



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN ALEACIONES
METÁLICAS UTILIZADAS EN PROTESIS DENTALES
POR MEDIO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

PRESENTA:
ROLANDO GUILLERMO KELLER LÓPEZ

DIRECTOR DE TESIS:
M. en I. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ



MÉXICO D.F.

2011



A mis queridos y amados padres

A mis apreciados y admirables maestros

A la Universidad Nacional por su generosa formación y educación



Agradecimientos

En especial a Norma, Christiane, Johana, Luciana, Johnny, Marín, el Chief y Máximo por compartir lo más bonito de la vida y darle un sentido único y extraordinario.

A toda mi familia por ser cada uno un ejemplo a seguir y dar siempre lo mejor de si mismos, particularmente Jaime: "La mayoría de los profesores enseñan hechos, los buenos profesores enseñan ideas y los grandes profesores enseñan como pensar" - J. Pool.

A Carlos González por su enorme e incondicional apoyo y perduraderas enseñanzas.

Al Laboratorio de Corrosión del departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Facultad de Química por haberme permitido realizar el desarrollo experimental en sus instalaciones.

Al equipo de corrosión por ser un ejemplo de profesionalismo y perseverancia, en especial al Dr. Gonzalo Galicia.

A mis amigos por caminar juntos tantos excepcionales años y por los que faltan recorrer hombro a hombro.

A la H. Facultad de Ingeniería por su excelente educación y su ejemplo de esfuerzo y trabajo por un mejor país.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por la beca otorgada a través del proyecto PIFUTP08-133 "Estudio de la degradación de nuevas aleaciones mediante técnicas electroquímicas".



Relación de Figuras

Figura 1	Esquema de un corte de diente natural anterior y de los tejidos de soporte	14
Figura 2	Posible recorrido de la corriente dentro de la boca.....	19
Figura 3	Esquema de una restauración metálica simple que muestra dos posibles vías de corriente entre la superficie externa expuesta a la saliva y a la superficie interna al fluido dentario	19
Figura 4	Surco en una aleación dental como celda de corrosión. La zona del surco es el ánodo, y la superficie alrededor del borde del surco es el cátodo. La corriente iónica fluye a través del electrolito y la corriente eléctrica fluye a través del metal.....	21
Figura 5	Micrografía del Acero inoxidable vista a 100X	36
Figura 6	Diagrama de Pourbaix del Hierro	37
Figura 7	Diagrama de Pourbaix del Níquel	38
Figura 8	Diagrama de Pourbaix del Cromo	39
Figura 9	Fase alfa del titanio puro.....	41
Figura 10	Fases alfa y beta de una aleación Ti-6Al-4V	42
Figura 11	Fases beta de una aleación Ti-13Nb-13Zr	42
Figura 12	Diagrama de Pourbaix del Titanio.....	43
Figura 13	Diagrama de Pourbaix del Aluminio.....	44
Figura 14	Diagrama de Pourbaix del Vanadio	45
Figura 15	Diagrama de Pourbaix del Cobalto	48
Figura 16	Diagrama de Pourbaix del Molibdeno	49
Figura 17	Montaje de los experimentos	53
Figura 18	Potencial a circuito abierto (OCP) para el 316L.....	57
Figura 19	Curvas de polarización anódicas para el acero inoxidable 316L con y sin pasivar.....	58
Figura 20	Doble capa electroquímica con la formación de una película delgada.....	59
Figura 21	Doble capa electroquímica con la formación de una película heterogénea.....	59
Figura 22	Potencial a circuito abierto (OCP) para Co-Cr-Mo y Ti-6Al-4V	60
Figura 23	Curva de polarización anódica para el Ti-6Al-4V.....	61
Figura 24	Curvas de polarización catódicas	62
Figura 25	Circuito equivalente para un sistema electrolito / biomaterial. Er – Electrodo de referencia; Et – Electrodo de trabajo; Rs - resistencia del electrolito (muy pequeña); Rp - resistencia del sistema; Cdl - capacitancia	63
Figura 26	Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L sin pasivar con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz.....	65
Figura 27	Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L sin pasivar con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz	66
Figura 28	Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L pasivado con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz.....	68



Figura 29	Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L pasivado con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz	69
Figura 30	Diagrama de Nyquist y Bode para el Ti-6Al-4V con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz	71
Figura 31	Diagrama de Nyquist y Bode con altas frecuencias para el Ti-6Al-4V con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz	72
Figura 32	Diagrama de Nyquist y Bode para el Cr-Co-Mo con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz	74
Figura 33	Diagrama de Nyquist y Bode para el Cr-Co-Mo con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz	75
Figura 34	Micrografía a 100x del 316L sin tratamiento de pasivación después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Marca de 40 μm y 20 μm	78
Figura 35	Micrografía a 100x del 316L con tratamiento de pasivación después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Referencias de 5 y 10 μm	79
Figura 36	Micrografía a 50x y 100x respectivamente del Ti-6Al-4V después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Referencias de 10 μm ...	79
Figura 37	Micrografía a 50x y 100 x respectivamente del Cr-Co-Mo después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Referencias de 40 μm y 30 μm respectivamente.....	80
Figura 38	Circuito equivalente para un sistema corrosible simple con una solución resistiva.....	86
Figura 39	Diagrama de Nyquist para el circuito de la figura 38 para $R_s=100 \Omega$, $R_p=1,000 \Omega$ y $C_{dl}=0.0001 \text{ F}$	87

