaduras fibrosas son promotoras de zonas de estancamiento. Ocurre en muchos medios, pero es mas intensa en los que contienen cloruros. Esto se debe a que el proceso se hace autocatalítico derivado de las siguientes reacciones: [22]

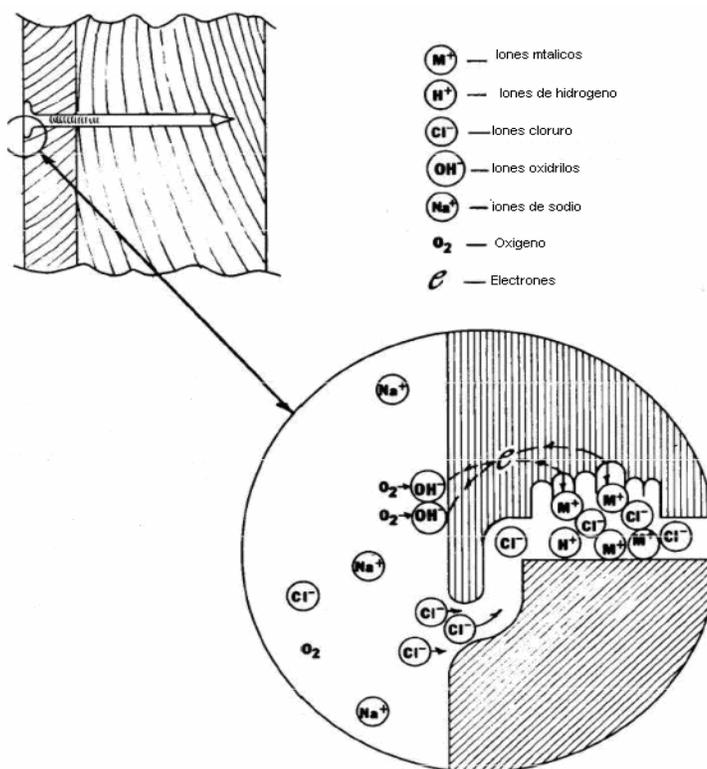
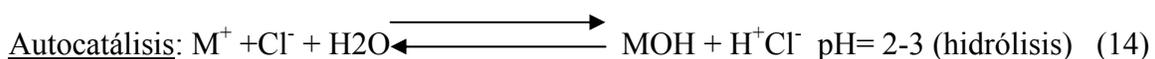
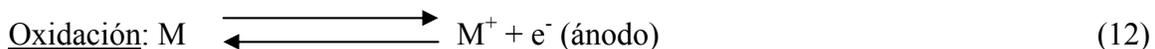


Fig.2.6. Esquema general de la corrosión por hendidura

5.1.5. Corrosión intergranular

La actividad química o energía es mayor en los límites de grano que en el resto de la estructura. Generando bajo ciertas condiciones un ataque localizado en las zonas adyacentes a los límites de grano. Este fenómeno se puede producir por impurezas, 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.^[22]

5.1.6. Corrosión erosión

Es la aceleración del ataque de destrucción de un metal, debido al movimiento de un fluido corrosivo sobre la superficie. Generalmente ese movimiento es muy rápido y esta acompañado de desgaste o abrasión. El metal es removido de su superficie como iones metálicos o forma productos de corrosión de sólidos que son arrancados mecánicamente desde la superficie metálica.^[16]

5.1.7. Corrosión por esfuerzos

Tiene lugar cuando un metal se agrieta por la presencia simultánea de esfuerzos de tensión, en presencia de un medio corrosivo. Durante el agrietamiento se observa un ataque severo en la mayor parte de la superficie y el fenómeno tiene consecuencias graves ya que puede ocurrir a niveles de esfuerzos comprendidos dentro de los típicos de diseño.^[16]

5.2. 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 de 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 provocó una ligera decoloración), es solo superado por el oro, el platino y la plata.^[9]

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.^[9]

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.^[9]

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, por anodinado la capa de óxido.^[9]

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.^[9]

Para mejorar su comportamiento se emplea la aleación catódica con metales nobles (por ejemplo, Ti-O, 2Pd), los cuales elevan el potencial electroquímico; para aumentar la estabilidad termodinámica se utilizan aleaciones con níquel y molibdeno (Ti-2Ni, Ti-O, 8Ni-O, 3Mo) que mejoran el comportamiento en algunos ambientes y el comportamiento frente a la corrosión en condiciones de aireación diferencial.^[9]

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

Desde algunos años, el titanio ha sido utilizado en aplicaciones medicas y las aleaciones de titanio han sido desarrolladas, para su uso en equipos médicos como prótesis de articulaciones, tornillos e implantes dentales. Esto debido a sus excelentes propiedades mecánicas, buena resistencia a la corrosión en fluidos biológicos^[23] y su baja toxicidad.^[24]

Tamilselvi y colaboradores,^[24] por medio de técnicas electroquímicas analizaron el comportamiento a la corrosión de las aleaciones Ti6Al7Nb y Ti6Al4V en fluido corporal simulado (SBF), obteniendo como resultados bajas velocidades de corrosión para ambas aleaciones (10^{-6} A/cm²), un aumento en el potencial de corrosión directamente proporcional al tiempo de inmersión en SBF y la formación de una película porosa de apatita, generada por la interacción del SBF con la película de oxido de titanio. La formación de esta película porosa fue corroborada mediante estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica, por medio de estos estudios se percibió un cambio en la resistencia de la película pasiva de oxido de titanio, la cual puede ser atribuida a cambios estructurales de la película o a cambios de la conductividad iónica o eléctrica de la capa. En el caso de la aleación Ti6Al4V, ha sido reportado que el oxido de vanadio formado en la superficie de la aleación se disuelve por la presencia de iones Cl⁻ en la solución de Hank's.^[3] La disolución del óxido de vanadio genera como resultado la

generación y difusión de vacancias en la capa de óxido de la aleación Ti6Al4V. Este fenómeno se asocia con cambios en el comportamiento pasivo del material. En la Figura 2.7. se observa el mecanismo de corrosión propuesto por Gonzalez y Mirzca Rosca,^[4] el cual se representa a través de un circuito equivalente, que permite describir los datos registrados durante los ensayos de impedancia. La figura 2.7. a) corresponde, al caso donde los tiempo de exposición de las muestras, al fluido corporal simulado SBF son cercanos a 0 hora, presentado una película simple la cual es el óxido de titanio. El circuito equivalente esta representado por: $R_s(Q_1, R_1)$ es la resistencia de la solución electrolítica, Q_1 es la doble capa de capacitancia y R_1 es la resistencia a la transferencia de carga del óxido de titanio. La figura 2.7. b) corresponde a los casos donde las muestras han sido expuestas al fluido corporal simulado SBF, por tiempos prolongados, este circuito presenta una doble y es representado por: $R_s(Q_1, Q_2; R_1, R_2)$ es la resistencia de la solución electrolítica, la Q_2 y R_2 corresponden, a la doble capa de capacitancia y a la resistencia de transferencia de carga del óxido de titanio respectivamente, mientras Q_1 y R_1 son la doble capa de capacitancia y a la resistencia de transferencia de carga de la película porosa de apatita respectivamente.

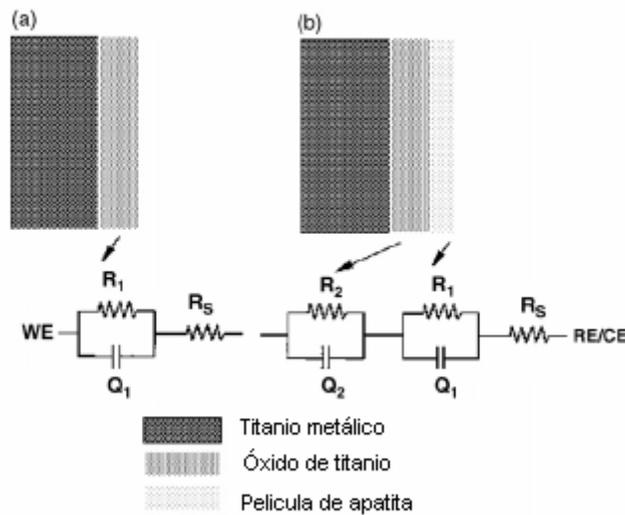


Fig. 2.7. Circuito representativo de la doble película pasiva.^[24]

Este modelo también ha sido utilizado y corroborado por diversos estudios,^[5,6] estableciéndose como la teoría mas aceptada del mecanismo de pasivación y corrosión del titanio y sus aleaciones

5.3. Pasividad

Un metal pasivo es aquel que es activo en la serie electroquímica, pero que no obstante se corroe a una velocidad muy lenta. La pasividad es la propiedad fundamental de la resistencia útil y natural a la corrosión de muchos metales estructurales, incluidos el aluminio, cromo, aceros inoxidable y el titanio. Algunos metales y aleaciones se pueden pasivar por exposición de cromatos o nitritos, o por la polarización anódica a densidades de corriente lo suficientemente elevadas.

Faraday señaló que una baja velocidad de corrosión no es por si sola una medida de la pasividad. En su lugar, estableció que la magnitud de la corriente producida en la pila contra el platino es un criterio mejor, sobre cuya base el hierro es pasivo pero no el cinc. Esto en esencia define a un metal pasivo, al igual que se hace en la actualidad, como aquel que es polarizado apreciablemente por una pequeña corriente anódica.^[22]

5.3.1 Mecanismo de pasivación

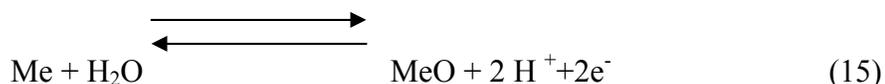
La teoría mas firme de la pasivación admite que ella proviene de una capa fina de óxido u otro producto que constituye una película tridimensional de espesor definido. El mecanismo de formación de esta película es en general diferente dependiendo del material por ejemplo para la Pb en SO_4 se sabe que se forman núcleos de crecimiento del producto pasivante, sin embargo en el hierro y los aceros inoxidable, el mecanismo no es por nucleación y crecimiento del óxido por que el proceso se realiza con suma rapidez y se cree que en estos casos la pasivación se alcanza con la formación de monocapas de óxido o hidróxido del metal en disolución esto según Hoar.^[25]

Según estos investigadores al aumentar el potencial del metal la reacción de formación directa del óxido se hace termodinámicamente favorable con respecto a la reacción de disolución del metal. Según estos autores los átomos de una superficie metálica opuesta a una solución acuosa diluida y que no contenga gran cantidad de iones fácilmente absorbentes están en contacto con las moléculas de agua absorbida.

