

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

R. Briceño*, S. Camero*, G. González**, A. Rosales***

* Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. rubenbotino@gmail.com; soniacamero@gmail.com. ** Laboratorio de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Departamento de Ingeniería, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Caracas 1020A, Venezuela: gemagonz@ivic.gob.ve.

*** Universidad Simón Bolívar, Departamento de Ciencia de los Materiales, Caracas 1080, Venezuela: amendoza@usb.ve

*Autor de Correspondencia: soniacamero@gmail.com, telef: 0212-6051027;fax: 0212-6051515

Recibido: Junio 2012. Aprobado: Septiembre 2012.

Publicado: Diciembre 2012.

RESUMEN

Se evaluó la susceptibilidad a la corrosión en una aleación Ti6Al4V con tres recubrimientos de hidroxiapatita: R1=pasivación térmica 600 °C, 1 h, 7 días en una solución de fluido corporal simulado (SFCS) concentrada con iones de calcio (SFCSCa); R2=pasivación térmica 600 °C, 1 h, 7 días en solución buffer salina de fosfato (SFCSBP) y R3=tratamiento con NaOH 5M, 70 °C, 24 h, pasivación térmica 600 °C, 1 h, 7 días en SFCSCa. Luego, éstas muestras fueron expuestas a ensayos electroquímicos en SFCS por 0, 120 y 240 h y analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia de Rayos X por Dispersión en la Energía (EDS), revelando la formación de una capa no uniforme de apatita sobre la superficie de la aleación. Sin embargo, R3 presentó una capa de apatita más extendida sobre la superficie, asociada a la formación de una capa de hidrogel de titanio sódico, más bioactiva que la capa de óxido de titanio, cuando son expuestas a SFCS por 7 días. Las curvas de polarización potenciodinámica muestran que luego de 240 h de inmersión, R2 resultó ser más resistente a la corrosión que R1, seguido de R3. La caracterización de los productos formados sobre los recubrimientos ensayados electroquímicamente muestran que luego de 240 h de inmersión, R1 presentó mayor bioactividad que R2, seguido de R3, asociada a la característica de la capa de apatita formada, la cual actúa como precursora en la precipitación de nuevo fosfato de calcio, ofreciendo la mejor combinación de propiedades para aplicaciones biomédicas.

Palabras clave: Ti6Al4V, corrosión, FCS, recubrimiento, hidroxiapatita.

STUDY OF THE SUSCEPTIBILITY TO CORROSION ON Ti6Al4V ALLOY COATING WITH HYDROXYAPATITE IN SIMULATED BODY FLUID (SBF)

ABSTRACT

In this study the susceptibility to corrosion was evaluated in a Ti6Al4V alloy with three coatings of hydroxyapatite: R1 = thermal passivation 600 °C, 1 hr, 7 days in a simulated body fluid solution (SBF) concentrated with calcium ions (SBFCa); R2 = thermal passivation 600 °C, 1 hr, 7 days in saline phosphate buffer solution (SBFP) and R3 = NaOH 5M treatment, 70 °C, 24 h, thermal passivation 600 °C, 1 hr, 7 days in SBSCa. Then, these samples were exposed to electrochemical tests in SFCS for 0, 120 and 240 h and analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Spectroscopy in the Energy Dispersive (EDS), revealing the formation of a nonuniform layer apatite on the surface of the alloy. However, R3 presented a more extended apatite layer on the surface, associated with the formation of a hydrogel layer of titanium sodium more bioactive than the titanium oxide layer when exposed to a SFCS by 7 days. Potentiodynamic polarization curves showed that after 240 h SBF immersion, the coating R2 proved more resistant to corrosion than R1 followed by R3. The characterization of the products formed on the electrochemically tested coatings showed that after 240 hr of immersion, the coating R1 had higher bioactivity than R2, followed by R3, associated with the property of the formed apatite layer, which acts as precursor in precipitation of new calcium phosphate, offering the best combination of properties for biomedical applications.

Keywords: Ti6Al4V, corrosion, SBF, coating, hydroxyapatite.

INTRODUCCIÓN

La demanda de materiales metálicos en aplicaciones médicas y dentales continúa en constante aumento, siendo la aleación Ti6Al4V la más utilizada por su biocompatibilidad, resistencia a la corrosión en ambientes biológicos y resistencia mecánica.^[1-3] Este comportamiento se debe a la formación de una capa pasiva sobre su superficie, que consiste principalmente de óxido de titanio (TiO₂) amorfo.^[2,3]

En los últimos años se ha incrementado el uso de las aleaciones de titanio recubiertas con fosfatos de calcio para aplicaciones ortopédicas y dentales, siendo el más utilizado el recubrimiento de hidroxiapatita, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, por ser el compuesto más parecido al componente mineral de los huesos. Éste presenta buenas propiedades como biomaterial (biocompatibilidad, bioactividad, unión directa al hueso), además de una excelente resistencia en la unión sustrato-recubrimiento, pudiendo ser aplicado sobre la superficie de la aleación Ti6Al4V con o sin modificación superficial.^[3,4] La hidroxiapatita depositada sobre el metal provee las condiciones necesarias para el crecimiento del hueso, la capa de óxido aporta la resistencia a la corrosión y la aleación Ti6Al4V ofrece la resistencia mecánica necesaria.^[5,6]

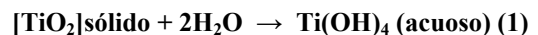
Se han desarrollado una gran variedad de métodos químicos y físicos para obtener recubrimientos de hidroxiapatita sobre sustratos de titanio, tales como: inmersión - sinterización, inmersión, presión isostática en caliente, revestimiento iónico y rociado por plasma. Dentro de estas técnicas, el rociado por plasma parece ser la más favorable en términos de las propiedades mecánicas del recubrimiento, resistencia a la biocorrosión y su alta adherencia en la unión sustrato-recubrimiento. Sin embargo, existen varios problemas asociados a esta técnica por lo que se han desarrollado métodos alternativos como el biomimético, el cual permite obtener películas de fosfato de calcio sobre sustratos metálicos. Éste es un método físico-químico donde un sustrato

metálico es sumergido en una solución que simula el fluido corporal (puede estar supersaturada con iones Ca²⁺ y HPO₄⁻ por un tiempo suficiente para formar la capa deseable de fosfato de calcio sobre el sustrato. Previo a la inmersión en la solución de fluido corporal simulado (SFCS), la superficie del sustrato es modificada por métodos químicos con la finalidad de mejorar su bioactividad y así inducir a la formación natural de la capa de fosfato de calcio.^[4,7,8]

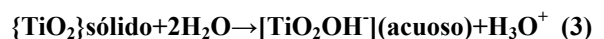
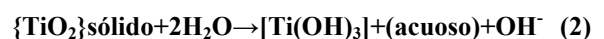
Algunas de las principales ventajas de este método son: alta pureza de la capa de apatita formada, baja temperatura del proceso, alta adherencia sustrato-recubrimiento, facilidad en la obtención del espesor deseado, bajo costo en comparación con el rociado por plasma, formación de cristales de apatita similares al hueso, que presentan buena bioactividad y buenas características de reabsorción, y puede ser depositada incluso en piezas porosas o de geometrías complicadas.^[8-11]

Los mecanismos de formación de la capa de apatita sobre la superficie del titanio, que se encuentra naturalmente recubierta por una fina capa de óxido, han sido estudiados en distintos medios que simulan los fluidos corporales, tales como: saliva, solución buffer salina de fosfato (SBP), suero y solución de fluido corporal simulado (SFCS).

Es bien conocido que la disolución del óxido de titanio desde el punto de vista termodinámico puede ser representado por la siguiente reacción:^[2]



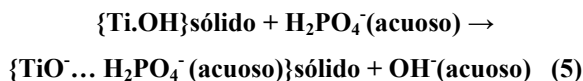
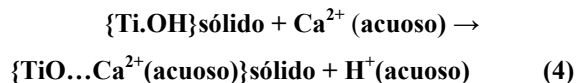
La mayoría de las especies disueltas se encontraran sin carga, por ello que la presencia de una pequeña cantidad de productos de corrosión cargados, se espera que induzca a reacciones bioquímicas no deseadas, tales como fuertes enlaces y despliegues de proteínas:^[2]



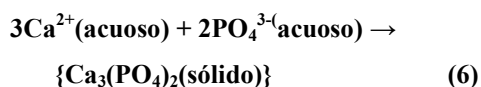
Los iones de calcio presentes en la SFCS tenderán a atacar la superficie de óxido de titanio en inmersión. La concentración de iones de calcio y fósforo sobre la

superficie y por tanto el espesor de la capa de apatita se incrementará con respecto al tiempo de inmersión.