Relación de Cuadros

Cuadro 1.	Propiedades que debe tener un biomaterial metálico.....	28
Cuadro 2.	Composición química y de iones metálicos del acero inoxidable 316 L y la aleación Ti-6Al-4V	32
Cuadro 3.	Composición química de las aleaciones de Co para implantes.....	47
Cuadro 4.	Costo de las aleaciones en estudio	50
Cuadro 5.	Fórmula de la saliva artificial.....	51
Cuadro 6.	Velocidades de corrosión por extrapolación de Tafel y segunda ley de Faraday	76
Cuadro 7.	Criterio sobre la velocidad de corrosión.....	77



Índice

RESUMEN	4
ABSTRACT	5
RELACIÓN DE FIGURAS	6
RELACIÓN DE CUADROS	7
ÍNDICE	8
CAPÍTULO 1 - JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	10
1.1 JUSTIFICACIÓN	11
1.2 OBJETIVO GENERAL	12
1.3 OBJETIVOS PARTICULARES	12
CAPÍTULO 2 - MARCO TEÓRICO	13
2.1 BIOMATERIALES ODONTOLÓGICOS	14
2.1.1 Normas internacionales de biomateriales odontológicos	15
2.1.2 Corrosión en biomateriales metálicos odontológicos	16
2.1.2.1 Corrosión generalizada	18
2.1.2.2 Corrosión galvánica	18
2.1.2.3 Corrosión bajo tensión	20
2.1.2.4 Corrosión por celdas de concentración	21
2.1.2.5 Corrosión intersticial	22
2.1.2.6 Corrosión por picadura	22
2.1.2.7 Corrosión intergranular	23
2.2 BIOCOMPATIBILIDAD	23
2.2.1 Pruebas de biocompatibilidad	25
2.3 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS BIOMATERIALES	26
2.3.1 Propiedades para un biomaterial	27
2.3.2 Propiedades mecánicas	28
2.3.3 Clasificación según la respuesta del cuerpo	29
2.4 ALEACIONES COMERCIALES PARA EL USO DE PRÓTESIS ODONTOLÓGICAS	29
2.5 LIBERACIÓN DE IONES	30
2.5.1 Liberación de iones de la capa de óxidos	31
2.5.2 Liberación de iones preferencial	31
CAPÍTULO 3 - DESARROLLO EXPERIMENTAL	33
3.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL A ESTUDIAR	34
3.1.1 Aceros inoxidables	34
3.1.2 Aleaciones de Titanio	39
3.1.3 Aleaciones de Cobalto	46
3.1.4 Costo de las aleaciones	49
3.2 SELECCIÓN DEL ELECTROLITO	50
3.3 PREPARACIÓN DEL EQUIPO	51
3.3.1 Montaje	51
3.3.2 Pulido	52
3.3.3 Material y equipo	52
3.3.4 Tratamiento de pasivación para el acero inoxidable 316L	53
3.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	53
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1 POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO PARA EL ACERO INOXIDABLE 316L	57
4.2 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICAS PARA EL ACERO INOXIDABLE 316L	58



4.3 POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO DE ALEACIONES DE TITANIO Y COBALTO	60
4.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICAS PARA EL Ti-6Al-4V	61
4.5 CURVAS DE POLARIZACIÓN CATÓDICAS	62
4.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)	63
4.6.1 EIE Acero 316L sin pasivar	64
4.6.2 EIE Acero 316L pasivado	67
4.6.3 EIE Ti-6Al-4V	70
4.6.4 EIE Co-Cr-Mo	73
4.7 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	76
4.8 MICROGRAFÍAS	78
4.8.1 Análisis metalográfico del 316L sin pasivar	78
4.8.2 Análisis metalográfico del 316L pasivado	78
4.8.3 Análisis metalográfico del Ti-6Al-4V	79
4.8.4 Análisis metalográfico del Co-Cr-Mo	80
CAPÍTULO 5 – CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	81
APÉNDICE A - TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	84
A.1 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA	85
A.2 RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN	87
A.3 POLARIZACIÓN CÍCLICA	89
A.4 RUIDO ELECTROQUÍMICO	89
A.5 EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL	90
BIBLIOGRAFÍA	91



Resumen

En la actualidad se han generado avances en el área de los materiales metálicos odontológicos, sin embargo éstos, al estar en contacto con fluidos corporales constituidos por proteínas y algunos iones como cloruro (Cl^-) generan sobre el sustrato metálico una variedad de reacciones electroquímicas que provocan deterioro en estas aleaciones. Estas interacciones entre el tejido huésped e implantes externos juegan un rol importante en la estabilidad a largo plazo y el tiempo de vida útil del material.