Cuando se tienen potenciales mas positivos que el potencial de carga cero los dipolos de H₂O están orientados con el átomo de oxígeno unido a la superficie del metal. Por encima del potencial termodinámico de formación de óxido ocurre un proceso cinético y atomísticamente que es la pérdida de 2 protones que pasan a otras moléculas de H₂O y la formación del óxido.^[22]

5.3.2. Potencial de pasivación

La pasivación aparece a un potencial determinado, denominado el potencial de Flade, que varía según el metal y el medio corrosivo considerado. Numerosos estudios han relacionado el valor de este potencial con el mecanismo de pasivación. Se cree que el potencial de Flade varía con el pH de las soluciones y se tiene que a partir de los datos de la variación del potencial de Flade con el pH se encuentra una relación del tipo $E_f = E_o - 0,058 \text{ pH}$. El hecho de obtener la misma dependencia del potencial de Flade con un pH en diferentes metales sugiere estar en presencia de un electrodo del tipo metal / óxido. La reacción que se supone ocurre en dicho electrodo puede ser:



De esta reacción es de donde proviene la idea de relacionar el potencial de Flade con el potencial de equilibrio termodinámico al cual se produciría la reacción de formación de óxido.^[22]

6. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

6.1. Potencial de Corrosión

La medición del potencial de corrosión es un concepto relativamente simple y el principio fundamental es muy usado en la industria para monitorear la corrosión y el reforzamiento del acero en concreto y estructuras como tuberías de línea enterradas bajo protección catódica. Cambios en el potencial de corrosión pueden también dar una indicación del comportamiento activo/pasivo en aceros inoxidable. 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. Las mediciones de potencial de corrosión son usualmente clasificadas como un método indirecto e intrusivo.^[26]

6.2. Resistencia de Polarización Lineal

La técnica electroquímica de polarización lineal es usada para medir la velocidad absoluta de corrosión, usualmente expresada en mili-pulgada por año (mpy). La polarización lineal es llamada frecuentemente “Resistencia de Polarización”. Las medidas de polarización pueden ser realizadas muy rápidamente, usualmente en menos de diez minutos. Una excelente correlación puede ser determinada frecuentemente entre la velocidad de corrosión obtenida por polarización lineal y el método convencional por pérdida de masa.^[27]

Las medidas de polarización lineal son realizadas por el registro de un intervalo de potencial, el cual es muy cercano al potencial de corrosión E_{oc} . El intervalo del potencial es generalmente 25 mV alrededor el E_{oc} . La corriente resultante es graficada vs. Potencial (Figura 2.8.). La corriente de corrosión, i_{corr} , esta relacionada con la inclinación (pendiente) del gráfico y viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_b}{2.3 (i_{\text{corr}}) (\beta_a + \beta_b)} \quad (16)$$

Donde $\Delta E / \Delta I$ (R_p) = pendiente del gráfico de polarización lineal. Esta pendiente tiene unidades de resistencia, de ahí que, la resistencia de polarización lineal esta en Ohms.

β_a, β_b = pendientes anódicas y catódicas de Tafel (pueden ser determinadas por el gráfico de Tafel).

i_{corr} = corriente de corrosión, μA

Reordenando la ecuación 16 se tiene:

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_b}{2.3 (\beta_a + \beta_b) R_p} \quad (17)$$

La corriente de corrosión puede ser descrita directamente como la velocidad de corrosión en la siguiente ecuación.

$$V_{\text{corr}} = \frac{0.13 i_{\text{corr}} (\text{E. W.})}{d} \quad (18)$$

Donde:

E. W. = peso equivalente de la especie corroída (g)

d = densidad de la especie corroída (g / cm^3)

i_{corr} = densidad de corriente de corrosión ($\mu\text{A} / \text{cm}^2$)

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{1}{i_{\text{corr}}} \quad (19)$$

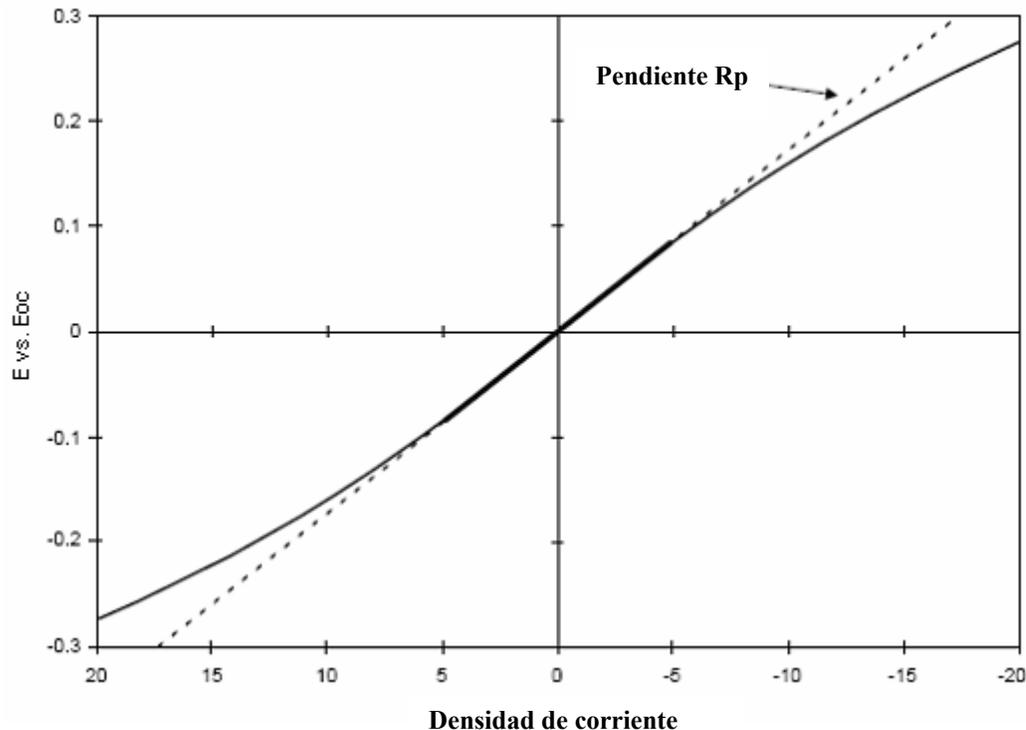


Fig. 2.8. Curva típica de resistencia a la polarización lineal ^[28]

6.3. Polarización Potenciodinámica

Este método es el más 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. ^[28]

La Figura 2.9. 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

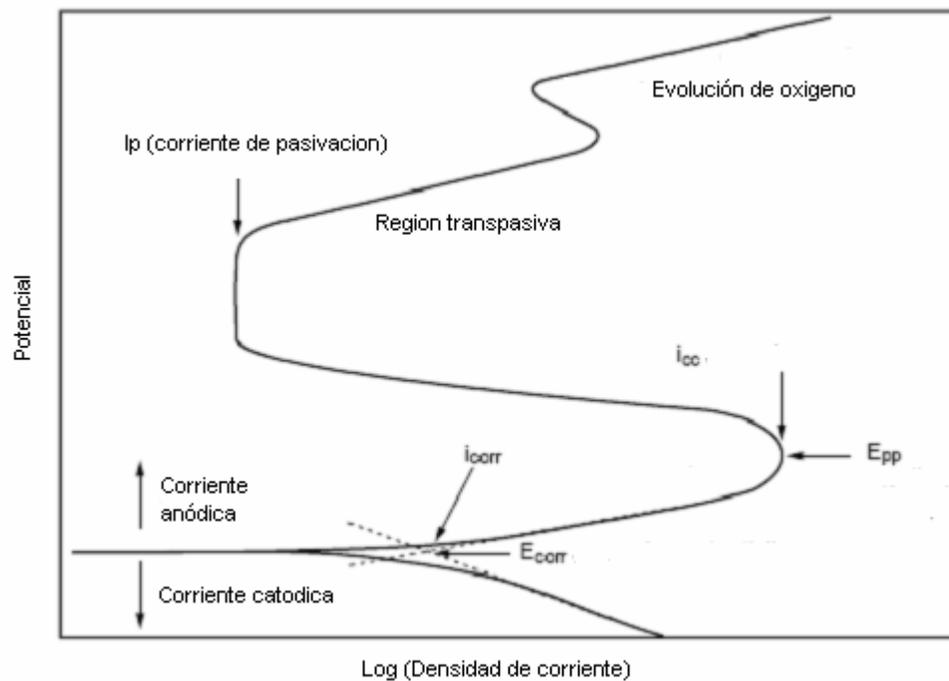


Fig. 2.9. Curva típica de polarización potenciodinámica ^[28]

CAPITULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado, para la obtención de las muestras, la caracterización de la aleación Ti6Al4V en su condición de entrega, la realización de los ensayos electroquímicos y la evaluación de los productos formados y el daño generado después de éstos.

1. OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS

A partir del material en su condición de entrega (laminada en caliente, recocida y enfriada al aire) , esto es una barra de una aleación Ti6Al4V de diámetro $\approx 1,27$ cm se realizaron cortes transversales obteniendo discos de altura ≈ 1 cm. Estas secciones se obtuvieron con una cortadora de disco abrasivo marca Bhuler.

2. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN SU CONDICIÓN DE ENTREGA

2.1. Análisis químico

Con el fin de corroborar la composición química de la aleación en estudio se realizaron los análisis químicos de los elementos Ti, Al, y V, a las muestras en su condición de entrega mediante técnicas de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (I.C.P.) determinando el porcentaje en peso de los elementos antes mencionados.

2.2. Caracterización metalográfica

2.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (M.E.B)

Para la caracterización microestructural mediante microscopía electrónica de barrido se siguió la preparación metalográfica convencional: se desbastaron con papel de carburo de silicio nº 180, 240, 320, 400, 600, 1200, 2000, Posteriormente las muestras se pulieron con alumina de 1µm, 0,3 µm y 0,05 µm, sobre paños de tela sintética y por último se atacaron por inmersión en el reactivo kroll's (1 ml de HF + 3 ml de HNO₃ en 1000 ml de agua destilada) durante 1 minuto. Esta caracterización se llevó a cabo mediante dos microscopios electrónicos de barrido, uno marca Hitachi modelo S-2440 y otro marca Philips modelo CM-20, ambos con un potencial de aceleración de 20 KV y las imágenes fueron obtenidas en el modo de electrones secundarios. Además se realizó la caracterización de las fases presentes mediante un microanálisis químico por Espectroscopia de Rayos X por Dispersión de la Energía (E.D.S) acoplado al M.E.B. marca EDAX modelo DX4.

3. ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS

3.1. Electrodo de trabajo

Se utilizaron como electrodos de trabajo discos del material en su condición de entrega de 1 cm de altura y un área $\approx 1,267 \text{ cm}^2$. Primero se estableció el contacto de la muestra de trabajo soldando un cable de cobre Nº 16, el cual es previamente insertado en tubo de vidrio con forma de L. Seguidamente se verificó la conductividad eléctrica de la muestra y se procedió a embutir la muestra en una resina comercial en frío con una relación en peso 5 resina: 1 endurecedor. Luego se prepararon metalográficamente las superficies de las muestras que serán expuestas, como se ha descrito anteriormente. Finalmente, la muestra fue desengrasada con alcohol técnico

mediante la inmersión en un equipo de ultrasonido, enjuagada con acetona y secada con aire caliente. En la Figura 3.1 se puede observar el montaje de los electrodos de trabajo.