La ecuación 4 muestra la influencia de los cationes (Ca^{2+} , Mg^{2+}) en la absorción superficial y la ecuación 5 muestra el intercambio aniones de oxidrilos con los aniones fosfato: [2]



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



Con el presente trabajo se persigue evaluar la susceptibilidad a la corrosión de muestras de aleación Ti6Al4V con diferentes recubrimientos, luego de ser expuestas a una SFCS, variando los tiempos del ensayo, haciendo énfasis en la formación del recubrimiento de apatita sobre la aleación. Para ello, la superficie de las muestras recubiertas fueron analizadas antes y después de los ensayos de corrosión mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con Microanálisis Químico por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (EDS). Se evaluó el comportamiento a la corrosión de las muestras recubiertas mediante la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica, luego de ser expuestas 0, 120 y 240 h en SFCS.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se obtuvieron muestras cilíndricas (longitud ≈ 5 mm) mediante cortes transversales a partir de una aleación Ti6Al4V en forma de barra cilíndrica (diámetro $\approx 12,7$ mm), laminada en caliente, recocida y enfriada al aire.

Análisis químico

Se determinó la composición química de la aleación Ti6Al4V en su condición de entrega, mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), de manera de determinar si la aleación se

encuentra dentro de las especificaciones establecidas para esta aleación.

Caracterización microestructural

La caracterización microestructural se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) (marca Hitachi modelo S-2400, 20 KV), con microanálisis químico por Espectroscopía de Rayos X por Dispersión en la Energía (EDS), de manera de determinar la morfología, tamaño y distribución y análisis químico elemental de las fases presentes en la aleación. Las muestras fueron preparadas metalográficamente mediante las siguientes etapas: desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio N° 240, 320, 400, 600, 1200 y 2000; pulido con alúmina de $0,05 \mu\text{m}$ y finalmente atacadas por inmersión con el reactivo Kroll's (1 ml HF + 3 ml HNO_3 en 996 ml de agua destilada) durante 1 min. Luego, fueron metalizadas mediante deposición de una capa de carbono (evaporador térmico, marca Balzers, modelo BAE 301, presión $\approx 5 \times 10^{-6}$ mbarr).

Caracterización por D.R.X.

Muestras de la aleación Ti6Al4V preparadas metalográficamente (desbaste y pulido) fueron caracterizadas por Difracción de Rayos X (DRX), con un difractor de polvo (marca Siemens modelo D5005, Cu-K α : $\lambda \approx 1,5418 \text{ \AA}$, filtro de Níquel, 40 KeV, 20 mA).

Recubrimiento de la aleación

Las superficies de las muestras de la aleación Ti6Al4V previo a ser recubiertas fueron modificadas mediante métodos mecánicos y químicos.

Método Mecánico

Todas las muestras fueron preparadas metalográficamente mediante desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio N° 240, 360, 400, 600, 1200, 2000 y luego pulidas con alúmina de $0,05 \mu\text{m}$, hasta obtener una superficie especular.

Método Químico

Los tratamientos químicos realizados fueron: tratamiento ácido, tratamiento alcalino (inmersión en hidróxido de sodio - NaOH) y pasivación térmica. Las muestras del

grupo 1 y 2 fueron solamente sometidas a pasivación térmica; mientras que las muestras del grupo 3 fueron sometidas a un tratamiento alcalino y posteriormente a una pasivación térmica.

Tratamiento ácido

Todas las muestras previamente pulidas se trataron con HCl 30% (v/v) durante 30 s, con la finalidad de eliminar la capa de óxido, luego limpiadas en un ultrasonido con agua destilada y finalmente secadas con aire.

Inmersión en hidróxido de sodio (NaOH)

Un tercer grupo de muestras de la aleación fueron sumergidas en una solución de NaOH 5M, a una temperatura de 70 °C y durante un tiempo de 24 h, previo al tratamiento de oxidación. Luego fueron sometidas a limpieza ultrasónica con agua destilada por 5 min, secadas con aire y finalmente analizadas mediante DRX y MEB - EDS, con el fin de caracterizar la capa de hidrogel de titanato sódico formada sobre la superficie.

Pasivación térmica

Los tres grupos de muestras se sometieron a un tratamiento de oxidación (pasivación térmica), el cual consistió en colocar las muestras dentro de un horno precalentado a 600 °C, con atmósfera de aire durante 1 h y posteriormente enfriadas al aire. Estas muestras fueron analizadas mediante DRX y MEB - EDS, con el fin de caracterizar la capa de óxido formada sobre la superficie.

Recubrimiento de Hidroxiapatita

Al culminar los procesos de preparación previa, las muestras del primer y tercer grupo fueron sumergidas dentro de una SFCS concentrada en $[Ca^{2+}]$ (SBFCa) con $pH \approx 7,25$,^[8] a una temperatura constante de 37 °C y durante un tiempo de 7 días. Los recubrimientos fueron designados como “Recubrimiento 1” (R1) y “Recubrimiento 3” (R3), respectivamente. El segundo grupo de muestras fueron sumergidas en una SFCS concentrada en $[HPO_4^{4-}]$, llamada solución buffer salina de fosfato (SFCSP) con $pH \approx 7,25$,^[9] a una temperatura constante de 37 °C y durante un tiempo de 7 días, éste fue designado “Recubrimiento 2” (R2). En todos los casos, la

solución fue cambiada por solución fresca cada 96 h de inmersión, para evitar que una carencia iónica fuera a inhibir el proceso de recubrimiento.

La tabla 1 muestra la composición química de la SFCS, la SFCS concentrada en $[Ca^{2+}]$ (SFCSCa) y la SFCS concentrada en $[HPO_4^{4-}]$ (SFCSP), las cuales fueron preparadas añadiendo estos reactivos en agua destilada y desionizada, ajustando el pH a 7,25 con una solución de HCl 1N y agregando Buffer TRIS (Tris-hidroximetil aminometano) para evitar variaciones en el pH.

Caracterización de las muestras recubiertas

Se caracterizaron las muestras recubiertas mediante la técnica Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopía Rayos X por Dispersión en la Energía (EDS). Las muestras fueron previamente metalizadas mediante deposición de una capa de carbono con un evaporador térmico (marca Balzers, modelo BAE 301, presión $\approx 5 \times 10^{-6}$ mbarr).

Tabla 1. Composición química de las diferentes soluciones de fluido corporal simulado (SFCS).

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

Ensayos de corrosión

Electrodos de trabajo

Las muestras ensayadas fueron de 0,5 cm de longitud, 1,27 cm de diámetro y 1,266 cm² de área, siendo el área expuesta a los ensayos electroquímicos $\approx 0,502$ cm².

Solución de trabajo

La solución de trabajo utilizada para los ensayos de corrosión y los ensayos electroquímicos fue una SFCS. En la tabla 1, se muestra la composición química y el pH de esta solución.

Inmersión en SFCS

Se realizaron ensayos de corrosión por inmersión estática de las muestras de la aleación recubiertas durante 0, 120 y 240 h, en una SFCS, a una temperatura constante de 37 °C y a un pH $\approx 7,25$, para simular de manera aproximada las condiciones biológicas del cuerpo. Las muestras se colocaron en un recipiente plástico, cerrado herméticamente, junto con la solución de trabajo, dentro de una estufa a una temperatura constante de 37° C.

Curvas de polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica (potencial: E vs. SCE versus logaritmo de la densidad de corriente (A/cm^2)) se realizaron luego de la inmersión de las muestras recubiertas en SFCS (naturalmente aireadas a 37 °C y pH $\approx 7,25$), usando un potenciostato / galvanostato de barrido, marca Gamry, con un software para la adquisición de datos DC-105, a una velocidad constante de 10 mV/min, con un electrodo de referencia de calomelano saturado (SCE) y contraelectrodos de grafito de alta pureza.

Caracterización de los productos formados

Las muestras recubiertas y ensayadas por corrosión fueron evaluadas posteriormente mediante MEB y EDS, con el fin de caracterizar los productos de corrosión formados sobre la superficie (morfología, distribución en la superficie y composición química de los mismos), así como también comparar la resistencia a la corrosión de cada recubrimiento. Las muestras fueron previamente metalizadas por deposición de una capa de carbono, mediante un evaporador térmico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la aleación

Análisis químico

La tabla 2, presenta el análisis químico obtenido de la aleación de Ti6Al4V mediante la técnica de Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo. Este análisis permitió determinar el porcentaje en peso de los elementos: titanio, aluminio y vanadio, corroborando que estos elementos se encuentra dentro de los intervalos de composición química especificados en la norma ASTM F-1472, ^[12] para una aleación del tipo Ti6Al4V,

Tabla 2. Análisis químico elemental de la aleación Ti6Al4V por ICP.