Es importante caracterizar desde un punto de vista electroquímico los materiales metálicos destinados al uso de implantes odontológicos, ya que, con ello, se puede estudiar la liberación de electrones, iones y en algunos casos de partículas insolubles que deben evitarse en lo posible ya que son las causantes de problemas de toxicidad en el cuerpo humano. Con estos estudios se puede predecir el tiempo con el cual la aleación empezará a generar problemas, así como entender los mecanismos de corrosión aportando datos que ayuden a entender la biocompatibilidad entre la aleación y el tejido huésped, estableciendo los parámetros que infieren en la respuesta del organismo ante estos materiales, así como el mecanismo de protección de la aleación frente a los fluidos.

Existen varias aleaciones metálicas para hacer estos implantes, sin embargo son 3 las que comercialmente se usan con más frecuencia: acero inoxidable AISI 316L, aleación de titanio, aluminio y vanadio (Ti-6Al-4V) y aleación de cobalto, cromo y molibdeno (Co-Cr-Mo). Por este motivo, considero imperativo estudiar la corrosión mediante técnicas electroquímicas de estas tres aleaciones en contacto con saliva artificial.

Se realizaron mediciones de potencial a circuito abierto, se construyeron curvas de polarización y se llevaron a cabo las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, encontrando parámetros que explican la fenomenología, así como las velocidades de corrosión que presentan estos sistemas. Estos resultados están apoyados en las micrografías de las aleaciones después de estar en contacto con la saliva artificial.



Abstract

Nowadays there have been advances in the deontological metallurgical area. Nevertheless, since the metals are in contact with corporal fluids, composed by proteins and ions such as chloride (Cl^-), there is generation on the substrate of a variety of electrochemical reactions that deteriorate these materials. These interactions between the host tissue and the external implant play an important roll in the long time stability and the lifetime of the material.

It is important to characterize, from an electrochemical point of view, the metallic material used in deontological implants. In these materials, the liberation of electrons, ions, and some insoluble particles that can be toxic in the human body can be studied. With these studies, the time in which the implant may cause problems can be predicted and the mechanism of corrosion could be understood; giving data that help to understand the biocompatibility between the tissue and the implant, establishing the parameters that infer the answer of the body to these materials.

There is a variety of metallic alloys to make these implants; nevertheless three of them are commercially the most frequently used: stainless steel AISI 316L, titanium, aluminum and vanadium alloy (Ti-6Al-4V) and cobalt, chromium and molybdenum alloy (Co-Cr-Mo). For this reason, I consider imperative to study the corrosion of these three alloys in contact with artificial saliva using electrochemical techniques.

Open circuit, polarization curves, and EIS experiments were made explaining the phenomenology, as well as the corrosion speeds of these systems. The results are supported with microscope pictures of the alloys after being in contact with artificial saliva.



Capítulo 1 - Justificación y Objetivos



1.1 Justificación

Los implantes metálicos odontológicos están sujetos a la corrosión cuando están en contacto con fluidos corporales debido a que el entorno del cuerpo es muy agresivo por la presencia de cloruros y proteínas. En el sustrato metálico se suscitan una variedad de reacciones químicas, provocando que algunos componentes de la aleación sean oxidados a su forma iónica y el oxígeno disuelto presente en el medio sea reducido a iones hidróxidos. Estas interacciones entre el tejido huésped e implantes externos juegan un rol importante en la estabilidad a largo plazo y el tiempo útil de vida¹.

La protección frente a la corrosión de estas aleaciones se encuentra influenciada por la presencia de los elementos aleantes, por la película pasiva que se forma en la superficie de la aleación y los cambios estructurales en ésta o las variaciones en la conductividad iónica o eléctrica de la película pueden alterar la resistencia a la corrosión².

Es importante caracterizar desde un punto de vista electroquímico los materiales metálicos destinados al uso como implantes médicos para estudiar la liberación de electrones, iones y en algunos casos partículas insolubles en el tejido para evitar en lo posible, la toxicidad en el cuerpo humano.

Con estudios electroquímicos se puede predecir el tiempo con el cual la aleación empezará a generar problemas, lo ayudaría a estudiar la biocompatibilidad entre la aleación y el tejido, ya que las técnicas electroquímicas ayudan a entender el comportamiento de un material ante un medio agresivo, estableciendo los parámetros que infieren en la respuesta del organismo ante estos materiales.

Por estas razones considero imperativo el estudio de la corrosión de aleaciones metálicas que se usan en aplicaciones odontológicas mediante técnicas electroquímicas para identificar de qué manera se suscitan los problemas de corrosión.

En este trabajo de investigación se propone una metodología para estudiar el comportamiento electroquímico de aleaciones comerciales de titanio, cobalto y aceros inoxidables que se expondrán a condiciones ambientales odontológicas artificiales, donde se determinarán parámetros que ayuden al entendimiento de las interacciones, para que de esta manera se generen soluciones que se vean reflejadas en la vida útil del implante.



1.2 Objetivo general

Determinar los efectos, en términos de corrosión, causados por la interacción de aleaciones comerciales de titanio, cobalto y aceros inoxidables utilizados en aplicaciones odontológicas

1.3 Objetivos particulares

- Determinar la velocidad de corrosión de los sistemas en estudio.
- Explicar a través de un mecanismo cinético el proceso de corrosión metálica que presentan los biomateriales empleados en esta investigación.
- Identificar el proceso y la etapa controlante del mecanismo de reacción.
- Caracterizar la interfase biomaterial / electrolito, en específico la capa pasiva del metal.