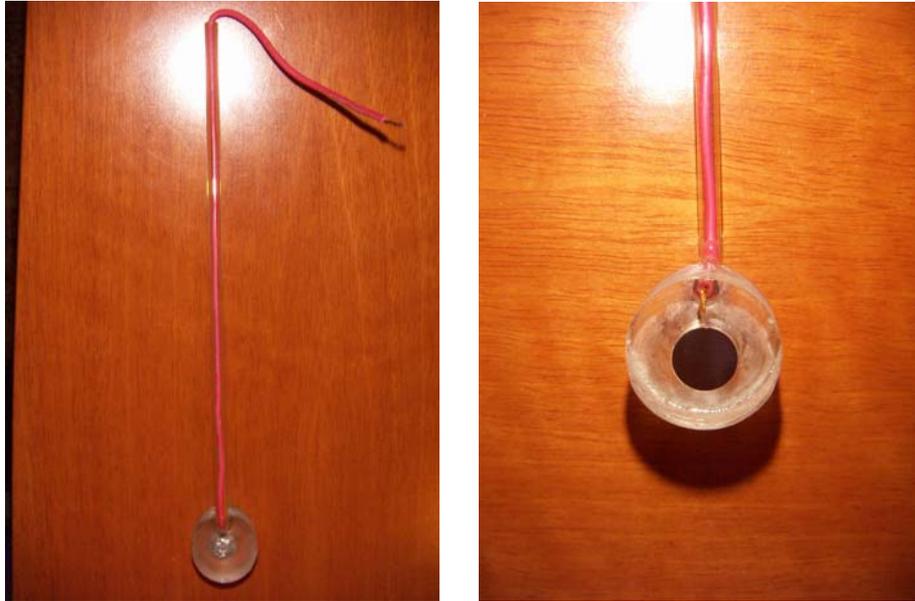


Fig. 3.1. Montaje de los electrodos de trabajo para los ensayos electroquímicos

3.2. Solución de trabajo

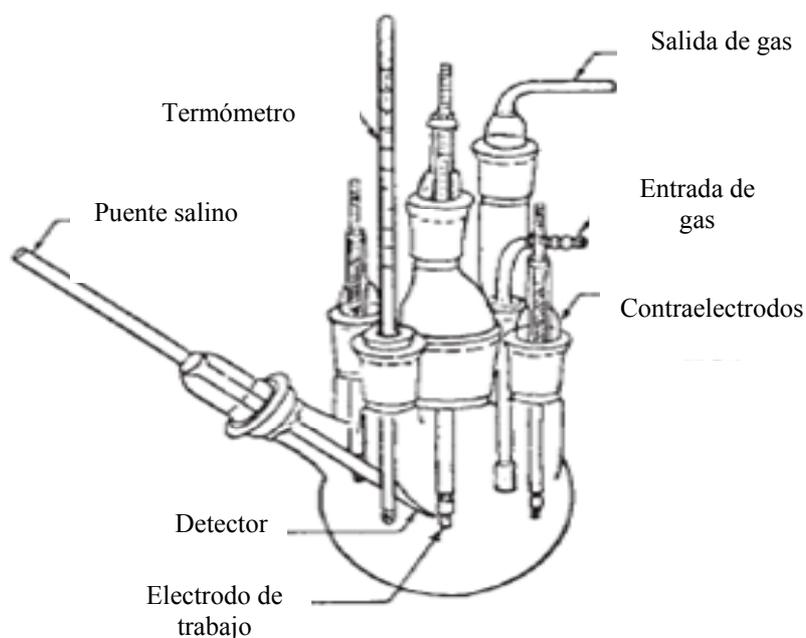
La solución de trabajo utilizada para los ensayos electroquímicos correspondió a un fluido corporal simulado (SBF), de la cual se prepararon 20 litros de solución. En la Tabla 3.1, se resume la composición química expresada en (g/L) de cada uno de los componentes de la solución, así como el orden en cual fueron disueltos en ésta. El control de pH se realizó con la adición de HCl 1N para establecerlo dentro de un intervalo de 7,2-7,4, para lograr simular el pH del plasma sanguíneo en el cuerpo humano.

Tabla 3.1 Composición química del fluido corporal simulado (SBF)

Reactivo	Composición (g/L)
NaCl	7,996
NaHCO ₃	0,350
KCl	0,224
K ₂ PO ₄ ·3H ₂ O	0,228
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,305
CaCl ₂	0,278
NaSO ₄	0,071
(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	6,057

3.3.Celda de trabajo

En la Figura 3.2, se muestra la celda universal de 5 entradas utilizada en los ensayos electroquímicos. Esta celda está compuesta por la muestra de trabajo (orificio central) los contraelectrodos de grafito puro (orificios laterales), electrodo de calomelano saturado (SCE), (orificio oblicuo) y un termómetro (orificio lateral secundario).

**Fig. 3.2** Celda universal de ensayos electroquímicos de cinco entradas

3.4. Ensayo de resistencia a la polarización

Muestras de la aleación Ti6Al4V fueron ensayadas mediante resistencia a la polarización lineal, luego de ser expuestas en una solución (SBF) durante 0,180 y 360 horas, controlando la temperatura (37°C) durante el ensayo, mediante un baño termoestático como se aprecia en la Figura 3.3. Las muestras con tiempo de exposición 0 horas, se introdujeron directamente en la celda de trabajo a una temperatura de 37°C y se midió el potencial de corrosión a circuito abierto (Eoc) por un lapso de 1 hora, antes de realizar los ensayos electroquímicos. Las muestras con tiempos de exposición de 180 y 360 horas, se introdujeron en la celda de trabajo con solución fresca a una temperatura de 37°C , esperando un lapso de 10 min para estabilizar el Eoc, antes de realizar los ensayos electroquímicos.

Los ensayos de resistencia a la polarización lineal (R_p) se efectuaron, usando como referencia el procedimiento descrito en la norma ASTM G59-97,^[29] con la salvedad de realizar el barrido de potencial de $E = -20\text{ mV}$ a $E = 20\text{ mV}$ con respecto al potencial (Eoc), con la finalidad de crear una menor perturbación, como es recomendado por Pérez^[21]. Estos ensayos se realizaron por duplicado para cada una de las muestras esperando un lapso de 10 min entre cada uno para permitir la estabilización del Eoc.

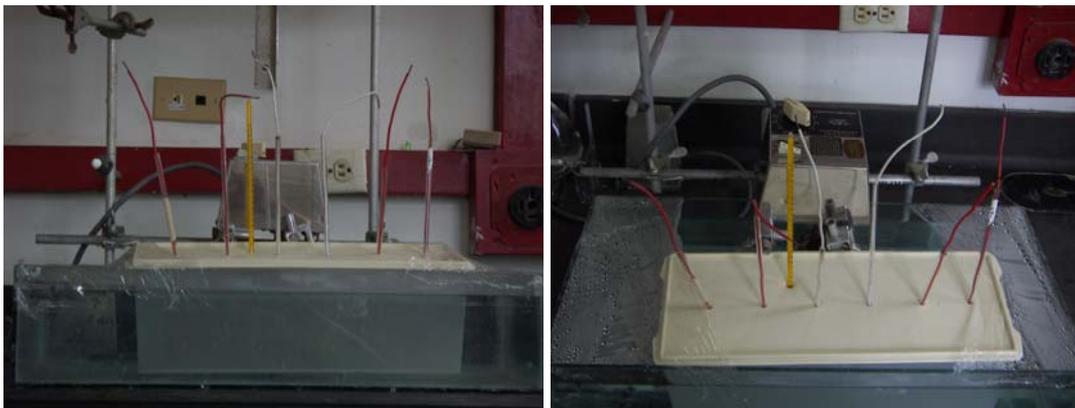




Fig.3.3. Montaje de los ensayos de inmersión

3.5. Ensayos de polarización potenciodinámica

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron por triplicado después de los ensayos de resistencia a la polarización lineal, para cada uno de los tiempos de exposición de las muestras a la solución SBF (0,180 y 360 horas). Estos ensayos se realizaron naturalmente aireados a una temperatura de 37 °C, con un potencial inicial $E = -300$ mv con respecto al Eoc y un potencial final $E = 1600$ mv con respecto al electrodo de referencia (SCE). La velocidad de barrido de potencial correspondió a 0,334 mv/s. Por medio de estos ensayos se determinaron las zonas activas/pasivas de la aleación.

3.6. Obtención de las curvas

Tanto las curvas de resistencia a la polarización lineal, como las curvas de polarización potenciodinámicas de las muestras en estudio, se obtuvieron usando un potenciostato/galvanostato de barrido, marca Gamry, modelo DC-105. Este instrumento varía automáticamente el potencial a una velocidad constante entre dos potenciales presentes y registra una curva de potencial (E vs. ESC) versus logaritmo de la densidad de corriente (A/cm^2). Como electrodo de referencia se utilizó un

electrodo de calomelano saturado (SCE), los contraelectrodos empelados fueron de grafito de alta pureza y los ensayos se realizaron a una temperatura de 37 °C. En la Figura 3.4, se observa el montaje experimental utilizado para realizar los ensayos electroquímicos.





Fig. 3.4. Montaje experimental para la realización de los ensayos electroquímicos

- a) Vista general del montaje experimental
- b) Celda electroquímica
- c) Potenciostato/galvanostato
- d) Controlador de temperatura (recirculador)

4. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS Y DAÑO DE CORROSIÓN DE LAS SUPERFICIES EXPUESTAS

Se realizó una caracterización de las superficies de las muestras expuestas a 0, 180 y 360 horas después de ser ensayadas electroquímicamente. De manera de determinar la morfología y composición química elemental de los productos formados. Para este análisis se utilizaron dos microscopios electrónicos de barrido, uno marca Hitachi modelo S-2440, otro marca Philips modelo CM-20, ambos con un potencial de aceleración de 20 KV y para el microanálisis químico se empleó un Espectrómetro de Rayos X por Dispersión de la Energía (E.D.S) acoplado al M.E.B. marca EDAX modelo DX4. Las imágenes fueron obtenidas aplicando un potencial de aceleración de 20 KV y en el modo de electrones secundarios, previamente metalizando las superficies de las muestras con una aleación Pt-Pd con un Sputter Marca Hitachi modelo E 102 ion. Posteriormente se evaluó el daño generado sobre la superficie una vez removidos los productos formados durante los ensayos electroquímicos, utilizando el reactivo Kroll's (1 ml de HF + 3 ml de HNO₃ en 1000 ml de agua destilada) durante un intervalo de tiempo 1- 2 min.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización del material en su condición de entrega

1.1. Análisis Químico

La Tabla 4.1, presenta los resultados del análisis químico realizado a la aleación de Ti6Al4V mediante las técnicas 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 4.1. Análisis químico elemental de la aleación Ti6Al4V por I.C.P.

Elemento químico	% en peso
Ti	89,91
Al	6,18
V	3,91

A partir del análisis químico de la aleación en estudio se pudo corroborar que ésta corresponde a una aleación designada como Ti6Al4V, la cual puede ser utilizada como biomaterial, siguiendo la especificación del porcentaje en peso de los elementos Al y V, descrita en la norma ASTM F-1472.^[30]

1.2. Caracterización metalográfica

1.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido (M.E.B.)

El estudio de la microestructura de aleación en estudio se realizó mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido y microanálisis químico por E.D.S., de manera de identificar las fases típicas de la aleación, así como de obtener los principales elementos químicos que la conforman.

La caracterización microestructural por M.E.B.- E.D.S. reveló la presencia de una microestructura bifásica constituida por una matriz de fase α (rica en Al) y con β (rica en V), ésta última distribuida en los bordes de grano, como se observa en la Figura 4.1.

Como ha sido descrito anteriormente^[31] las aleaciones comerciales bifásicas ($\alpha+\beta$) de titanio suelen clasificarse de acuerdo al arreglo geométrico de estas fases en: laminar, equiaxial y mixta (laminar y 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.

Por otra parte, es conocido que esta estructura bifásica es la que proporciona las mejores propiedades mecánicas a la aleación, requeridas para ser utilizadas como biomateriales. Sin embargo es importante resaltar que estas estructuras 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.^[1,32-34]

El análisis microestructural por M.E.B. de la aleación caracterizada, indica que ésta ha sido sometida a un proceso de deformación en caliente y luego a un tratamiento de recocido (700 °C), seguido de un enfriamiento al aire, como así lo

revela la microestructura de grano equiaxial y homogénea, con un tamaño de grano de α de aproximadamente de 2,75 μm , obtenida en la aleación analizada.^[1,31]

Como era de esperarse el análisis químico elemental realizado sobre las fases α y β , revela la presencia de los elementos estabilizadores de cada una de estas fases, Al y V respectivamente.