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

Caracterización microestructural

El análisis por MEB con microanálisis químicos por EDS de la aleación Ti6Al4V en su condición de entrega, reveló que esta aleación corresponde efectivamente a una aleación de titanio tipo $\alpha+\beta$, constituida por una microestructura de granos equiaxiales de fase α con fase β intergranular, tal y como se puede observar en la figura 1. A partir de este análisis y considerando investigaciones realizadas sobre esta aleación,^[13-15] se puede decir que la aleación caracterizada ha sido sometida a un proceso de deformación en caliente y posteriormente a un tratamiento de recocido, seguido de un enfriamiento al aire.

Caracterización por D.R.X

El análisis por DRX muestra que la aleación de Ti6Al4V está constituida por una microestructura de fase α y β , con mayor porcentaje de fase α , ya que la mayoría de los picos corresponden a la estructura cristalina hexagonal compacta (hcp) del titanio y picos de baja intensidad correspondiente a la fase β , de estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc) (figura 2).

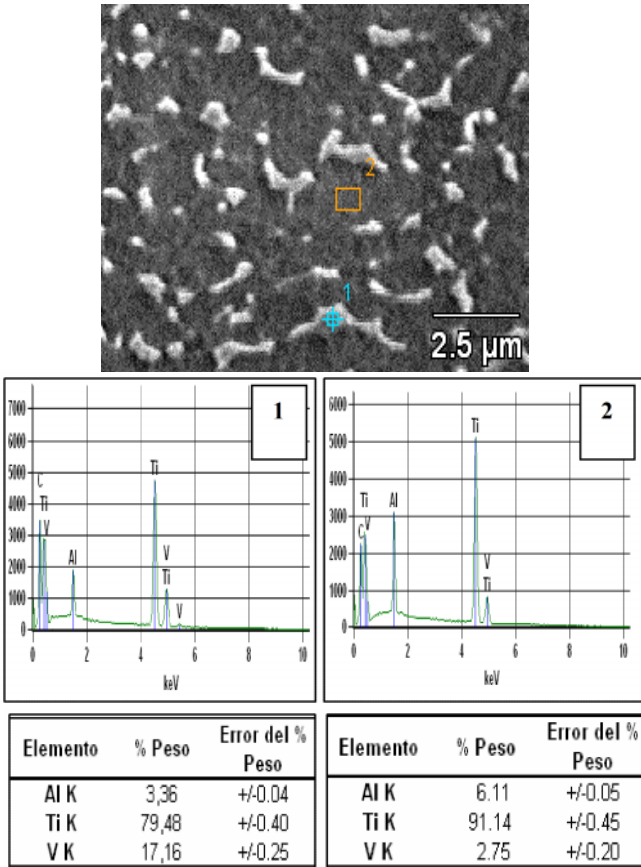


Fig. 1. Fotomicrografía por MEB con sus respectivos microanálisis químico por EDS, de la aleación Ti6Al4V en condición de entrega (10.000X).

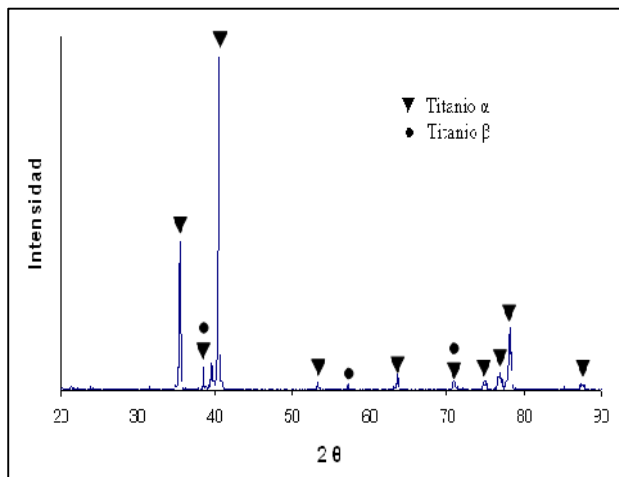


Fig. 2. Espectro de DRX de la aleación Ti6Al4V en condición de entrega.

Caracterización de los recubrimientos

Las figuras 3a a 3c corresponden a fotomicrografías obtenidas por MEB con sus microanálisis químico por EDS, de los diferentes recubrimientos: R1, R2 y R3, respectivamente.

La figuras 3a corresponde a R1, donde se evidencia la formación de un recubrimiento heterogéneo sobre la superficie de dicha aleación, que de acuerdo al microanálisis químico por EDS realizado sobre las zonas blancas revelan la presencia de calcio (Ca) y fósforo (P), lo cual evidencia que el recubrimiento formado es un fosfato de calcio. Además, se observan depósitos amorfos en diferentes zonas, asociados a una nucleación preferencial del fosfato de calcio, sugiriendo una mayor bioactividad o una mayor velocidad de intercambio de iones en estas zonas.

Numerosas investigaciones [2,5-10,13,16,17] han establecido que la hidroxiapatita es el fosfato de calcio que se forma sobre la superficie de implantes metálicos, a partir de soluciones similares al cuerpo humano, ya sea por electrodeposición o por el método biomimético, confirmando su formación mediante DRX. Sin embargo, no siempre se logra la formación estequiométrica de la hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). En algunos casos se consigue la formación de hidroxiapatita no estequiométrica, deficiente en calcio ($Ca_{10-x}(PO_4)_6(OH)_2$), es decir, la relación atómica Ca/P es menor a 1,67 % at. (relación en peso Ca/P es menor a 2,16). [16,17]

En la tabla 3, se muestra la relación Ca/P correspondientes a los microanálisis químico por EDS, proveniente de diversas fotomicrografías de R1, donde se puede observar que la relación atómica Ca/P está entre 0,54 y 1,05, la cual no corresponde al valor de la hidroxiapatita estequiométrica (1,67 % at.).

Partiendo del hecho de que en presencia de soluciones de FCS precipita apatita, y además sabiendo que no puede precipitar fluorapatita ($Ca_5(PO_4)_3(F)$) porque la solución de trabajo no contiene iones de flúor (F^-), ni cloroapatita

(Ca₅(PO₄)₃(Cl)) porque ésta se forma entre 300 y 700 °C a una presión de 1000 bar, [11] se puede decir que el fosfato de calcio formado puede ser un tipo de apatita.

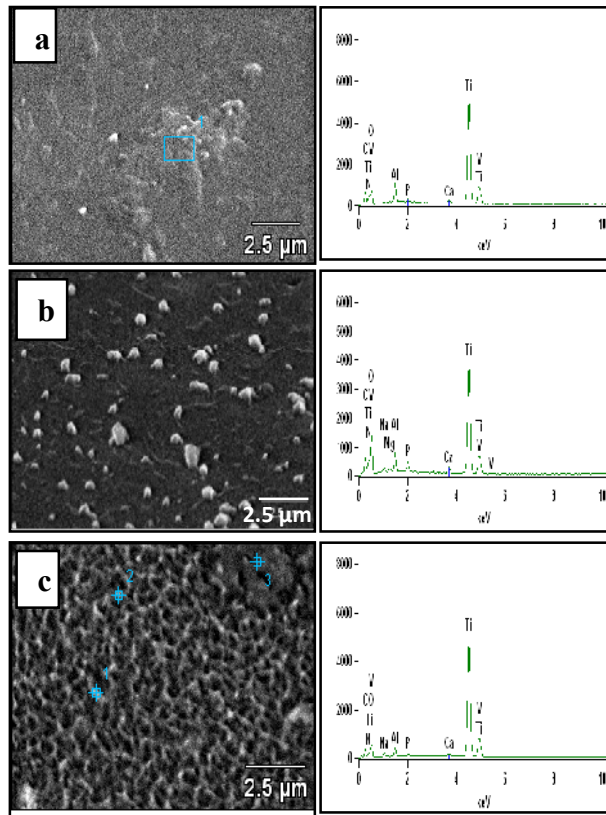


Fig. 3. Fotomicrografías por M.E.B. de muestras de aleación Ti6Al4V con los recubrimientos R1, R2, R3, con sus microanálisis químicos por EDS, sobre las zonas blancas.

La figura 3b, corresponde a una fotomicrografía por MEB de R2, a partir de la cual se puede observar que está constituido por partículas globulares, distribuidas de manera dispersa sobre la superficie del sustrato y de tamaño relativamente homogéneo. De acuerdo al microanálisis químico por EDS, realizado sobre estos glóbulos formados, se revela la presencia de Ca y P, lo cual induciría a la formación de apatita sobre la superficie. Sin embargo, estos resultados también revelan la presencia de Na, Mg y K.

Tabla 3. Relación Ca/P de los diferentes recubrimientos.