Capítulo 2 - Marco Teórico



2.1 Biomateriales odontológicos

Los materiales empleados en odontología se dividen en cuatro grupos: aleaciones metálicas, cerámicos, compuestos y polímeros. A pesar de las recientes mejoras en las propiedades físicas de estos materiales, ninguno de ellos es permanente, por lo que aún se sigue la búsqueda de materiales de restauración y fijación ideal.

Un material ideal sería el que fuera totalmente biocompatible, que se adheriría en la estructura dentaria o al hueso de manera permanente, que tuviera el aspecto natural de la estructura dentaria y de otros tejidos visibles, que tuviera las propiedades similares al esmalte, la dentina y otros tejidos dentales (ver figura1) y que pudiese restaurar los tejidos o regenerar aquellos que faltan o que están dañados.

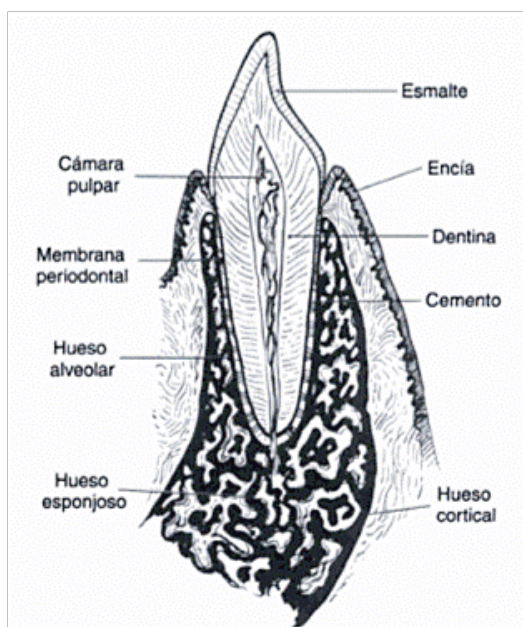


Figura 1 Esquema de un corte de diente natural anterior y de los tejidos de soporte

Los materiales dentales pueden clasificarse en³: materiales de prevención, materiales de restauración o materiales auxiliares. Los materiales dentales de prevención son: selladores de fosas y fisuras, agentes selladores que previenen las filtraciones, materiales que se emplean principalmente por sus efectos antibacterianos y los forros bases, cementos y materiales de restauración que se emplean sobre todo porque liberan fluoruro (ionómero híbrido, cemento de ionómero de vidrio, cemento de silicofosfato de Zinc), clorhexina u otros agentes terapéuticos empleados para



prevenir o inhibir la progresión de caries dentales y su durabilidad potencial. Los materiales de restauración dental, cuyos beneficios terapéuticos son escasos o nulos, también pueden emplearse a corto plazo (provisionalmente) o aplicarse en aquellos casos en los que se requiere una durabilidad moderada o a largo plazo. Por ejemplo, los materiales de restauración que no contienen fluoruro se pueden emplear en pacientes con poco riesgo de padecer caries.

Los materiales dentales de restauración son todos los componentes sintéticos que se pueden utilizar para reparar o restituir la estructura dental, entre los que se incluyen imprimadores, agentes de enlace, forros bases de cemento, amalgamas, resinas compuestas, ionómeros híbridos, metales colados, compuestos (metal-cerámico), cerámicas y plomeros protésicos. Estos materiales también pueden emplearse como dispositivos que, de manera controlada, liberan agentes terapéuticos o de diagnóstico. Los materiales de restauración pueden emplearse para tratamientos provisionales a corto plazo (tales como cementos, coronas provisionales y puentes de resina) o a largo plazo (adhesivos dentarios, incrustaciones, restauraciones extracoronarias, coronas, prótesis removibles y prótesis fijas). Los materiales de restauración se pueden clasificar como materiales de restauración directa o materiales de restauración indirecta, según se empleen: de manera intraoral para realizar restauraciones o prótesis directamente en los dientes o en los tejidos; o de manera extraoral, si se fabrican indirectamente sobre modelos u otras réplicas de dientes y tejidos.

2.1.1 Normas internacionales de biomateriales odontológicos

Internacionalmente hay dos organismos que se encargan de establecer especificaciones internacionales sobre los materiales dentales, estos son la Federación Dental Internacional (FDI) y la Organización Internacional de Normalización (ISO por sus siglas en inglés), la cual es una organización internacional no gubernamental cuyo objetivo es el desarrollo de normas internacionales.

En 2002⁴ la ISO contaba con 224 Comités Técnicos que creaban normas para probar la eficacia y seguridad de los productos dentales. De todos estos comités, el 106 es el responsable de las normas dentales, de la terminología empleada en las normas, de los métodos de prueba y de las especificaciones aplicables a los materiales,



instrumental, aparatos y equipos empleados en todas las ramas de la odontología publicando un total de 134 normas dentales ISO, que se dividen de la siguiente manera: CT 106/SC1 materiales de restauración y de obturación, CT 106/SC2 materiales protésicos, CT 106/SC3 terminología, CT 106/SC4 instrumental dental, CT 106/SC6 equipo dental, CT 106/SC7 productos de higiene oral y CT 106/SC8 implantes dentales.