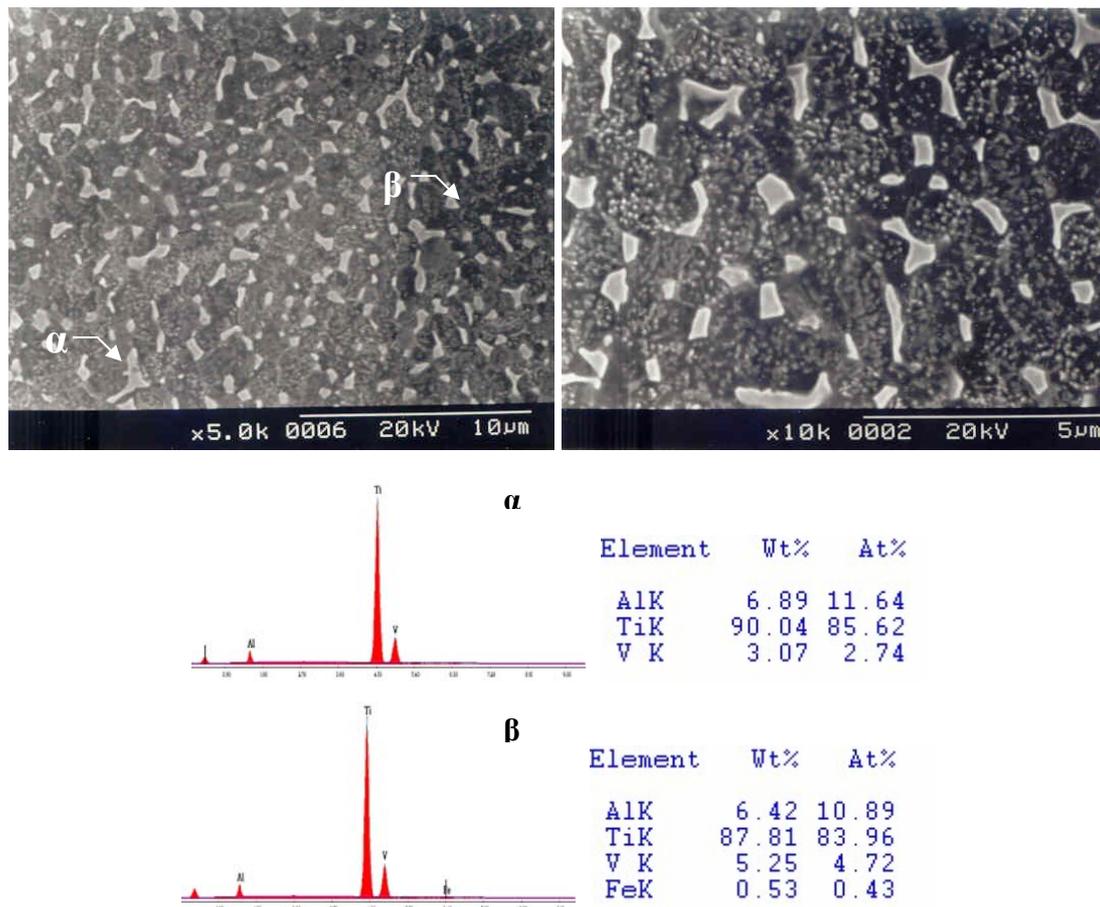


Fig. 4.1. Fotomicrografías por M.E.B. de la microestructura de una aleación Ti6Al4V, donde se observa la fase α conformando la matriz y la fase β distribuida en los límites de grano.

2. Ensayos Electroquímicos

2.1. Curvas de resistencia a la polarización lineal

Las figuras 4.2 a 4.4, corresponden a las curvas de resistencia a la polarización lineal (R_p) de las muestras expuestas en una solución de fluido corporal simulado (SBF) durante 0, 180 y 360 horas, y preparadas metalográficamente por técnicas convencionales, antes de realizar los ensayos electroquímicos. Estas curvas permiten determinar la velocidad de corrosión de las muestras de la aleación Ti6Al4V, ensayada a las diferentes condiciones experimentales propuestas.

A partir de la figura 4.2, correspondiente a la curva R_p de las muestras con un tiempo de exposición de 0 hora, se observó que la resistencia a la polarización lineal en la zona catódica está controlada por procesos difusionales, lo cual podría asociarse con la presencia de una película de óxido de titanio sobre la superficie de la muestra. La formación de esta película ocurre espontáneamente al entrar en contacto la muestra con la solución de fluido corporal simulado SBF. ^[6]

La resistencia a la polarización lineal obtenido para este ensayo corresponde a un valor de $R_p = 377243 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ con una correlación de la recta $R^2 = 0,9944$. Aplicando la ecuación (19) es posible determinar la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 2,65 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$

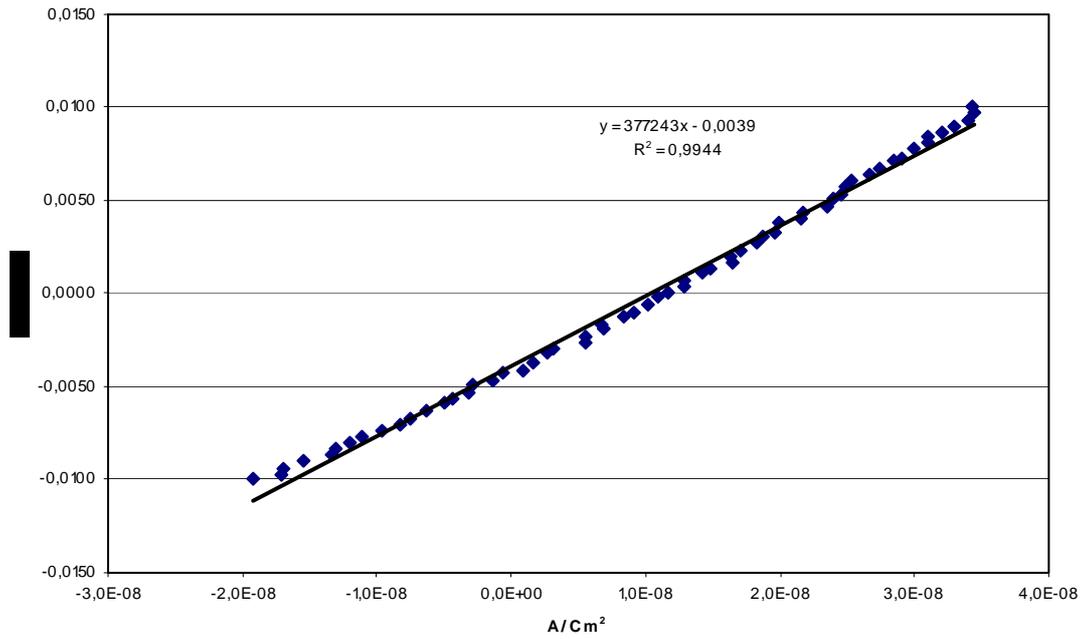


Fig. 4.2. Curva de resistencia a la polarización lineal de la aleación Ti6Al4V con un tiempo de exposición a la solución SBF de 0 horas.

La figura 4.3, representa la curva Rp de las muestras expuestas a la solución SBF durante 180 horas. Se observa que la curva intercepta el eje x, a un valor de potencial aproximadamente de -10 mV con respecto al Eoc, indicando un cambio en el potencial de corrosión del material, cuando es sometido a potenciales catódicos respecto al Eoc, ocurriendo una remoción parcial de la película pasiva de la superficie.^[22] El valor de la resistencia a la polarización lineal obtenido para este ensayo corresponde a $R_p = 2053157 \Omega/\text{cm}^2$. La correlación de la recta obedece a $R^2 = 0,9704$ y la velocidad de corrosión obtenida en este caso alcanzó valores de $i_{\text{corr}} = 4,87 \times 10^{-7} \text{ A}/\text{cm}^2$

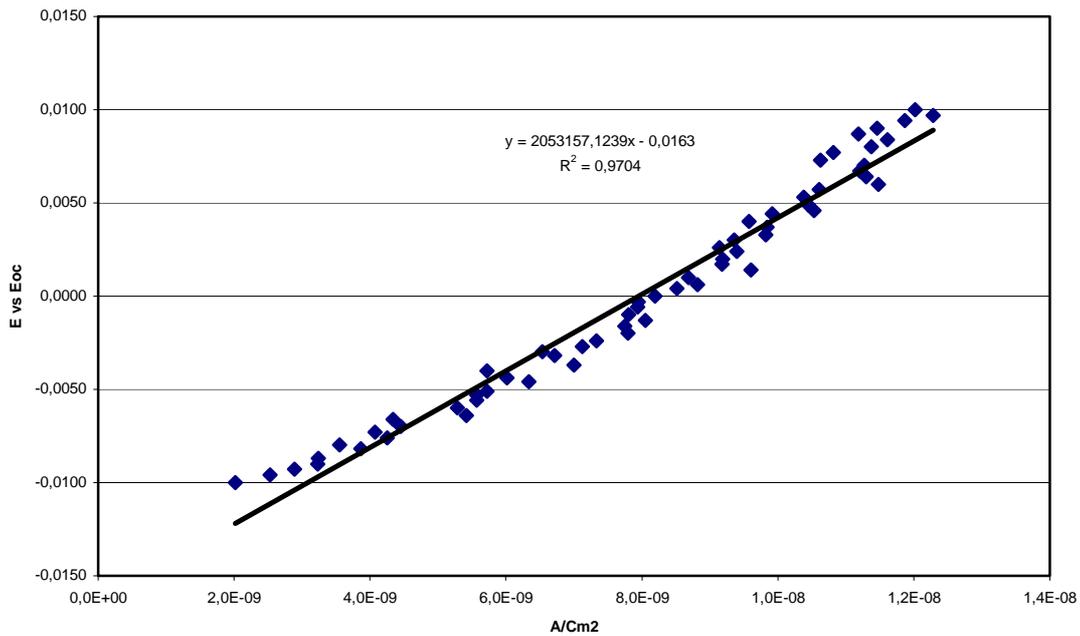


Fig. 4.3. Curva de resistencia a la polarizacion lineal de la aleación Ti6Al4V con un tiempo de exposición a la solución SBF de 180 horas.

Analizando la figura 4.4, correspondiente a las muestras expuestas a la solución SBF durante 360 horas se tiene que la curva intercepta el eje x, a un valor de potencial aproximadamente de -10 mV con respecto al Eoc. Al igual que en la curva representada en la figura 4.3, este comportamiento está asociado a la remoción parcial de la película pasiva de la superficie de la aleación. El valor de la resistencia a la polarizacion lineal obtenido durante el ensayo correspondió a $R_p = 991577 \Omega/\text{cm}^2$, siendo la correlación de la recta igual a $R^2 = 0,9667$ y la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 1,00 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$.

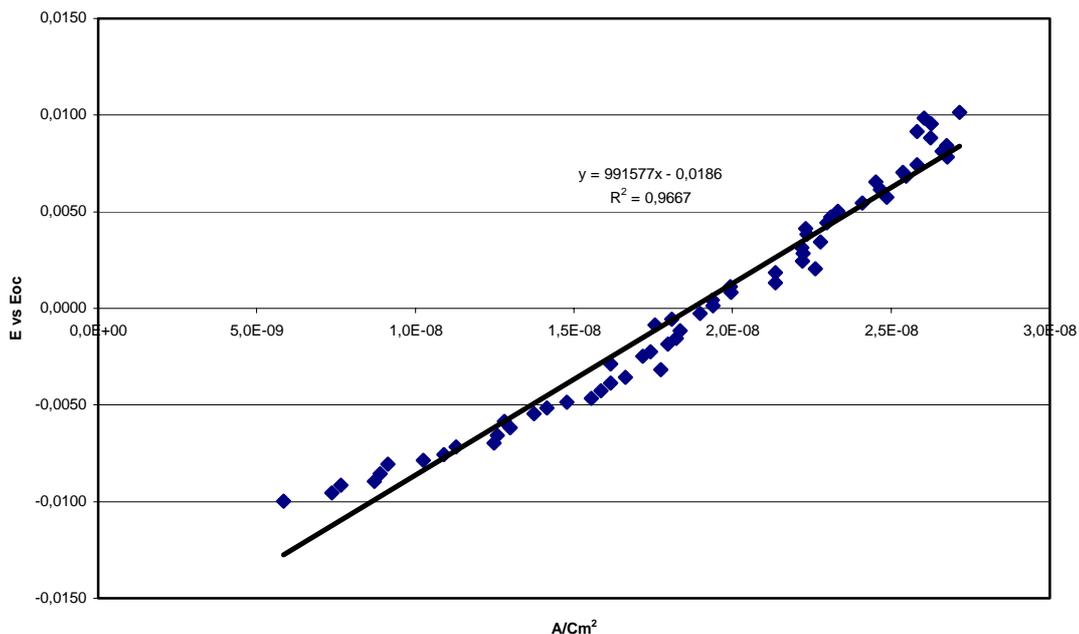


Fig. 4.4. Curva de resistencia a la polarizacion lineal de la aleación Ti6Al4V con un tiempo de exposición a la solución SBF de 360 horas.