Recubrimiento	Foto	Ca/P (% p)	Ca/P (% at)
1	Zona 1	1,35	1,04
	Zona 2	1,35	1,05
	Zona 1	0,92	0,71
	Zona 1	0,70	0,54
2	Zona 1	0,66	0,51
	Zona 2	0,60	0,46
	Zona 3	0,71	0,55
	Zona 1	0,45	0,35
3	Zona 3	1,60	1,24
	Zona 1	1,83	1,41
	Zona 2	1,87	1,44
	Zona 3	1,87	1,45

Se ha descrito anteriormente que por el mecanismo de formación de la apatita por reacciones en secuencia, se pueden absorber cationes como Na⁺ y K⁺, posteriormente iones H₂PO₄⁻, mientras que los cationes de Mg₂⁺ son liberados para dar paso a la formación de la apatita (ecuaciones 5 y 6). La presencia de Mg, Na y K en los glóbulos depositados en la superficie, se pueden deber, entre otros: al reemplazamiento isomórfico por un compuesto de dimensiones y composición química tal, que puede entrar en la estructura cristalina del precipitado, sin causar distorsión apreciable; por oclusión, donde los contaminantes se encuentran atrapados dentro de cavidades o hendiduras de los cristales del precipitado; y por formación de fosfatos de magnesio, sodio o potasio, debido a que tal vez a que sus iones no fueron liberados de la superficie. Sin embargo, y a pesar de la existencia de otros elementos sobre la superficie, estudios previos, [2-5,8-

^{10,13,16--18]} han demostrado que el fosfato de calcio es el compuesto que comúnmente se forma sobre la superficie, mediante el método biomimético.

En la figura 3b (R2), se puede observar que las partículas globulares se encuentran distribuidas sobre toda la superficie, sin llegar a cubrirla completamente, en algunas zonas se presentan aglomeradas y en su mayoría corresponden a fosfato de calcio. Por otra parte, en el sustrato no hay presencia de fósforo y calcio, lo cual indica que la nucleación de dicho fosfato es preferencial en algunas zonas, debido a que en ellas hubo una mayor bioactividad, es decir, una mayor velocidad de intercambio de iones.

En la tabla 3 se presenta la relación Ca/P de R2, obtenida de los microanálisis químico por EDS y provenientes de diferentes fotomicrografías, donde se puede observar que el valor está entre 0,35 y 0,55 y no corresponde al valor de la hidroxiapatita estequiométrica (1,67 % at.). Este resultado muestra una relación Ca/P muy baja, lo cual indica que el exceso de fósforo se encuentra en forma de fosfato de magnesio, sodio y potasio.

Forsgren *et. al.* ^[9] estudiaron la formación de hidroxiapatita mediante el método biomimético, sobre un sustrato de titanio puro comercial, tratado térmicamente a 800 °C por 1h y luego sumergido en SFCSP a 37 °C por 7 días. Los resultados mostraron la formación de una capa uniforme de hidroxiapatita sobre la superficie del sustrato, la cual fue confirmada mediante DRX. Por lo tanto, y a pesar de los valores menores de la relación Ca/P, se puede decir que el fosfato de calcio formado en este caso corresponde a un tipo de apatita, ya que la aleación Ti6Al4V fue tratada térmicamente a 600 °C por 1h y posteriormente sumergida en SFCSP a 37 °C.

El hecho de que la capa de hidroxiapatita obtenida no fue uniforme, como en los resultados obtenidos por Forsgren *et. al.* ^[9] se puede atribuir a que la capa de óxido formado a 600 °C por 1 h sobre la superficie del sustrato, no es lo suficientemente bioactiva como para producir un recubrimiento uniforme en tan sólo 7 días de inmersión en

SFCSP. Esto sugiere que bajo las condiciones de modificación superficial utilizadas, se necesitan más de 7 días de inmersión en SFCSP a 37 °C, para obtener un recubrimiento de hidroxiapatita uniforme.

La figura 3c corresponde a una fotomicrografía por MEB de R3 con su microanálisis químico por EDS. Se puede observar que la superficie de la aleación sigue siendo de textura rugosa, con topografía irregular, presentando deposición de calcio y fósforo en las zonas abruptas. En las zonas 1 y 2, se detectó la presencia de calcio y en otras la presencia de calcio y fósforo (zona 3). Esto indica que las zonas abruptas son los lugares más bioactivos de esta superficie y es donde se inicia la nucleación del fosfato de calcio. Se observa además, la existencia de varios depósitos que contienen calcio y fósforo, revelando así la formación de aglomeraciones de fosfato de calcio.

La relación Ca/P obtenida de los microanálisis químico por EDS de R3 (tabla 3), está entre 1,24 y 1,45, la cual no corresponde al valor de la hidroxiapatita estequiométrica (1,67 % a.t.). Sin embargo, los valores obtenidos para este caso son los más altos, en comparación con los otros recubrimientos, y además son relativamente cercanos a los valores estequiométricos.

Estudios previos ^[8,10,17] han revelado la formación de hidroxiapatita sobre la superficie de aleaciones de titanio, modificadas con tratamientos alcalinos y posteriormente tratamientos térmico, a través del método biomimético. Por tal razón, y en conjunción con los resultados obtenidos, se puede decir el recubrimiento formado es un tipo de apatita, pudiendo ser hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio.

A partir de la caracterización mediante MEB-EDS de los recubrimientos R1, R2 y R3, se determinó que todos están constituidos por un tipo de apatita. Por otra parte, considerando la relación Ca/P obtenida para cada uno de los recubrimientos caracterizados, se tiene que la relación de R2 es menor que la de R1, seguida de R3. Además, es importante considerar que R3 resultó ser el recubrimiento más uniforme.

El hecho de que R3 es el que presenta la relación Ca/P más cercana al valor de la hidroxiapatita estequiométrica, sugiere que éste induciría a una menor disolución de la capa cuando se expone a SFCS, y en consecuencia inhibiría la degradación gradual y resorción de apatita sobre la superficie. Investigaciones previas,^[5,16,18] señalan que la hidroxiapatita estequiométrica presenta una baja velocidad de disolución en el cuerpo humano, mientras que la hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio es más soluble en este medio, induciendo así a la precipitación de apatita y a la unión directa al hueso.

La capa de óxido de titanio formada para obtener R1 y la capa de titanato sódico cristalina formada para obtener R3, revela que éste último posee mayor bioactividad en presencia de SFCS a 37 °C por 7 días.

Ensayos de corrosión

Curvas de polarización potenciodinámica

Las figuras 4a a 4c corresponden a las curvas de polarización anódica potenciodinámica de los tres recubrimientos, respectivamente, luego de ser expuestos a 0, 120 y 240 h de inmersión en una solución de FCS.

En las figuras 4a, 4b y 4c, se pueden observar que a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SFCS, los recubrimientos R1 (figura 4a), R2 (figura 4b) y R3 (figura 4c) se hacen menos nobles o más activos, desde un potencial de corrosión -168 hasta -546 mV para R, desde 115 hasta -440 mV para R2 y desde -172 hasta -270 mV para R3. Asimismo, los tres recubrimientos aumentan su velocidad de corrosión a mayores tiempos de inmersión, R1 desde 6×10^{-10} hasta 3×10^{-8} A/cm², R2 desde 5×10^{-10} hasta 2×10^{-8} A/cm² y R3 desde 6×10^{-9} hasta 6×10^{-8} A/cm². Se observa además, para R1 y R2 un aumento en la zona de comportamiento pasivo, presentando R1 una disminución en la velocidad de corrosión después de 1000 mV aproximadamente, mientras que en R2 la velocidad de corrosión se iguala a potenciales elevados, para los tres tiempos de exposición, asociado a que la capa de apatita que se deposita se hace cada vez más estable con el tiempo de exposición. Para R3 a partir de un potencial \approx

467 mV y densidad de corriente $\approx 3,75 \times 10^{-5}$ A/cm², se observa que las tres curvas se solapan. Esto indica que la combinación de las capas formadas (titanato sódico más apatita) mediante el método biomimético son muy estables durante el tiempo de inmersión en SFCS, sugiriendo además que los productos de corrosión formados sobre la superficie de la muestra poseen un comportamiento similar.