2.1.2 Corrosión en biomateriales metálicos odontológicos

En la mayoría de los casos la corrosión es indeseable. Sin embargo, en la práctica dental puede ser beneficiosa una cantidad limitada de corrosión alrededor de las amalgamas dentales, ya que los productos corrosivos tienden a sellar huecos de los márgenes e inhibir la entrada de fluidos orales y bacterias. Algunos metales y aleaciones son resistentes a la corrosión debido a su nobleza inherente o a la formación de películas pasivas que protegen la superficie.

Un ejemplo común de la corrosión es la oxidación del hierro, una reacción electroquímica en la que el hierro se combina con el oxígeno hidratado. Esta capa de óxido es porosa, más voluminosa y más quebradiza que el metal del que procede. La pérdida de óxido no adherente expone la superficie metálica inferior y permite que continúe el proceso de corrosión. Un método para disminuir la velocidad de corrosión es alea al hierro con diferentes elementos como es el caso del cromo, níquel y/o cobalto entre otros, generando aleaciones como los aceros inoxidable austeníticos y martensíticos los cuales tienen una gran variedad de usos en la odontología. Las aleaciones nobles empleadas en odontología son tan estables químicamente que no sufren una corrosión significativa en la cavidad oral; los principales componentes de estas aleaciones son el oro, paladio y platino. La plata no se considera como metal noble según las normas dentales, ya que reacciona con el oxígeno y el azufre para formar sulfuro de plata.

Los metales sufren reacciones químicas y electroquímicas con el medio, lo que da lugar a una disolución o a la formación de compuestos químicos. Éstos se conocen normalmente como productos de corrosión y pueden acelerar, retardar o no influir en el posterior deterioro de la superficie metálica. Desafortunadamente, muchos de los



metales más utilizados proporcionan poca o nula protección ante los productos de corrosión que se forman en circunstancias normales. La oxidación del hierro es un ejemplo de los efectos causados por este proceso. Un requisito primario para cualquier metal que se emplee en la boca es que no dé lugar a productos de corrosión que serían dañinos para el organismo. Algunos metales que son seguros en su estado elemental pueden ser iones o compuestos dañinos, e incluso tóxicos. Si el proceso de corrosión no es muy grave, es posible que estos productos de corrosión no se reconozcan fácilmente.

La corrosión no es simplemente un depósito superficial. Es un proceso en el que se produce un deterioro de un metal al reaccionar con su medio. Con frecuencia, la tasa de corrosión aumenta a lo largo del tiempo, sobre todo en las superficies sometidas a tensión, impurezas intergranulares en el metal o con productos de corrosión que provocan la desintegración total del metal. Además, el ataque corrosivo extremadamente localizado puede provocar con rapidez el fallo mecánico de una estructura, aunque la cantidad de material afectado sea bastante pequeña.

A menudo, los fenómenos de corrosión son complicados y no se acaban de entender en su totalidad. Mientras más complicado sea el medio y más heterogéneo el metal, más complicado será el proceso de corrosión. Las fases microestructurales y las condiciones superficiales del metal, así como la composición química del medio que lo rodea determinan las reacciones de corrosión. Otras variables importantes que afectan a los procesos de corrosión son la temperatura, el movimiento o circulación del medio en contacto con la superficie metálica y la naturaleza y solubilidad de los productos de corrosión. A pesar de estas dificultades, si se comprende el mecanismo general de corrosión en una situación dada, es posible reconocer las variables de control.

Existen dos tipos generales de corrosión. La primera es la corrosión química donde hay una combinación directa de elementos metálicos y no metálicos que produce un compuesto químico mediante procesos como reacciones de oxidación, halogenación o sulfurización. Este tipo de corrosión se denomina corrosión seca, ya que se produce en ausencia de agua u otro fluido (electrolito, es decir, una solución ionizada que conduce electricidad). Rara vez la corrosión química es aislada y casi siempre va acompañada del segundo tipo de corrosión, de la corrosión electroquímica, que también se



denomina corrosión húmeda ya que es necesario que haya agua u otro fluido electrolítico. Si el proceso va a continuar, se necesita una vía para el transporte de electrones, es decir, una corriente eléctrica. Este tipo de corrosión es más importante para las restauraciones dentales, ya que la saliva actúa como un electrolito.

Los tipos de corrosión son:

2.1.2.1 Corrosión generalizada

Es una agresión progresiva y tiene una velocidad casi constante. Se da en toda la superficie expuesta del material inmerso en un ambiente corrosivo. De todos los tipos de corrosión, es la menos peligrosa ya que se puede seleccionar un material dependiendo del ambiente en el que va a estar. Los aceros inoxidable presentan una óptima resistencia a la corrosión generalizada⁵.