La disminución en el valor de la resistencia a la polarizacion lineal entre las muestras expuestas durante 360 horas y 180 horas que se observa en la Tabla 4.2, se asocia con la disolución del óxido de vanadio inducida por la presencia de iones Cl^- , provenientes de la solución SBF, ocasionando la generación y difusión de vacancias en la película pasiva de la aleación.^[3] De esta manera el fluido es capaz de penetrar y atacar la matriz constituida por la fase α , produciendo corrosión por picadura

Tabla 4.2. Resistencia a la polarización lineal y velocidades de corrosión a las diferentes condiciones experimentales

Tiempo de exposición (Horas)	Rp (Ω/cm^2)	Velocidad de corrosión (A/cm^2)
0	377243	$2,65 \times 10^{-6}$
180	2053157	$4,87 \times 10^{-7}$
360	991577	$1,00 \times 10^{-6}$

2.2. Curvas de polarización potenciodinámica

Las Figuras 4.5 a 4.7, corresponden a las curvas de polarización potenciodinámica de las muestras expuestas a una solución de fluido corporal simulado (SBF) durante 0, 180 y 360 horas, respectivamente. A partir de estas curvas es posible determinar las zonas activas/pasivas de la aleación a las diferentes condiciones de ensayo.

A partir de la curva representada en la Figura 4.5, se observa que el material después de un tiempo de exposición de 0 horas, a la solución de fluido corporal simulado SBF, presenta un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -230 \text{ mV}$. Se aprecia una zona activa que finaliza a una densidad de corriente $i \approx 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, donde se inicia la zona de pasivación del material, mediante la formación de la película de óxido de titanio, la cual inhibe el proceso de corrosión, relacionada a la poca variación en la densidad de corriente con respecto al potencial. La zona de pasivación finaliza alrededor de $E = 800 \text{ mV}$, donde se produce la reacción de desprendimiento de oxígeno. El potencial al cual se produce la reacción de desprendimiento de oxígeno es posible determinarlo, utilizando como referencia el diagrama de Pourbaix del titanio.^[31] La velocidad de corrosión obtenida de la aleación Ti6Al4V para 0 hora de exposición en SBF, resultó $i_{\text{corr}} = 7,025 \times 10^{-8} \text{ A}/\text{cm}^2$. Ésta fue determinada, realizando una aproximación de las pendientes de Tafel en las zonas anódicas y catódicas, mediante el “software” de procesamiento de datos del potencióstato/galvanostato utilizado.

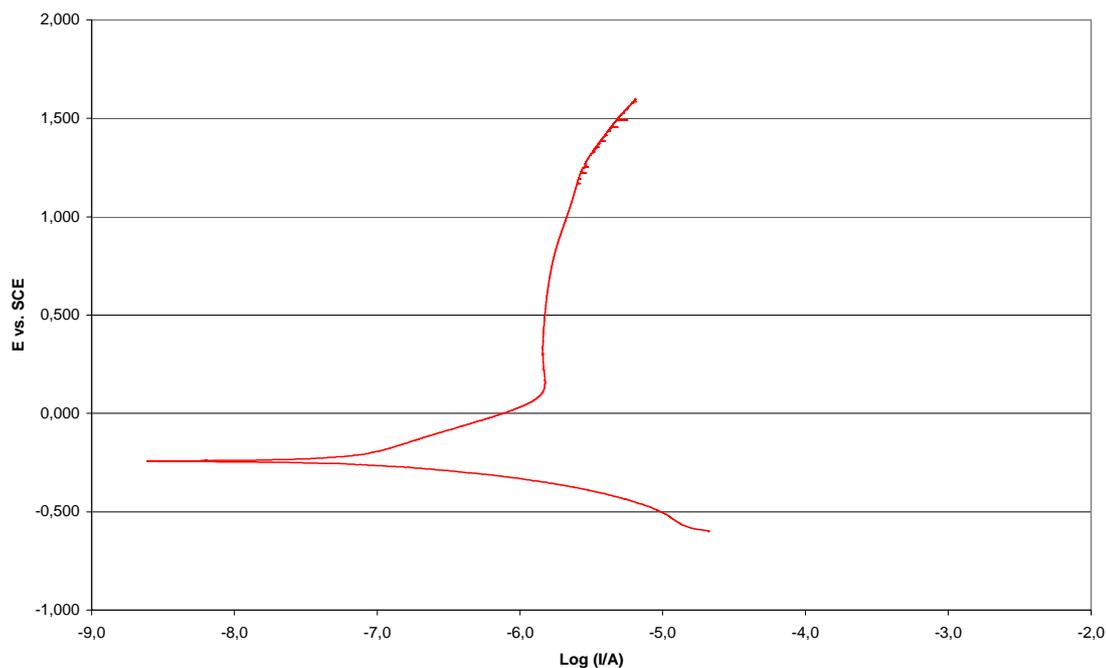


Fig. 4.5. Curva de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V, expuestas al fluido corporal simulado SBF por un tiempo de 0 hora.

A partir de la curva de polarización potenciodinámica representada en la Figura 4.6, correspondiente a las muestras de aleación Ti6Al4V expuestas al fluido corporal simulado SBF por un tiempo de 180 horas, se obtuvo un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -512 \text{ mV}$ y mediante la aproximación de las pendientes de Tafel se determinó la velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 4,77 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$. La zona de pasivación, para estas muestras, se inicia a valores iguales a los observados en las muestras con 0 hora de exposición en la solución (Figura 4.5), a una densidad de corriente $i \approx 1 \mu\text{A/cm}^2$ y termina aproximadamente a un valor $E = 800 \text{ mV}$. Este hecho se relaciona nuevamente a la reacción de desprendimiento de oxígeno. Además, en esta figura 4.6 se observan, dos zonas de disolución., una relacionada a la formación y presencia de una película de apatita, producto de la interacción de la solución SBF con la película de óxido de titanio, asociado a un valor de velocidad de corrosión menor. Posterior a la disolución de esta película, se presenta otra zona activa, con una velocidad de corrosión mayor, la cual corresponde a la corrosión del metal antes de

que se genere la película pasiva de óxido de titanio. Esta interpretación es coherente con resultados presentados en los estudios de González y Rosca,^[4] en los cuales proponen como mecanismo de corrosión en aleaciones comerciales de titanio, la formación de una doble película de productos, donde la película mas externa corresponde a una película porosa de apatita y la mas interna corresponde a una película de óxido de titanio.

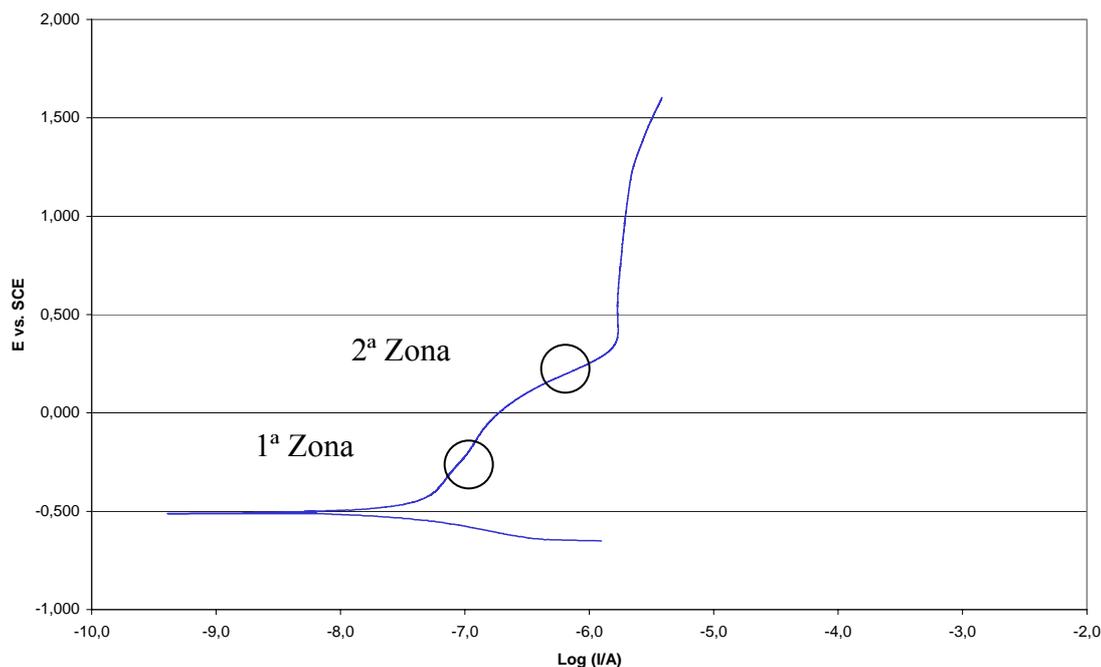


Fig.4.6. Curva de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V, expuestas al fluido corporal simulado SBF por un tiempo de 180 horas.

El modelo propuesto por González y Rosca,^[4] también se aplica para las curvas obtenidas durante los ensayos electroquímicos, realizados a las muestras de la aleación Ti6Al4V expuestas a la solución SBF, por un tiempo de 360 horas.

A partir de los ensayos electroquímicos realizados a las muestras expuestas durante 360 horas observadas en la (Figura 4.7), se obtuvo un potencial de corrosión $E_{\text{corr}} = -523,2 \text{ mV}$ y una velocidad de corrosión $i_{\text{corr}} = 2,51 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, utilizando

para esta última la aproximación de las pendientes de Tafel en las zonas anódicas y catódicas de la curva.

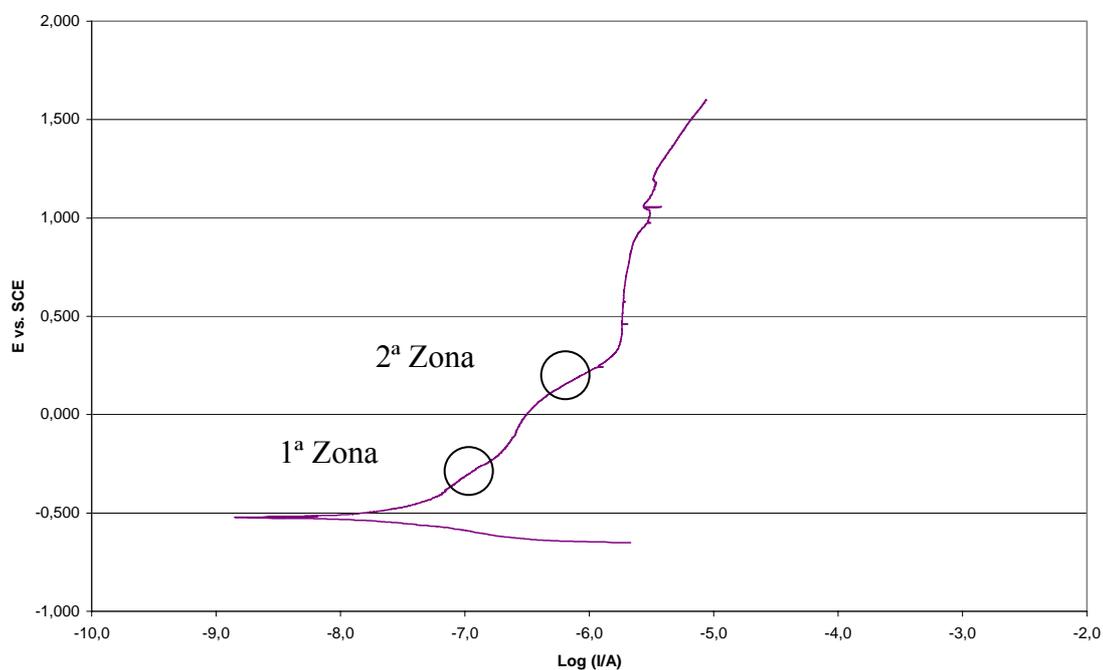


Fig.4.7. Curva de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V, expuestas al fluido corporal simulado SBF por un tiempo de 360 horas.