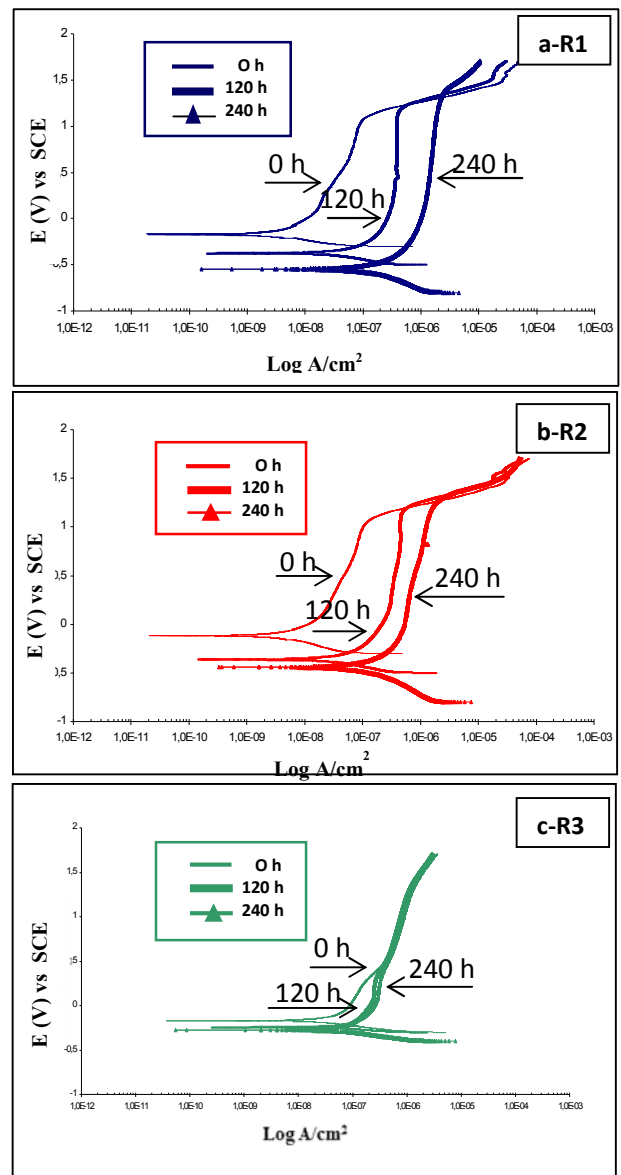


Fig. 4. Curvas de polarización potenciodinámica de las muestras de aleación Ti6Al4V recubiertas con R1, R2 y R3, expuestas a 0, 120 y 240 h de inmersión en SFCS.

En la tabla 4 se resumen los valores obtenidos de las curvas de polarización anódica potenciodinámica de R1, R2 y R3, a los diferentes tiempos de inmersión en SFCS (figuras 4a–4c).

Los potenciales, las velocidades de corrosión y el comportamiento similar de las curvas de polarización potenciodinámica que presentan R1 y R2 para 0 y 120 h de inmersión en SFCS, puede ser atribuido a la presencia del óxido de titanio (zona donde la velocidad de corrosión se hace lenta), mientras que la zona donde se incrementa bruscamente la velocidad de corrosión, puede ser asociada a la disolución de la apatita, lo cual es coherente con otras investigaciones^[5].

Con respecto a R3, se puede apreciar que para un tiempo de inmersión de 0 h en SFCS (figura 4c), éste presenta una mayor velocidad de corrosión en comparación con R1 y R2, para una zona comprendida entre -172 y 1250 mV aproximadamente, mientras que para valores mayores a 1250 mV presenta la menor velocidad de corrosión.

Luego de 120 h de inmersión en SFCS, se aprecia que las curvas de R1 (figura 4a) y R2 (figura 4b), se desplazan hacia la derecha, aumentando su velocidad de corrosión y se acercan a la curva de R3.

Los tres recubrimientos poseen una estrecha zona donde tienen relativamente la misma velocidad de corrosión, comprendida entre -60 y 380 mV. A partir de este último valor y hasta 1290 mV, R3 posee la mayor velocidad de corrosión en comparación con los otros dos recubrimientos, mientras que a partir de 1290 mV éste presenta la menor velocidad de corrosión.

Las figuras 5a y 5b muestran la variación del potencial de corrosión y velocidad de corrosión de R1, R2 y R3, con respecto al tiempo de inmersión en SFCS, respectivamente. Como ya se ha descrito, R3 con 240 h de inmersión en SFCS presenta la menor velocidad de corrosión durante todo el trayecto de la curva (figura 4c) y a partir de este tiempo R1 (figura 4a) y R2 (figura 4b), tienen un comportamiento distinto, asociado a una deposición de una capa de apatita con cierta diferencia

para cada caso, inducida por las diferentes vías de recubrimiento aplicado.

Tabla 4. Resultados de las curvas polarización potenciodinámica.

Muestra	E _{corro} (mV)	I _{corro} (A/cm ²)	Ep (mV)	ip (A/cm ²)	βc (mV)	βa (mV)
R1						
0 h	-168	6x10 ⁻¹⁰	----	----	42,9	41,1
120 h	-375	1x10 ⁻⁸	480 - 1120	3,75x10 ⁻⁷	53	86,4
240 h	-546	3x10 ⁻⁸	343 - 1200	2x10 ⁻⁶	46,7	54,4
R2						
0 h	-115	5x10 ⁻¹⁰	----	----	21,1	21,1
120 h	-360	9x10 ⁻⁹	753 - 1125	4,59x10 ⁻⁷	42,2	68,1
240 h	-440	2x10 ⁻⁸	----	----	43,3	51,1
R3						
0 h	-172	6x10 ⁻⁹	----	----	11,1	44,4
120 h	-240	4x10 ⁻⁸	150 - 260	3,16x10 ⁻⁷	43,3	114,4
240 h	-270	6x10 ⁻⁸	143 - 303	2,67x10 ⁻⁷	33,3	266,7

Es importante resaltar que R2 tiende a aumentar significativamente su comportamiento pasivo y además disminuye gradualmente su velocidad de corrosión a potenciales elevados, mientras que R1 se vuelve menos noble o más activo a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SFCS. Por otro lado, R3 mantiene su potencial de corrosión relativamente constante y luego de 240 h de inmersión en SFCS, posee el potencial de corrosión más noble o menos activo. A 240 h de inmersión, se tiene que R1 presenta el menor potencial de corrosión, seguido de R2 y R3.

A partir de la figura 5b, se puede observar que R2 presenta la menor velocidad de corrosión a diferentes tiempos de inmersión, mientras que R3 presenta un aumento mayor en la velocidad de corrosión a medida que aumenta el tiempo de inmersión. A 240 h de inmersión, se tiene que R2 presenta la menor velocidad de corrosión, seguida de R1 y R3. Para tiempos mayores de 120 h de inmersión R1 y R2, presentan comportamientos distintos.

Caracterización de los productos formados

Se caracterizó mediante MEB y EDS, la morfología y composición química elemental de los productos de corrosión, formados sobre la superficie de las muestras sometidas a los ensayos electroquímicos.

Las figuras 6(a-c) corresponden a fotomicrografías de R1, donde el microanálisis químico por EDS realizado sobre la muestra con 0 h de exposición (Figura 6a), indica la presencia de una ligera cantidad de fósforo (zona 4), mientras que en otras zonas (1, 2 y 3) no se detectó ni calcio y ni fosforo, sin embargo, se obtuvo una capa depositada sobre la superficie, mediante el método biomimético, la cual es disuelta durante el ensayo electroquímico, corroborando el aumento de la velocidad de corrosión (figura 4a-0h). Este efecto es coherente con lo señalado por Monteiro *et. al.*,^[19] quienes explican que la disolución de la hidroxiapatita estequiométrica ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), luego de ser implantada en el cuerpo humano, es demasiado baja para generar resultados óptimos en poco tiempo, mientras que la hidroxiapatita no estequiométrica deficiente en calcio, presenta mayor solubilidad y puede inducir a la precipitación de apatita tipo hueso, luego de la implantación.

La figura 6b corresponde a R1 expuesto a 120 h, donde se puede observar la formación de ciertos productos de morfología globular segregados (zona 1) sobre la superficie, que de acuerdo al microanálisis químico por EDS, revelan la presencia de calcio y fósforo, indicando la formación de fosfato de calcio. Además se observa la presencia de cloro y sodio, lo que indica la posible precipitación de cloruro de sodio (NaCl) y/o cloruro de calcio (CaCl_2). La formación de estos depósitos se debe a que estas zonas presentan una mayor bioactividad. En la zona 2 (sustrato) se detecta la presencia de oxígeno, lo cual indica que esta zona sólo está constituida por óxido de titanio. Este último resultado explica el aumento de la velocidad de corrosión observado en la figura 4a-120h, ya que los productos formados sobre la zona 2 fueron

disueltos totalmente, como en el caso anterior, quedando solamente la película de óxido de titanio.