2.1.2.2 Corrosión galvánica

La corrosión galvánica se produce cuando en un sistema se presentan dos metales diferentes, los cuales entran en contacto directo. La combinación de aleaciones produce un flujo de corriente galvánica la cual puede estar o no en contacto íntimamente.

Un ejemplo de este tipo de corrosión es cuando, al colocar una restauración con amalgama en la superficie oclusal (superficie horizontal en molares y premolares) de un diente inferior, se opone directamente a una incrustación de oro en un diente superior. Ambas restauraciones están húmedas a causa de la saliva, por lo que existe un circuito eléctrico, con una diferencia de potencial entre las diferentes restauraciones. Cuando las aleaciones se ponen en contacto, se produce un repentino cortocircuito entre las dos aleaciones, lo que provoca una sensación de dolor agudo. Se puede observar un efecto similar al tocar la restauración con una lámina de oro o incrustación con el diente de un tenedor de plata, permitiendo al mismo tiempo que la otra parte del tenedor se ponga en contacto con la lengua.

Cuando las aleaciones no están en contacto, sigue habiendo un circuito eléctrico abierto asociado con la diferencia de potencial ya que la saliva forma el electrolito, y los

tejidos blandos y duros pueden constituir el circuito externo. La resistencia eléctrica del circuito es considerable menor en comparación con la que existe cuando se ponen en contacto (ver figura 2). La corriente generada está relacionada inversamente con la resistencia eléctrica del metal que nos interesa. La magnitud de las corrientes eléctricas intraorales son mayores cuando existen aleaciones diferentes, aunque también se pueden producir entre restauraciones de aleaciones similares, ya que nunca tienen exactamente la misma composición o estructura.

Una corriente puede estar presente incluso en una simple restauración metálica aislada, aunque es menos intensa. En este caso, la celda electroquímica se genera como resultado de las diferencias de potencial eléctrico creadas por dos electrolitos: la saliva y los fluidos tisulares (fluido dentario); en las cuales el potencial electroquímico es más activo ya que la concentración de iones cloro es siete veces mayor que el de la saliva. En la figura 3 se representan las posibles vías por las que circula la corriente. Cabe señalar que el par galvánico puede eliminarse si se recubre la pieza con barniz.

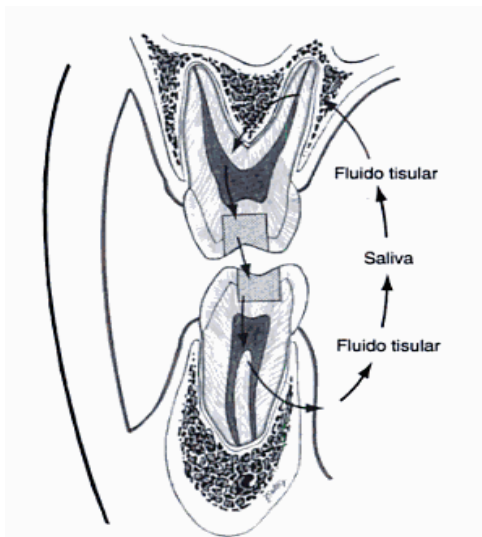


Figura 2 Posible recorrido de la corriente dentro de la boca

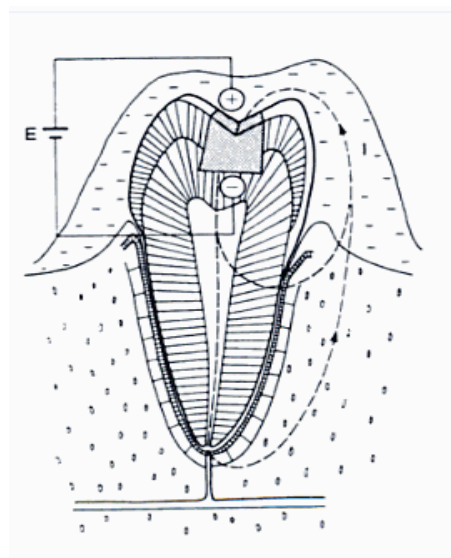


Figura 3 Esquema de una restauración metálica simple que muestra dos posibles vías de corriente entre la superficie externa expuesta a la saliva y a la superficie interna al fluido dentario

Otro tipo de corrosión galvánica está relacionada con la composición heterogénea de las superficies de las aleaciones dentales. Las aleaciones dentales comerciales suelen contener más de tres elementos y pueden tener microestructuras complejas que



dan lugar a composición más heterogéneas de la superficie. Se tiene conocimiento que la resistencia a la corrosión es menor en las aleaciones constituidas por diferentes fases a las aleaciones sólidas monofásicas. Un ejemplo de este tipo de corrosión se suscita cuando una aleación eutéctica bifásica (un acero perlítico) se sumerge en un electrolito, las laminillas de la fase sufren un desgaste junto con el potencial del electrodo inferior y se produce corrosión. En una aleación monofásica, cualquier estructura central es menos resistente a la corrosión que la solución sólida homogenizada debido a las diferencias de potencial de electrodo provocadas por la microsegregación y las variaciones de composición entre las dendritas. Incluso una solución sólida homogeneizada puede corroerse en los bordes de grano, que son anódicos para los granos interiores catódicos debido a que la distribución atómica de los bordes de los granos son menos regulares y tienen energías más altas. Las uniones soldadas entre las aleaciones dentales también son corrosivas debido a la diferencia en las composiciones de la aleación y la soldadura.