Considerando las diferentes curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas a 0, 180 y 360 horas de exposición en la solución de fluido corporal simulado (figura 4.8), se observa que el potencial de corrosión de las muestras expuestas a 180 y 360 horas, varía desplazándose a valores más negativos, a medida que aumenta el tiempo de inmersión en la solución SBF. Este comportamiento se puede atribuir a la disolución inicial de la fase α rica en aluminio la cual desplaza al potencial de corrosión (E_{corr}) a valores más negativos. Además, se tiene que en las tres condiciones de ensayo (0, 180, 360 horas), los potenciales de corrosión (E_{corr}) son significativamente menores a los medidos en el potencial a circuito abierto (E_{oc}). Esto se esperaba ya que los ensayos de polarización fueron iniciados a potenciales catódicos respecto al E_{oc} , por lo que la película pasiva de la superficie será removida parcialmente disminuyendo el potencial registrado.^[5] Por otra parte, la velocidad de

corrosión (i_{corr}) disminuye con respecto al tiempo de inmersión de las muestras en el fluido corporal simulado SBF, obteniendo el valor mayor para las muestras expuestas durante 0 horas $i_{\text{corr}} = 7,025 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ y el menor valor para las muestras expuestas durante 360 horas $i_{\text{corr}} = 2,51 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$.

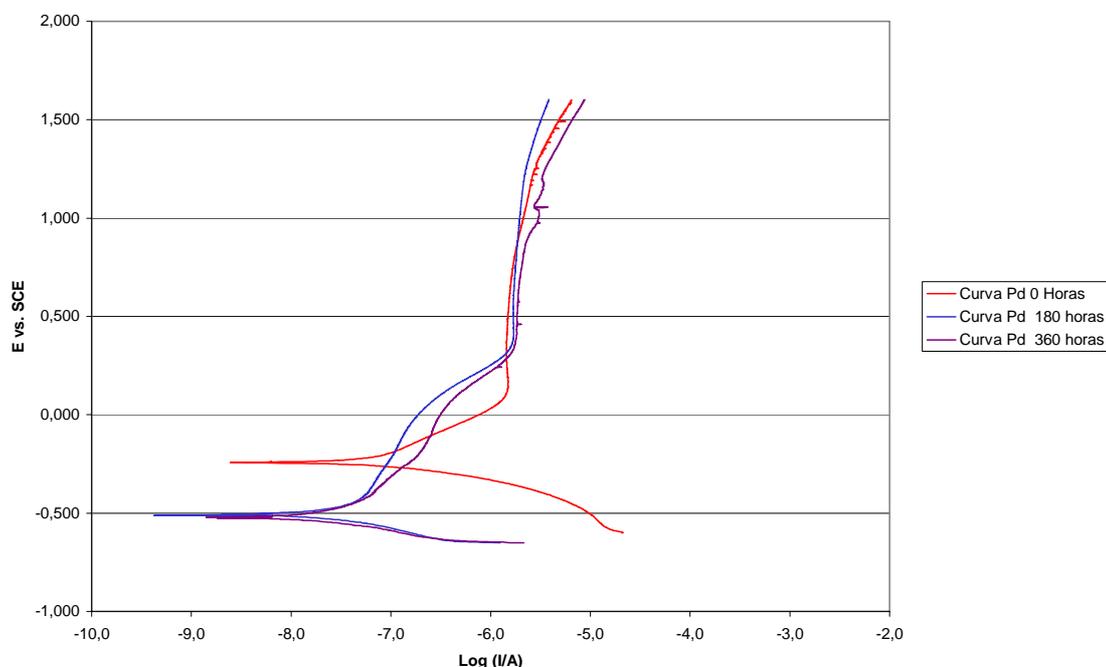


Fig.4.8. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de la aleación Ti6Al4V, expuestas al fluido corporal simulado SBF durante 0, 180 y 360 horas.

La menor velocidad de corrosión observada en la Tabla 4.3, para las muestras expuestas durante 180 y 360 horas a la solución SBF, se puede atribuir a un engrosamiento de la película pasiva durante el tiempo de inmersión de las muestras, por lo que las éstas se encontraran en estado pasivo antes del inicio de los ensayos electroquímicos. Este hecho incide directamente en la velocidad de corrosión. Mientras que en las muestras expuestas durante 0 hora a la solución SBF presentarían un estado pasivo con un película de menor espesor, alcanzando una mayor velocidad de corrosión. Es importante resaltar, que la zona de pasivación para las tres condiciones de ensayo se encuentra en un intervalo de densidades de corriente muy

estrecho, lo cual indica que la corriente de pasivación no varía significativamente con el tiempo de inmersión de las muestras.

Tabla 4.3 Potenciales de corrosión, velocidades de corrosión y pendientes de Tafel para las diferentes condiciones experimentales

Tiempo de exposición (Horas)	Potencial de corrosión (mV)	Velocidad de corrosión (A/cm ²)	β_a (mV)	β_c (mV)
0	-230	$7,025 \times 10^{-8}$	243	66,9
180	-512	$4,77 \times 10^{-8}$	731	137,2
360	-523	$2,51 \times 10^{-8}$	278,8	92,3

3. Caracterización de los productos y daño de corrosión de las superficies expuestas

3.1. Caracterización de los productos formados durante los ensayos electroquímicos

Las superficies de las muestras expuestas a las diferentes condiciones de ensayos electroquímicos, fueron analizadas mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, de manera de caracterizar los productos formados sobre la superficie, así como determinar la composición química elemental de los mismos, por medio de microanálisis químico (general y puntual) por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (E.D.S.).

La Figura 4.9, corresponde a las fotomicrografías de las muestras de la aleación Ti6Al4V, después de un tiempo de exposición en la solución SBF de 0 hora y posterior a los ensayos electroquímicos. Se observa una superficie constituida por una película de productos densa y uniforme, extendida sobre toda la superficie ensayada. Como ha sido mencionado anteriormente,^[2] esta película la cual transfiere una alta

resistencia a la corrosión, es producto de las reacciones anódicas que proceden durante los ensayos de polarización potenciodinámicos. Este hecho se puede correlacionar con la curva (figura 4.5), donde se aprecia la zona de pasivación asociada a la oxidación del titanio, combinándose con el oxígeno disociado presente en la solución. Este fenómeno favorece la formación de diferentes tipos de óxidos (TiO , TiO_2 y Ti_2O_3), siendo más probable la formación del TiO_2 .^[5]

El microanálisis por E.D.S. de la Figura 4.9, revela la presencia de los elementos típicos que conforma la aleación, es decir Ti, Al y V y O, lo cual permite inferir que se trata de una película de óxido de titanio

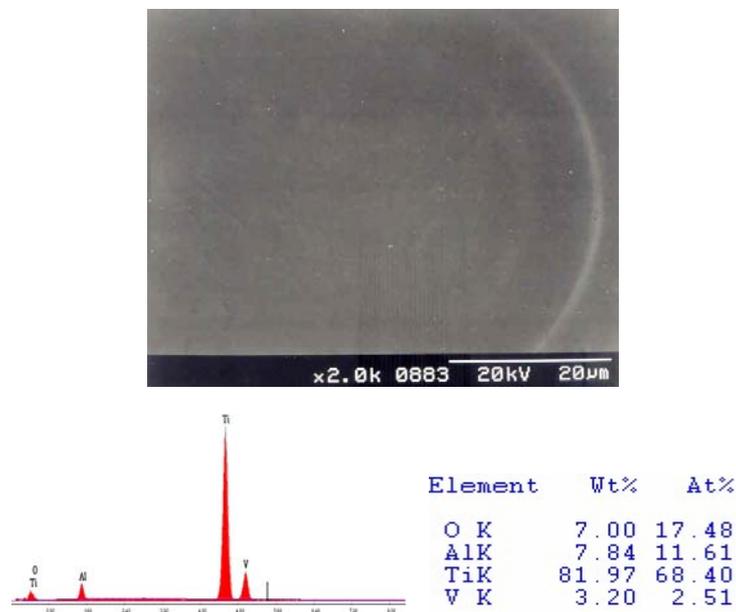


Fig.4.9. Fotomicrografía por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de los productos formados sobre muestra de la aleación Ti6Al4V, luego de ser expuesta a la solución SBF durante 0 horas y realizados los ensayos electroquímicos. Se observa una película densa y uniforme sobre la superficie.

La Figura 4.10, representa las fotomicrografías de las muestras de la aleación Ti6Al4V, después de un tiempo de exposición en la solución SBF de 180 horas y posterior a los ensayos electroquímicos. Se pueden observar dos zonas claramente definidas, las zonas oscuras, que corresponden a la película de óxido de titanio formada durante los ensayos electroquímicos y las zonas claras, que corresponden a las segregaciones de apatita, formadas por la interacción de la solución SBF con la película de óxido de titanio,^[24,2,3] como lo indican los microanálisis químicos por E.D.S. revelando la presencia de los elementos Ti, Al, V, Ca, P y O, sugiriendo que las zonas oscuras corresponde de una película de óxido de titanio.

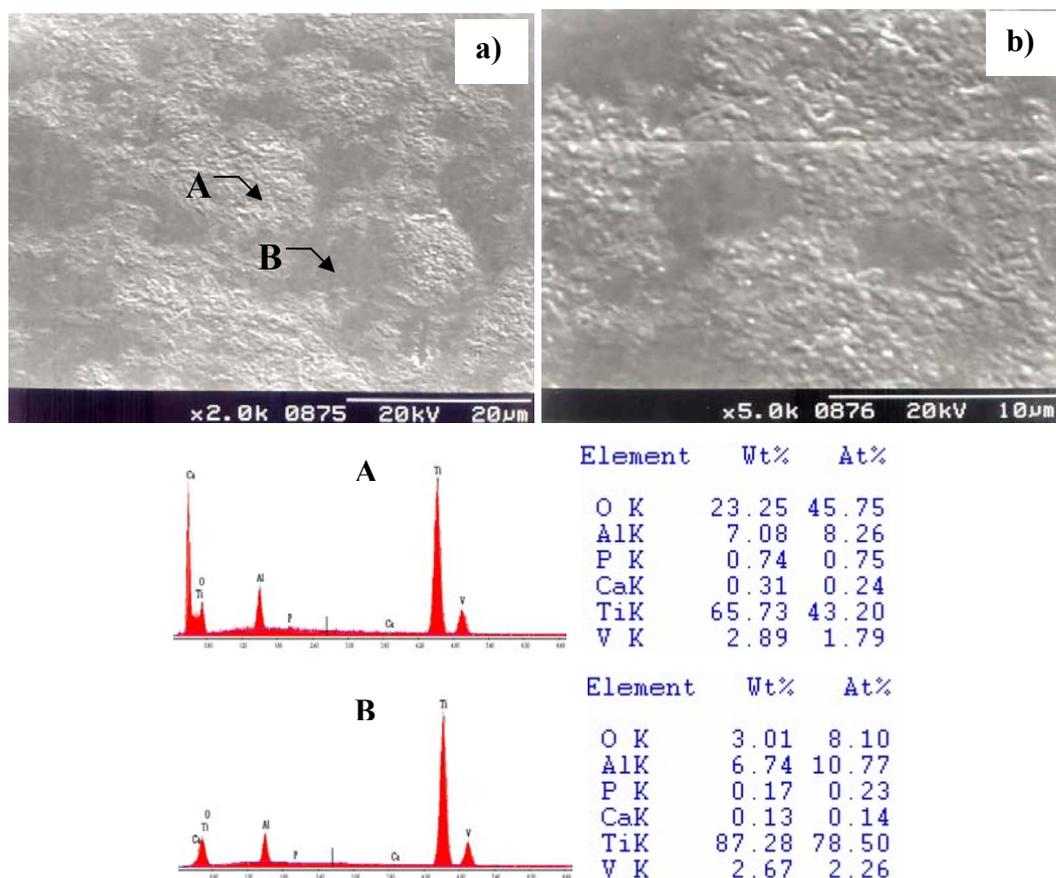


Fig.4.10. Fotomicrografías por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de los productos formados sobre las muestras de la aleación Ti6Al4V, luego de ser expuesta a los ensayos electroquímicos y a un tiempo de exposición en la solución SBF de 180 horas, donde se observa:

- La película de óxido de titanio con segregaciones de productos de apatita
- Detalle de las segregaciones de apatita.