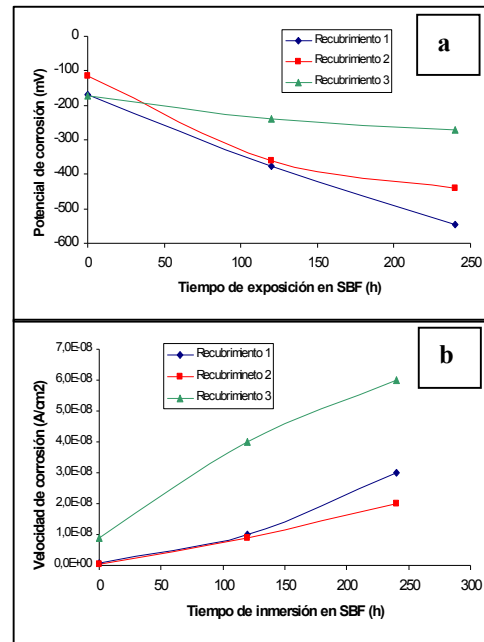


Fig. 5. a) Potencial de corrosión y 5b) Velocidad de corrosión de los recubrimientos 1, 2 y 3, luego de ser expuestos a diferentes horas de inmersión en SFCS.

Los pequeños glóbulos formados sobre la superficie, actuarían como núcleos para dar inicio a la deposición del fosfato de calcio. El microanálisis químico por EDS puntual realizado sobre los glóbulos grandes, revelan altos contenidos de calcio, cloro, fósforo y sodio y un bajo contenido de magnesio, lo que indica que estos glóbulos están constituidos de fosfato de calcio y cloruro de sodio, y posiblemente cloruro de calcio, cloruro de magnesio y/o fosfato de magnesio.

El comportamiento pasivo observado en la curva de polarización (figura 4a-120 horas), debido a la formación de una capa de producto, queda evidenciado a partir de los resultados anteriores, es decir, por la deposición de una capa de hidroxiapatita sobre la superficie.

La figura 6c corresponde a R1, luego de ser expuesto durante 240 h, donde se puede observar la formación de una capa de productos que cubre casi toda la superficie de la muestra, con altos contenidos de calcio y fósforo, indicando así la formación de fosfato de calcio sobre la

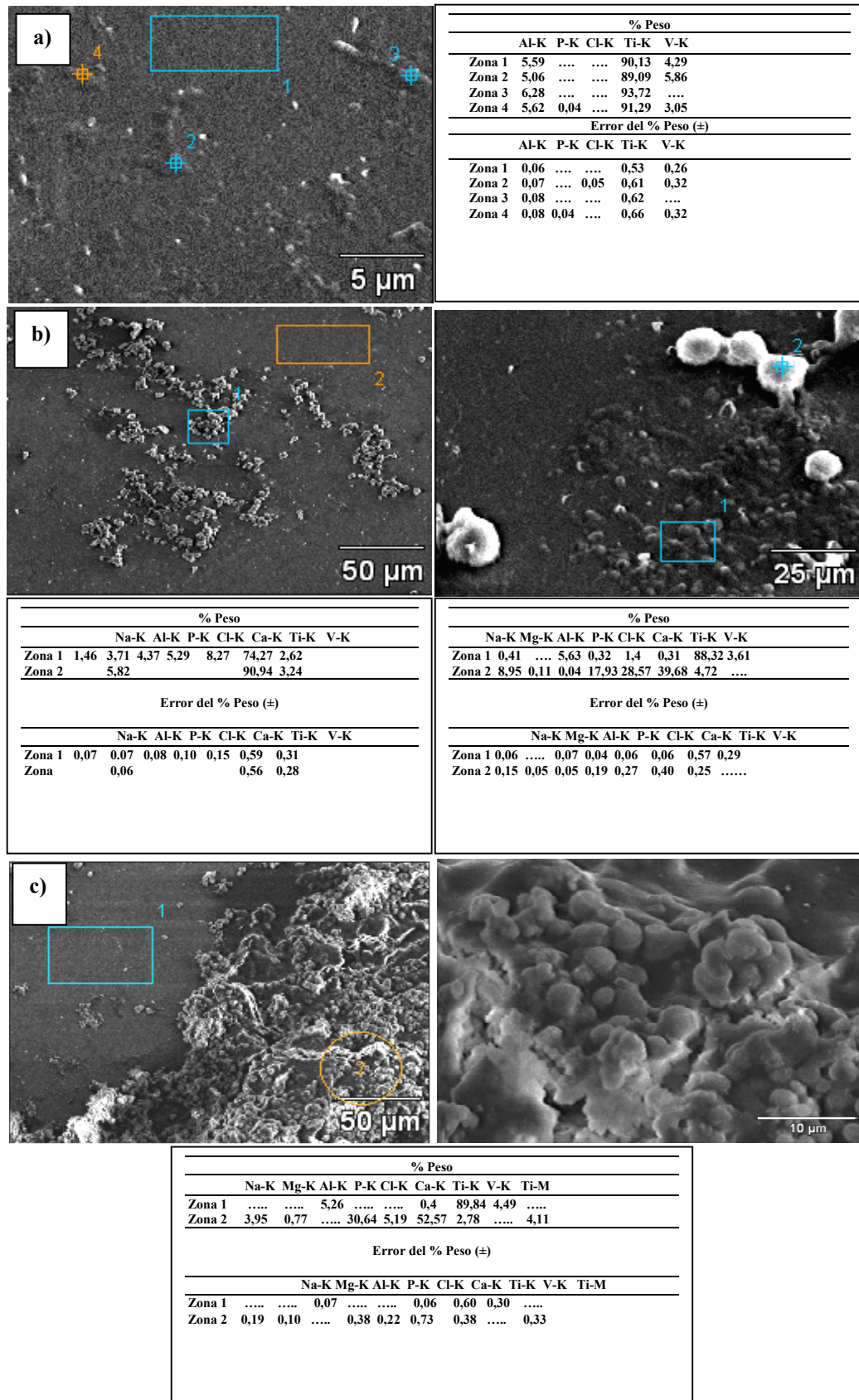


Fig. 6. Fotomicrografías por MEB con sus respectivos microanálisis químico por EDS de las muestra con el recubrimiento 1 y expuestas en SFCS durante: a) 0; b) 120 y c) 240 h.

superficie: Además se observa la presencia de varias zonas sin recubrimiento (zona 1), sin la presencia de fósforo y con contenido de calcio, en comparación con la capa de productos formada. El microanálisis químico por EDS realizado sobre la capa de productos (zona 2), evidencia la presencia de elevados contenidos de calcio y fósforo, señalando así que los productos formados corresponden a fosfato de calcio. El producto de corrosión formado a partir de 240 h de inmersión en SFCS sobre la superficie de la muestra con R1, presenta morfología globular y amorfo, con algunas cavidades (figura 6c). El aumento de la velocidad de corrosión observado en la figura 3a-240 h, se corrobora con las zonas descubiertas observadas (figura 6c), es decir, las zonas donde no se detectó la presencia de fosfato de calcio. Al mismo tiempo, se corrobora que el aumento de la zona pasiva y la disminución gradual de la velocidad de corrosión a potenciales mayores de 1000 mV, se debe al aumento de la capa de productos sobre la superficie y a la disminución de las zonas sin recubrimiento.

Las figuras 7(a-c) corresponden a fotomicrografías de R2 expuestas a 0, 120 y 240 h de inmersión en SFCS, respectivamente y posteriormente sometidas a los ensayos electroquímicos.

Los microanálisis químico por EDS realizados en las zonas 1 y 2 de R2 a 0 h de exposición (figura 7a-0 h), revelan que no hay presencia de calcio y fósforo, sólo se detectó oxígeno. Este resultado indica que la capa de hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio, depositada mediante el método biomimético, se logró disolver completamente durante el ensayo electroquímico, dejando al descubierto la película de óxido de titanio.

De esta manera se corrobora que el aumento drástico de la velocidad de corrosión (figura 4a-0 h), se debe a la disolución de los productos formados. El microanálisis químico por EDS, revela que el sustrato

(zona 1) no presenta fósforo, sin embargo presenta un contenido muy bajo de calcio, indicando así, que no hay fosfato de calcio. Por otro lado, se observa que los productos (zona 2) están constituidos en su mayoría por fosfato de calcio.

La figura 7b-120 h corresponde a fotomicrografías de R2, donde se observa productos depositados de manera dispersa, formando aglomerados de morfología globular y amorfa. El microanálisis químico por EDS, realizado sobre esta muestra revela que en el sustrato (zona 1) no se detectó fósforo, sin embargo reveló un contenido muy bajo de calcio, mientras que los productos (zona 2) están constituidos en su mayoría por fosfato de calcio.

El comportamiento pasivo observado en la curva de polarización (figura 4b-120h) debido a la formación de una capa de producto, queda evidenciado a partir de los resultados anteriores, es decir, por la deposición de una capa de apatita sobre la superficie.