2.1.2.3 Corrosión bajo tensión

La aplicación de tensiones en una aleación incrementa la energía interna mediante el desplazamiento elástico de los átomos o mediante la creación de campos de microdeformación asociados con dislocaciones, lo que aumenta la tendencia a sufrir corrosión.

Es plausible que en la mayoría de los aparatos dentales metálicos los efectos nocivos de las tensiones y la corrosión suelen producirse durante la fatiga o carga cíclica en la cavidad intraoral. Las pequeñas irregularidades de la superficie, como los surcos o fosas, actúan como lugares donde se concentran las fuerzas, por lo que la ruptura normal por fatiga (en ausencia de corrosión) se da con tensiones nominales inferiores al límite elástico normal de la aleación.

Se ha propuesto a la corrosión bajo tensión como mecanismo causante de las fracturas clínicas de estructuras de las prótesis parciales removibles, que al martillar, doblar o pulir estas piezas, provoca una deformación permanente localizada en algunas regiones de la pieza, creando celdas electroquímicas que constan de zonas mecánicas más deformadas (anódicas), saliva y zonas metálicas menos deformadas o sin



deformar (catódicas). Las zonas metálicas deformadas sufrirán un desgaste corrosivo. Éste es uno de los motivos por el cual no se aconseja el pulido excesivo de los márgenes de las restauraciones metálicas

2.1.2.4 Corrosión por celdas de concentración

Este tipo de corrosión se produce cuando hay variaciones en los electrolitos o en la composición de un electrolito determinado dentro del mismo sistema. Por ejemplo, en ocasiones se acumulan restos de comida en las regiones interproximales de los dientes, sobre todo si la higiene oral es deficiente. Posteriormente, estos restos producen un electrolito en la zona, el cual es distinto del electrolito producido por la saliva normal en la superficie oclusal. En esta situación producirá la corrosión electroquímica de la superficie de la aleación bajo la capa de restos de comida.

Se puede producir un desgaste similar debido a las diferencias en la concentración de oxígeno entre las partes de la misma restauración. El desgaste más grave se producirá en las partes que contienen menos oxígeno. Algunos ejemplos de este fenómeno nos lo dan las irregularidades de las restauraciones, como los surcos. La región inferior de dicha concavidad tiene una concentración de oxígeno muy inferior a la de la superficie de restauración, porque normalmente el surco se convierte en el ánodo y la superficie de la aleación alrededor del borde del surco en el cátodo, tal como se muestra en la figura 4. Como consecuencia, los átomos metálicos de la base de la fosa se ionizan y pasan a formar parte de la solución haciendo que el surco se haga más profundo. Además, la velocidad de corrosión es más rápida ya que la zona anódica es más pequeña que la zona catódica, y debe de existir un equilibrio en el transporte de cargas entre ambas zonas.

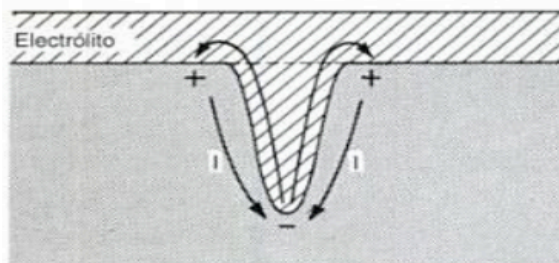


Figura 4 Surco en una aleación dental como celda de corrosión. La zona del surco es el ánodo, y la superficie alrededor del borde del surco es el cátodo. La corriente iónica fluye a través del electrolito y la corriente eléctrica fluye a través del metal.



2.1.2.5 Corrosión intersticial

Es una corrosión localizada y puede surgir cuando un material presenta intersticios entre dos superficies encaradas. En el interior del intersticio el oxígeno consume a mayor velocidad en relación con el exterior, así que la solución que está en el interior comenzará a empobrecerse de oxígeno. Dentro del intersticio la hidrólisis de los iones metálicos genera acidez, y finalmente se alcanza una composición crítica para cada tipo de acero inoxidable, lo que provoca la rotura de la capa pasiva. Esta solución se define por el valor del pH y la concentración de iones Cl^- . Cuando se produce una rotura en la capa pasiva, se desarrolla una rápida corrosión en el interior de la fisura.

2.1.2.6 Corrosión por picadura.

Es una corrosión localizada cuyo mecanismo es similar a la corrosión intersticial. Este tipo de corrosión es particularmente agresiva y peligrosa ya que actúa en profundidad y es fácil que escape de un control visual. La perforación sigue normalmente el sentido de la gravedad. La corrosión por picadura se desarrolla partiendo de la superficie en puntos que resulta más difícil una condición de pasividad estable. Para que este tipo de corrosión ocurra depende de dos condiciones: el ambiente en el que se encuentra el metal y la presencia de zonas favorables de ataque. El ambiente está compuesto por soluciones oxidantes débiles en las que hay iones Cl^- o Br^- . La superficie tiene que estar en estado pasivo y sólo algunas zonas muy pequeñas en estado activo. Los iones halógenos (Cl^- y Br^-) consiguen finalmente romper la pasividad donde es más débil. Para que esto suceda, son necesarios cuatro parámetros: la resistencia intrínseca del metal a este tipo de corrosión, la concentración de la sustancia agresiva, el tipo de iones agresivos y la temperatura superficial del metal. El ambiente típico que favorece esta corrosión es el agua marina.