Los bajos porcentajes de Ca y P, determinados a través del microanálisis químico por E.D.S, se asocian a la disolución de la película de apatita que ocurre durante los ensayos electroquímicos, pudiéndose observar tan solo residuos de ésta.

Al analizar la Figura 4.11, la cual corresponde a las fotomicrografías de las muestras de la aleación Ti6Al4V, después de un tiempo de exposición en la solución SBF de 360 horas y posterior a los ensayos electroquímicos, se puede observar que al igual que en el caso de las muestras expuestas durante 180 horas a la solución SBF, existen dos zonas claramente definidas, siendo la zona oscura la película de óxido de titanio y la zona clara las segregaciones de los productos de apatita, formados por la interacción de la película de óxido de titanio con la solución SBF. Al comparar el comportamiento de la aleación de las muestras expuestas a 180 y 360 horas, se observa una menor cantidad de productos segregados en las muestras expuestas durante 360 horas con respecto a las muestras ensayadas a 180 horas. Este hecho sugiere que la película de productos formados es inestable y para tiempos de exposición más prolongados, puede llegar a disolverse, lo cual se puede relacionar cuando se comparan los microanálisis químicos de la Figura 4.10 (180 horas) con respecto a los de la Figura 4.11 (360 horas), donde se aprecia en éstos últimos, que las intensidades correspondientes a los elementos Ca y P son menores. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Tamilselvi ^[2], donde ellos observaron la presencia de Ca y P en muestras expuestas a la solución de Hank's durante 240 y 360 horas, asociando la presencia de estos elementos a la interacción de la solución con la película de óxido de titanio formada en las superficies de las muestras.

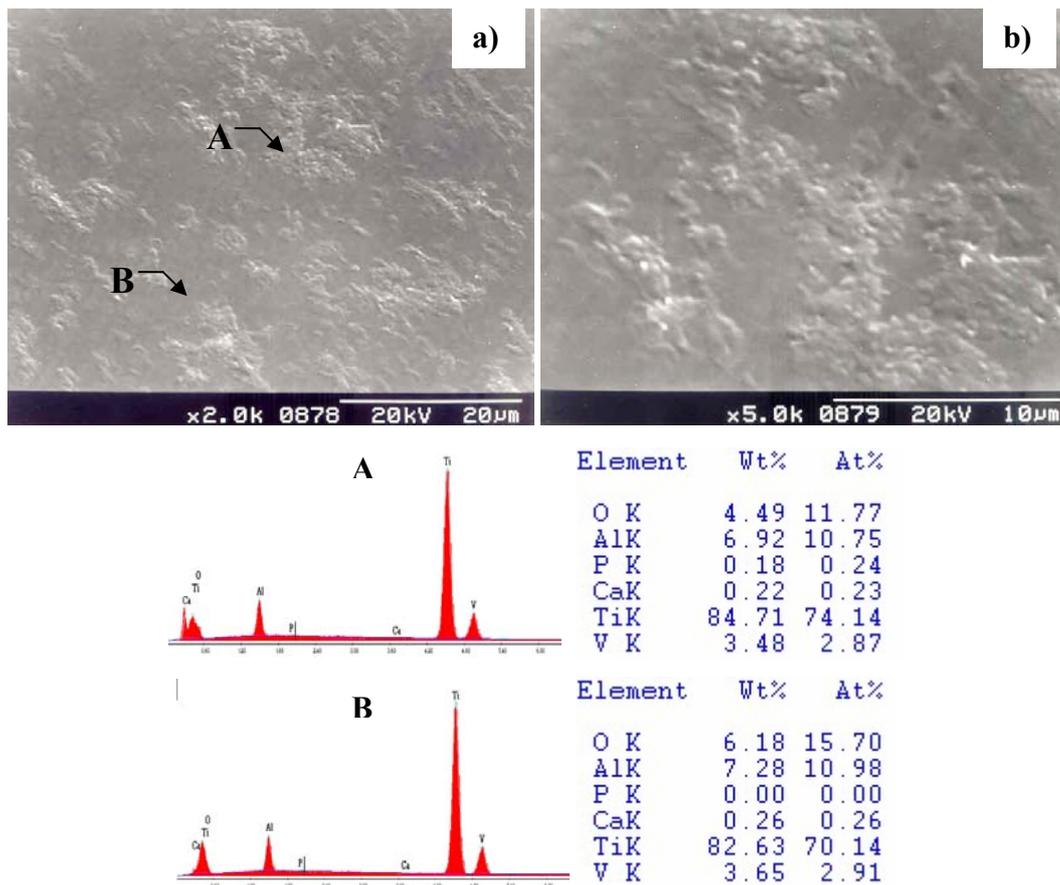


Fig.4.11. Fotomicrografías por M.E.B. con microanálisis químico por E.D.S. de los productos formados sobre las muestras de la aleación Ti6Al4V, luego de ser expuesta a los ensayos electroquímicos y a un tiempo de exposición en la solución SBF de 360 horas, donde se observa:

- a) La película de óxido de titanio con segregaciones de productos de apatita
- b) Detalle de las segregaciones de apatita.

3.2. Caracterización y evaluación del daño generado durante los ensayos electroquímicos

La aleación Ti6Al4V se trata de una aleación de microestructura bifásica, por lo que será susceptible a la corrosión galvánica a nivel microestructural, esto debido a la diferencia de potencial existente entre cada una de las fases, provocando una disolución preferencial de algunas de estas. De manera de describir las características del daño producido en esta aleación cuando se expone a los ensayos descritos, se realizó un análisis mediante Microscopia Electrónica de Barrido.

Cuando se compara la microestructura de la muestra en condición de entrega (figura 4.1), con la microestructura tras ser removidos los productos formados en las muestras expuestas en la solución SBF por 0 hora y ensayadas electroquímicamente (figura 4.13), se puede apreciar que la fase α es atacada preferencialmente con respecto a la fase β . Además, se observan restos de la película pasiva formada durante los ensayos electroquímicos, sobre la superficie de la muestra.

Según diversos estudios,^[2] sobre la corrosión de la aleación Ti6Al4V, usando como solución electrolítica la solución de Hank's, la cual posee una composición similar a la solución SBF, el óxido de vanadio formado sobre la superficie de la aleación, tiende a disolverse por la presencia de iones Cl^- , por lo que una disolución preferencial se esperaría de la fase β que corresponde a la fase rica en vanadio. Sin embargo, esta disolución ocurre una vez formada la película pasiva de la aleación Ti6Al4V, mientras que la disolución de la fase α ocurrirá antes y después de la formación de la película pasiva.

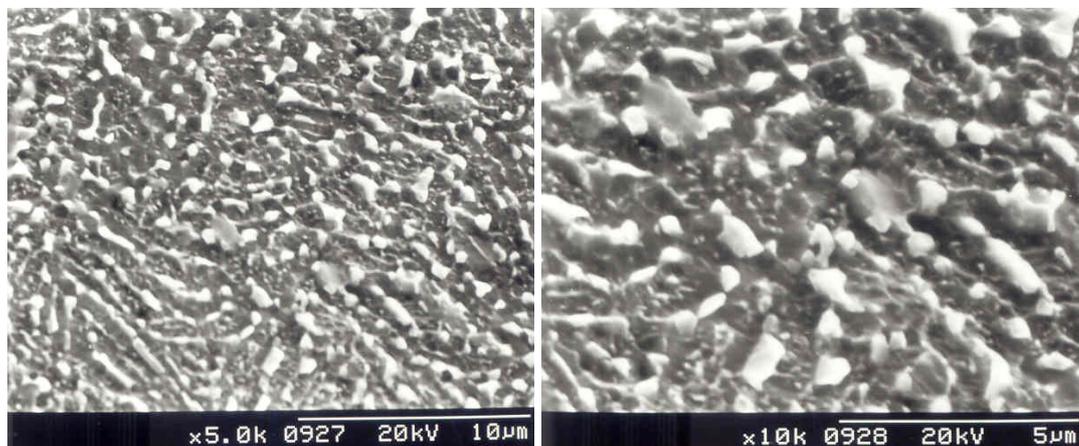


Fig.4.13. Fotomicrografías por M.E.B. mostrando el daño ocasionado por los ensayos electroquímicos sobre las muestras de la aleación Ti6Al4V, expuestas a la solución SBF durante 0 hora.

Las fotomicrografías de la figura 4.14, representan una de las muestras ensayadas de la aleación Ti6Al4V, luego de ser expuestas en la solución SBF durante 180 horas. A partir de estas fotomicrografías, se distinguen zonas donde se observan restos de la película y otras zonas resaltan el daño generado sobre la superficie. Se observan picaduras distribuidas en la matriz constituida por la fase α , asociadas al ataque preferencial de esta fase, así como la disolución preferencial de la fase α con respecto a la fase β , asociada a la corrosión microgalvánica.

Es importante resaltar que con esta muestra, se logró el tiempo crítico de remoción de los productos formados durante los ensayos electroquímicos.

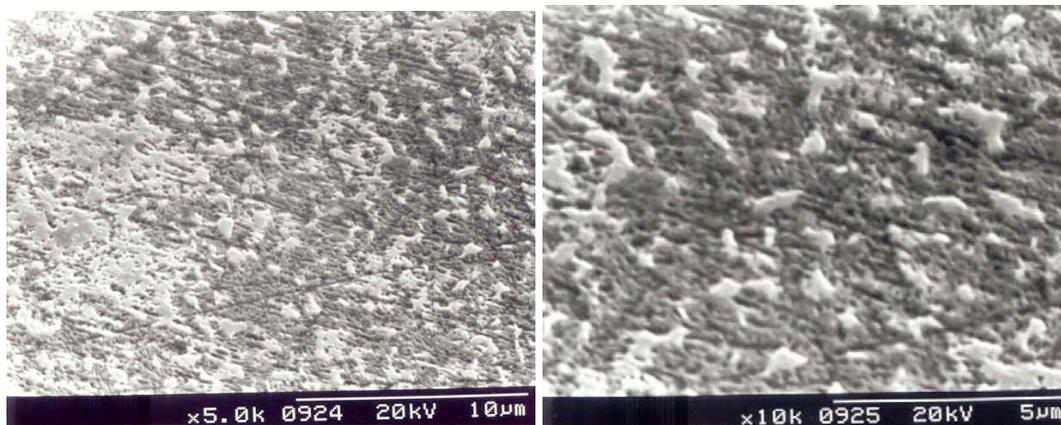


Fig.4.14. Fotomicrografías por M.E.B. mostrando el daño ocasionado por los ensayos electroquímicos sobre las muestras de la aleación Ti6Al4V, expuestas a la solución SBF durante 180 horas

Las fotomicrografías de la Figura 4.15, representa una de las muestras ensayadas de la aleación Ti6Al4V, luego de ser expuestas en la solución SBF durante 360 horas. Se puede observar que la corrosión presente en todas las muestras ensayadas a los diferentes tiempos de exposición 0, 180 y 360 horas, corresponde a una disolución preferencial de la fase alfa, caracterizándose el daño por la presencia de picaduras distribuidas en toda la matriz.