La figura 7c corresponde a la fotomicrografía obtenida por MEB de R2, expuesto a 240 h. A partir de esta figura se puede observar la formación de una capa de productos que cubre casi toda la superficie de la muestra, la cual está constituida por dos capas, una de poco espesor y muy compacta (zona oscura) y otra de mayor espesor, menos densa y constituida por glóbulos aglomerados. El microanálisis químico por EDS sobre R2 indica que toda la superficie de la muestra está cubierta de apatita, formando además depósitos de ésta con morfologías diferentes (zonas 1, 2 y 3), constituidos por fosfato de calcio y según el espesor de la capa pueden ordenarse de la siguiente manera: zona 1 < zona 2 < zona 3.

El comportamiento electroquímico observado en la Figura 4c es corroborado por los resultados obtenidos mediante MEB, ya que el aumento de la zona pasiva es generado por el aumento de la capa de productos formados. Sin embargo, el comportamiento similar que presentan las curvas de polarización potenciodinámica

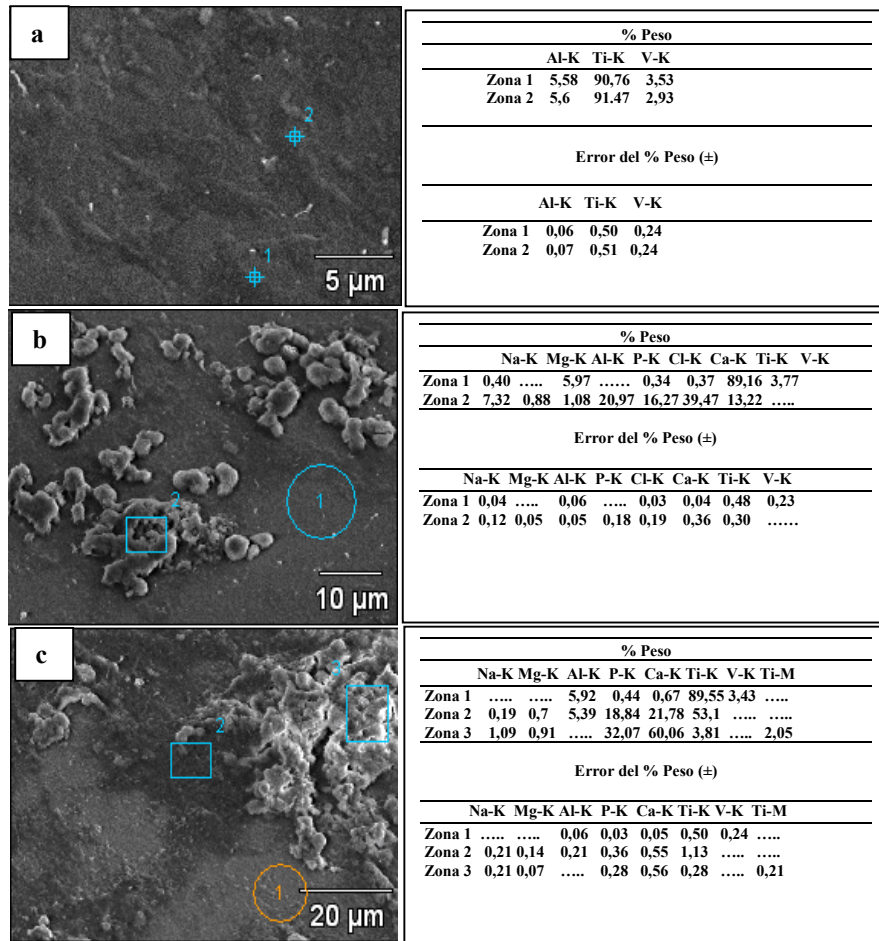


Fig. 7. Fotomicrografías por MEB con sus respectivos microanálisis químico por EDS de las muestras con el recubrimiento 2 y expuestas en durante: a) 0; b) 120 y c) 240 h.

es atribuido a que la capa de productos se disuelve a la misma velocidad a potenciales elevados.

Las figuras 8(a-c) corresponden a fotomicrografías de R3 expuestas a 0, 120 y 240 h de inmersión en SFCS, respectivamente y posteriormente sometidas a los ensayos electroquímicos.

La figura 8a corresponde a R3 expuesto a 0 h, a partir de la cual se observa la disolución de pocas zonas de la capa de apatita, alcanzando un espesor de aproximadamente 1,25 µm. El microanálisis químico por EDS sobre este recubrimiento (zona 1) muestra la presencia de sodio, fósforo, cloro y potasio. Esto sugiere que el calcio tiene mayor capacidad de disolverse en SFCS en comparación con el fosfato, siendo este análisis análogo a lo señalado

por Narayanan *et. al.*^[18] En la zona 2 se detecta la presencia de oxígeno y sodio, asociado a la remoción de la capa de apatita, quedando solo la película de titanato sódico, formada con el tratamiento alcalino.

La figura 8b corresponde a R2 expuesto a 120 h de inmersión, donde se evidencia la disolución y reprecipitación de la apatita. Los microanálisis químico por EDS, revelan la presencia sodio, cloro, potasio, calcio y bajo contenido de fósforo (zona 1); cloro, sodio, magnesio y fósforo (zona 2-glóbulos) y la presencia de oxígeno (zona 3), asociado al óxido de titanio. A partir de estos resultados se puede observar que el fosfato posee cierta tendencia a disolverse y redepositarse en glóbulos, bajo las condiciones del ensayo realizado.

La figura 8c corresponde a R3, expuesto a 240 h de inmersión. El microanálisis químico puntual realizado sobre los glóbulos formados (zona 1), detectó contenidos de calcio, fósforo, cloro, magnesio y sodio. Los altos contenidos de calcio y fósforo indican la presencia de fosfato de calcio y en las zonas donde se observó disolución de la capa (zona 2), se presentan los mismos elementos detectados en los glóbulos. En las zonas cercanas, donde se aprecia disolución (zona 3) se detectó calcio, cloro y sodio, sugiriendo que el fosfato que se encuentra en los alrededores de estas zonas, es disuelto y posteriormente redepositado en los precipitados. El comportamiento electroquímico similar que presentó R3 a diferentes tiempos de inmersión (Figura 4c), se puede relacionar con las características superficiales

semejantes que presentaron estas muestras, esto es pocas zonas donde se observó la precipitación y disolución del recubrimiento de apatita. La disolución localizada de la capa de apatita para este caso, puede ser explicada a través de la Teoría del Modelo de Defecto Puntual (PDM) propuesta por Lei Zhang *et. al.*,^[20] la cual describe que en la intercara apatita-SFCS, se generan vacancias de iones calcio que difunden a través de la capa de apatita hasta llegar a la intercara sustrato-apatita, donde son aniquiladas por la emisión de cationes a partir de vacancias del sustrato. Si la aniquilación de las vacancias de calcio es insuficiente, se genera el rompimiento localizado de la capa de apatita y por lo tanto el sustrato es atacado por los iones cloro de la SFCS.