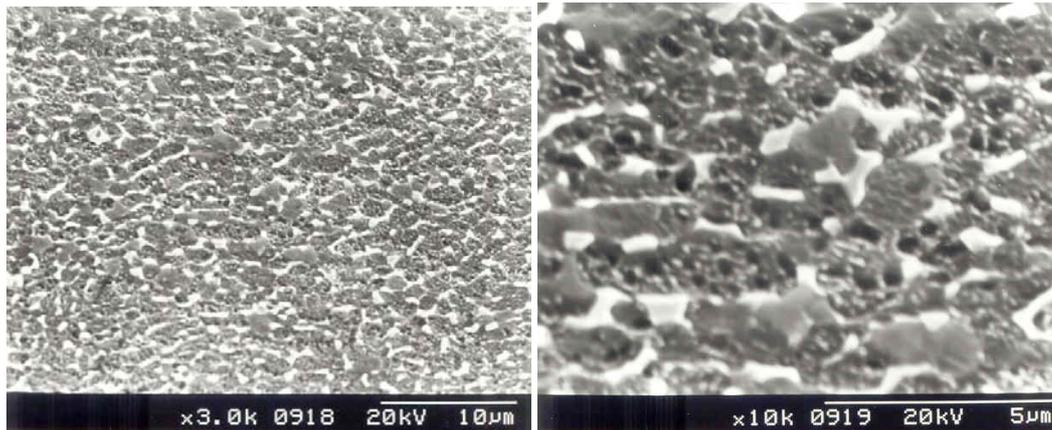


Fig.4.15. Fotomicrografías por M.E.B. mostrando el daño ocasionado por los ensayos electroquímicos sobre las muestras de la aleación Ti6Al4V, expuestas a la solución SBF durante 360 horas

El mecanismo de corrosión observado en las muestras de aleación Ti6Al4V corresponde a un ataque preferencial de la fase α , manifestándose con la presencia de picaduras y corrosión microgalvánica. Este mecanismo es activado por la disolución del óxido de vanadio ^[3] presente en la película pasiva, generando porosidades ésta (figura 4.16.), las cuales permiten la concentración de la solución SBF que contiene iones Cl^- , así como por la diferencia de potenciales existentes entre las fases

Como ya se ha descrito, la fase α , rica en aluminio reveló un ataque preferencial con respecto a la fase β , lo cual era de esperarse ya que el aluminio es susceptible al ataque por picaduras en soluciones electrolíticas que contiene iones Cl^- . Este ataque ocurre por la formación de una celda de aireación diferencial entre la zona de la concentración de la solución y el resto de la superficie. Esto ocasiona la pérdida de pasividad de esta zona, creándose una diferencia de potencial con respecto al área catódica circundante, produciendo una mayor velocidad de corrosión de la fase α . ^[35]

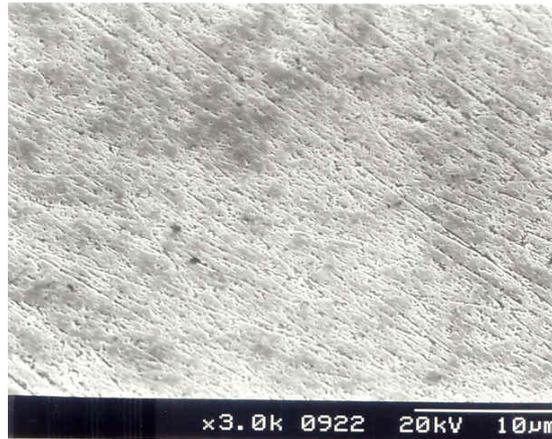


Fig.4.16. Fotosmicrografías por M.E.B. mostrando la película pasiva generada durante los ensayos electroquímicos en las muestras de la aleación Ti6Al4V.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

1. La caracterización de la aleación de Ti6Al4V mediante MEB reveló la presencia de la microestructura bifásica típica de esta aleación, constituida por las fases α y β
2. La resistencia a la polarización lineal resultó menor en las muestras expuestas a 360 horas en la solución de fluido corporal simulado SBF, con respecto a las muestras expuestas durante 180 horas, asociado a la inestabilidad de la película pasiva producida por los iones Cl^- presentes en la solución, los cuales inducen a la disolución del óxido de vanadio que ésta contiene.
3. Las muestras sometidas a ensayos de polarización potenciodinámica alcanzaron bajas densidades de corrientes de corrosión, a los diferentes tiempos de exposición, debido a la formación de una película pasiva estable de óxido de titanio, la cual inhibe la corrosión de la aleación.
4. La aleación Ti6Al4V , forma agregados de apatita en su superficie por interacción de la película de óxido de titanio con la solución de fluido corporal simulado SBF, durante largos periodos de exposición.
5. El mecanismo de corrosión observado en las muestras de aleación Ti6Al4V corresponde a un ataque preferencial de la fase α , manifestándose como picaduras, además de una corrosión microgalvanica.

CAPITULO VI

RECOMENDACIONES

1. Analizar la aleación Ti6Al4V, mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica, para determinar el comportamiento a la corrosión de cada una de las películas formadas por la interacción de la solución SBF.
2. Estudiar el comportamiento a la corrosión de la aleación Ti6Al4V recubiertas con hidroxiapatita bajo las condiciones experimentales utilizadas en este estudio.
3. Analizar el comportamiento a la corrosión de la aleación Ti6Al4V a temperaturas que simulen las condiciones corporales, usando como electrolito plasma sanguíneo orgánico.
4. Proponer estudios sobre el comportamiento a la corrosión de las aleaciones Ti6Al7Nb y la aleación Ti13Nb13Zr, las cuales poseen mejores propiedades de biocompatibilidad cuando se compara con la aleación Ti6Al4V.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rodriguez Claret, Yopez Ulises (1996). "Fabricación y Caracterización Metalúrgica de una aleación TiAlV". Universidad central de Venezuela. Caracas. 1996.
2. S. Tamilselvi, V. Raman, N. Rajendran. "Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy". *Electrochimica Acta* 52 (2006) 839-846.
3. Metikos-Hukovic M, Kwokal A, Piljac J. The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution. *Biomaterials* 2003; 24:3765.
4. González JEG, Rosca JCM. "Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications". *J Electroanal Chem* 1999; 471:109.
5. Sergio Luiz de Assis, Stephan Wolynech, Isolda Costa. "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques". *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1815-1819
6. A.K. Shukla, R. Balasubramaniam, S. Bhargava. "Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions". *Intermetallics* 13 (2005) 631-637
7. Tarin P. "El titanio y sus aleaciones estado actual parte I obtención, procesos, propiedades y elementos de aleación". *Revista Metalúrgica*. Madrid 26 (6), 1990 pp 395-409
8. Wagner, I and J.K. Gregory. "Improve the fatigue life of titanium alloys. Part I. advance materials and processes". *Heat Treating (extra)*, no 3, 1994
9. Tarin P. "El titanio y sus aleaciones estado actual parte II. Tratamientos, aleaciones, aplicaciones y desarrollo". *Revista metalurgica*. Madrid 27 (1), 1991 pp 35-49
10. ASM Comitte oF Metallography of titanium and titanium alloys. "Microestructure of titanium and titanium alloys". Handbook eighth edition, American Society of Metals, no 7, 1980, pp 312-344

11. Boyer R, Rodney.” Titanium and titanium alloys”. Handbook ninth edition American Society of Metals, no 9 1990, pp 458-461
12. Hideki, F. “Continuos cooling transformation characteristics of alfa + beta titanium alloys”. Nippon Steel Technical Report no 62 1994 pp 74-79
13. Yoshimura, H. y et.al.. “Ultrafine equiaxed grain refinente of titanium alloys by hydrogenation, hot working, heat treatment and dehydrogenetation”. Nippon Steel Technical Report no 62 1994 pp 80-84
14. Brick, Robert m R.B.Gordon and Philips. “Structure and proprieties of alloys”. Third edition
15. Kahcevi, A. Y. and G. E. Welsch. Effect of oxygen on the hardness and alpha/beta phase ratio of Ti-6Al-4V alloy. Scripta Metallurgica, vol 20, 1986, pp 1287-1290.
16. Osteosinteis Falla de Implantes Metálicos. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Medicina. Caracas. 1995
17. Clark, A. E., Hench, L.L. “The influence of superface chemistry on implant interface histology. A theoretical basis for implant materials selection” J. Biomen. Mater. Res. 10, 161, 1976
18. M. Textor, C. Sitting, V. Frauchiger, S. Tosatti, D.M. Brunette, Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Biological Responses and Medical Applications, Springer-Verlag, Heidelberg, 2001, p. 171.
19. S.G. Steinemann, Periodontology 17 (1998) 7.
20. T. Hanawa, M. Ota, Biomaterials 12 (1991) 767.
21. Perez Nestor. “Electrochemistry and Corrosion Science”. Kluwer Academic Publishers. Boston. 2004
22. Alvarez Alfredo. “Recopilación de apuntes sobre corrosión”. Universidad Central de Venezuela. Facultad de Ingenieria. 1976.
23. D. Williams, Concise Encyclopedia of Medical And Dental Materials, first ed, Pergamon Press, New York, 1990.
24. K. Elagli, M. Traisnel, H.F. Hildebrnad, Electrochemica Acta 38 (1993) 1769.
25. T.P Hoar. “The production and Breakdown of the Passivity of Metals”. Corrosion Science 7 (1967) pp 341-355.
26. Gamry instruments aplicattions notes. Basics of Electrochemical Corrosion Measurement. [Documento en linea]. Disponible en:

- http://www.gamry.com/App_Notes/DC_Corrosion/GettingStartedWithEchemCorrMeasurements.htm [consulta: 2007, Abril]
27. Princeton applied search analytical division. Linear polarization. Applications notes 140. United state of America. 1978 RP
 28. Pierre R. Roberge. Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill. United States of America. 1999
 29. ASTM-G59. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. Annual book of ASTM standards.
 30. ASTM F-1472. Standar Specification for Wrought Ti-6Al-4V Alloy for surgical implant Applications. Annual book os ASTM standars.
 31. Manfred Peters, Gerd Lütjering, and Günter Ziegler. "Control of Microstructures of ($\alpha + \beta$) - Titanium Alloys. Eingegangen am 12. Juli 1982.
 32. Azcarate, I. Gil-Negrete, A. y Irisarri A. M. Revista Metalúrgica CENIM, Madrid, 24. 1988. pp 372-378.
 33. Nylon, D. Froes. F.H. And Gardiner, R. W. "Developments in Titanium Alloy Casting Technology". Journal of Metals, February 1983. pp 35-45.
 34. H.J. Rack, J.I. Qazi. "Titanium Alloys for biomedical applications". Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1269-1277.
 35. Herbert H. Uhlig. "Corrosión y control de Corrosión". Ediciones Urmo. Bilbao. España. 1970.
 36. Luke, C.A.; Taggart R. And Polonis D.H. "The metaesable constitution of quenched Ti and Zr-base binary alloys", Trans, of ASM, Vol 57, (1964) 142.