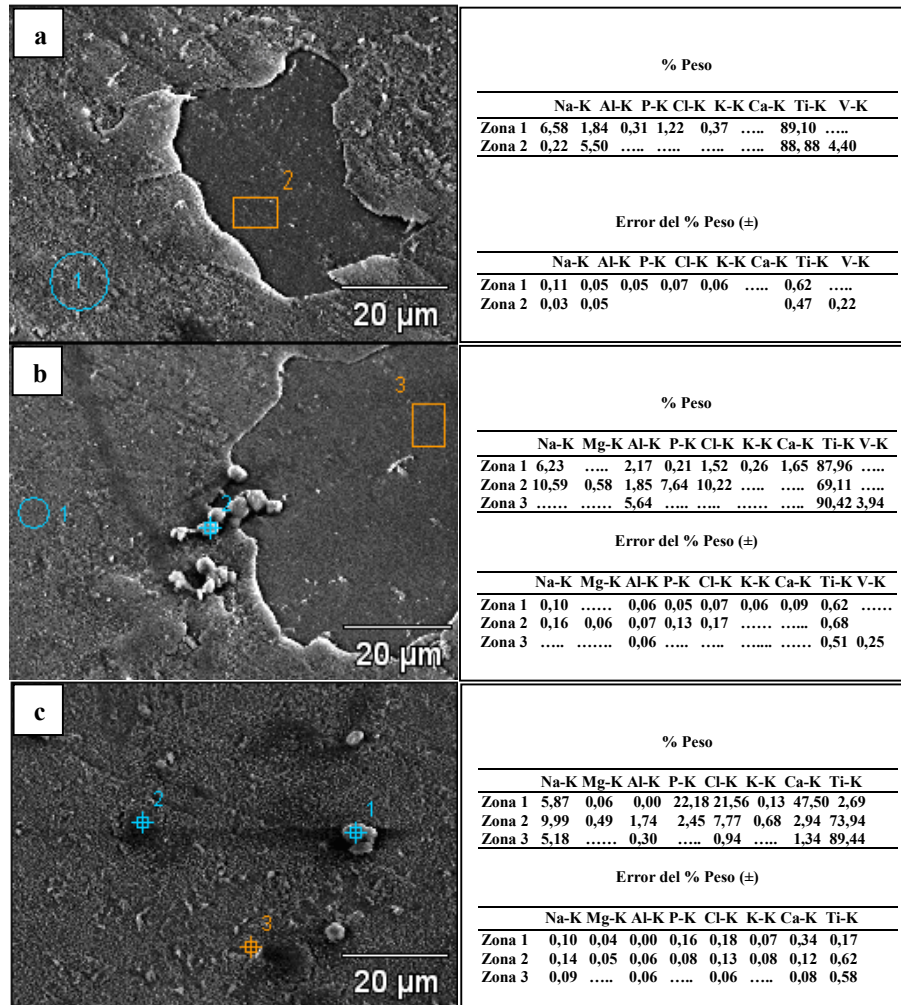


Fig. 8. Fotomicrografías por MEB con sus respectivos microanálisis químico por EDS de las muestras con el recubrimiento 3 y expuestas en SFCS durante: a) 0; b) 120 y c) 240 h.

En la tabla 5, se presenta la relación Ca/P obtenida a partir de microanálisis químico por EDS (general y puntual) en diversas zonas de las muestras recubiertas y ensayadas a los diferentes tiempos en SFCS. Los resultados muestran que para R1 y R2, a 120 y 240 h de exposición, el recubrimiento de fosfato de calcio formado corresponde a hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio. Para R3, expuesto a 120 h de inmersión, se observa una elevada relación Ca/P (zona 1), asociada a la deficiencia de fosfato en esta zona; mientras que la zona 2 muestra una relación Ca/P igual a cero, corroborando que en esta zona no hay presencia de calcio. Para este mismo recubrimiento, a 240 h de exposición, se obtuvo un valor de Ca/P igual a 1,65 %at. (zona 1 - segregaciones de partículas globulares) muy cercano al valor de la hidroxiapatita estequiométrica (1,67 % at.).

Tabla 5. Relación Ca/P de los recubrimientos, luego de ser expuestos a diferentes tiempos en SBF.

Recubrimiento	Tiempo	Ca/P En peso	Ca/P Atómico
R1	120	1,84	1,42
	240	1,426	1,10
R2	120	Z1
		Z2 1,88	1,45
	240	Z1 1,52	1,18
		Z2 1,16	0,89
		Z3 1,87	1,45
R3	120	Z1 7,86	6,07
		Z2 0,00	0,00
		Z3 0,00	0,00
	240	Z1 2,14	1,65
Z2 1,20		0,93	
Z3 0,00		0,00	

En este sentido, Dumelie et. al.,^[16] observaron la precipitación de apatita cristalina con una relación atómica Ca/P de 1,65 % at. Por lo tanto, se pudiera decir que estas aglomeraciones corresponden a precipitados de hidroxiapatita estequiométrica. La relación atómica Ca/P obtenida para la zona donde se evidencia disolución del recubrimiento de hidroxiapatita (zona 2) es baja, sugiriendo que el producto de corrosión formado en esas zonas es un fosfato de calcio, pudiendo corresponder a un tipo de apatita, tal como la hidroxiapatita no estequiométrica con deficiencia en calcio.

CONCLUSIONES

Las muestras de aleación Ti6Al4V recubiertas y expuestas por inmersión en SFCS durante 0,120 y 240 h, revelaron la formación de una capa no uniforme de apatita sobre la superficie de la aleación, siendo esta capa mas extendida con R3, asociada a la formación de una capa de hidrogel de titanio sódico, más bioactiva que la capa de óxido de titanio.

El recubrimiento R2 presentó una mayor resistencia a la corrosión que R1, seguido de R3, luego de 240 horas de inmersión en SFCS.

El recubrimiento R1 resultó ser el mejor candidato para ser utilizado en aplicaciones biomédicas, debido a que con el aumento del tiempo de inmersión en SFCS, incrementa su comportamiento pasivo, disminuye su velocidad de corrosión a potenciales elevados y desarrolla su capacidad bioactiva.

REFERENCIAS

[1] Tomsia, A. P., Moya, J. S., Guitian, F.,(1994) “New Route for hidroxyapatite coatings on Ti-Based human implants” *Scripta Metallurgica et Materialia* 31(8):995-1000.

[2] Tamilselvi, S., Raman, V., Rajendran, N., (2006) “Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V alloys in the simulated body fluid solution by

- electrochemical impedance spectroscopy” *Electrochemical Acta*: 1-8.
- [3] García, C., Cére, S., Durán, A., (2006) “Bioactive coatings deposited on titanium alloys” *Journal of Non-Crystalline Solids* (352): 3488-2495.
- [4] Chern Lin, J. H., Liu, M. L., Ju, C. P. (1984) “Structure and properties of hydroxyapatite - bioactive glass composites plasma sprayed on Ti-6Al-V” *Journal of Materials Science: Mat. in Medicine* (5): 279-283.
- [5] Narayanan, R., Seshadri. S. K., (2007) “Synthesis and corrosion of functionally gradient TiO₂ and hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V” *Materials Chemistry and Physics*, 106 (23): 406-411.
- [6] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C., (2004) “Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications” *Materials Science and Engineering R* (47): 49–121.
- [7] Kamachi, U., Sridhar, T., Raj. B., (2003) “Corrosion of bio implants” *Sadhana* (28) Parts 3 & 4, June/August : 601–637.
- [8] Perez Teixeira, R. L., Durães, G. C., Magalheãs, M. (2004) “Calcium phosphate formation on alkali-treated titanium alloy and stainless steel” *Materials Research*, 7(2):299-303.
- [9] J. Forsgren, J., Svahn, F., Jarmar, T., Engqvist, H. (2007) “Formation and adhesion of biomimetic hydroxyapatite deposited on titanium substrates” *Acta Biomater*, Nov. 3(6):980-4.
- [10] Kim, H. M., Miyaji, F., Kokubo, T., Nakamura, T., (1997) “Bonding strength of bonelike apatite layer to Ti metal substrate” *J. Biomed. Mater. Res.* (38):121-127.
- [11] S. Berlin, Heidelberg. (1973) “Synthetic and natural chlorine-bearing apatite” *Contributions to mineralogy and petrology*, 38 (4) /February: 329-338.
- [12] ASTM F-1472. “Standard specification for wrought Ti-6Al-4V alloy for surgical implant applications” *Annual book ASTM standards*.
- [13] Camero, S., Talavera, I., González, G., Réquíz, R., Rosales, A., Suarez, M., León, B., Gonzáles, W. (2008) “Estudio de la corrosión de una aleación Ti6Al4V utilizada como biomaterial” *Revista de la Facultad de Ingeniería, UCV*, 23, (3):27-34.
- [14] ASM Handbook. “Heat Treating of Titanium and Titanium Alloys” *Formerly ninth edition Metals Handbook. Committee of Heat Treatments*.
- [15] Peters, M., Lutjering, G., Ziegler, G., (1982) “Control of microstructure of ($\alpha + \beta$)-Titanium alloys” *Eingegangen am* (12). July.
- [16] N. Dumelie, H. Benhayoune, D. Richard, D. Laurent-Maquin, G. Balossier. (2008) “In vitro precipitation of electrodeposited calcium-deficient hydroxiapatita coating on Ti6Al4V substrate” *Materials Characterization* (59):129-133.
- [17] Escobedo, J. C., López, M. A., Cortés, D. A., Medina, A., Almanza, J. M. (2005) “Apatite a Biomimetic Process”. *Advances in Technology Formation on Cobalt and Titanium Alloys by a Biomimetic Process*” *Advances in Technology of Materials and Materials Processing* 7(2):141-148.
- [18] R. Narayanan, R., Seshadri. S. K. (2006) “Anodic oxide coating on Ti-6Al-4V produced from electrolyte containing Ca and P–Corrosion aspect” *Journal Applied Electrochemistry* (36):475-479.
- [19] M. M. Monteiro, N. C. C. Rocha, A. M. Rossi, G. A. Soares (2003) “Dissolution properties of calcium phosphate granules with different compositions in simulated body fluid” *J Biomed Mater Res* (65):299-305.
- [20] L. Zhang, D. D. Macdonald, E. Sikora, J. Sikora. (1998) “On the kinetics of growth of anodic oxide films” *J. Electrochem. Soc.* (145):898-905.