Este tipo de corrosión sucede en 2 fases: la primera es la incubación, esto es cuando los iones actúan sobre el sustrato pasivo y consiguen romper los puntos más débiles. El tiempo en que sucede esta fase es muy variable. La segunda fase puede ser de dos tipos de proceso: penetrante o cavernoso. La zona anódica de la incubación en el fondo de la picadura, tiene lugar un rápido paso a solución de iones metálicos, mientras que en las zonas catódicas se reduce el oxígeno formando hidróxidos (OH^-).



De esta forma, la zona catódica es protegida por la picadura. Se crea un flujo de corriente entre la zona anódica y la zona catódica manteniendo un continuo transporte de iones metálicos a la solución. En el fondo de la picadura se acumulan iones cloro que permiten la formación de cloruros metálicos. Esto aumenta la acidez en la solución disminuyendo el pH y acelerando la velocidad de penetración.

2.1.2.7 Corrosión intergranular

Este tipo de corrosión generalmente pasa en los aceros inoxidable austeníticos. Cuando el metal está entre 400°C y 900°C y se enfría lentamente en dicho intervalo de temperaturas se produce una precipitación de carburos de cromo. Estos carburos, generalmente acaban en las uniones de granos, disminuyendo la cohesión y haciendo que las zonas contiguas queden empobrecidas de cromo, por lo que pierden su carácter de inoxidable en estas zonas y se desarrolla una corrosión intergranular bajo ciertas condiciones ambientales. Este tipo de corrosión pasa por precipitación debido a tratamientos térmicos mal realizados o calentamientos sufridos en las zonas cercanas a la soldadura. En general, la corrosión intergranular en un acero se manifiesta por su pérdida de brillantez y sonoridad y transformándose en quebradizo.

2.2 Biocompatibilidad

La función o uso de un material en el cuerpo influye notablemente en la naturaleza de la respuesta biológica que el material provoca. Hay varios factores que deben tomarse en cuenta al intentar medir la respuesta biológica. En primer lugar, la ubicación del material es importante para la respuesta biológica global. El material ¿estará rodeado de tejido blando? o ¿se comunicará a través del epitelio como un implante endoóseo?, ¿estará el material expuesto directamente al hueso, al fluido tisular, a la sangre o a la saliva? o ¿existirá un tipo de barrera como la dentina o el esmalte entre el material y las células vivas? Estos factores desempeñan un papel importante en la respuesta biológica al material. En general, los materiales que se comunican a través del epitelio o que se encuentran debajo de él deberán estar más controlados a la hora de determinar la respuesta biológica que aquellos materiales que no penetran en el epitelio.



Igualmente, los materiales que penetran en el esmalte deberán estar más controlados que los que no penetran.

La duración del material en el cuerpo es importante para la respuesta biológica. Materiales tales como los de impresión, que sólo están en la boca entre 4 y 6 minutos, pueden provocar una respuesta biológica distinta de los materiales que duraran aproximadamente 10 años. Por ejemplo, un material de impresión que se encuentra en la boca durante unos minutos, tendrá tiempo de provocar una reacción alérgica, pero su poca estadía en la boca limitará el efecto tóxico o mutagénico. Un tiempo de exposición largo del material puede afectar al cuerpo, así como el cuerpo puede afectar al material de maneras muy complejas.

Finalmente, son importantes las fuerzas aplicadas sobre el material para la respuesta biológica. Estas fuerzas o tensiones pueden ser de naturaleza física, química o térmica. Por ejemplo, un material puede tener un comportamiento pobre si es demasiado débil y/o blando y si se deforma o desgasta a causa de las fuerzas de oclusión. Puede tener una reacción desfavorable ante las proteínas de la saliva y degradarse demasiado, o puede hacerse demasiado flexible a temperatura oral y fallar o aumentar la posibilidad de ruptura.

Las aleaciones metálicas sólo pueden desencadenar una reacción tóxica cuando se produce una corrosión en un ambiente biológico y se forman productos de corrosión que son reabsorbibles y formando, en combinación con proteínas, complejos metalo-proteínicos tóxicos.

Las oscilaciones en la nutrición poseen una mayor influencia sobre la concentración de iones metálicos en la saliva y en la orina que la inserción de una nueva reconstrucción.

Entre las reacciones de intolerancia a los materiales metálicos destacan las reacciones tóxicas locales. La causa radica en la elevada concentración local de productos de corrosión, sobre todo porque se produce una acumulación de los elementos. Se interpreta ciertos números de fracasos clínicos en este sentido, aunque no es posible conseguir una demostración fehaciente de esto.



Las reacciones alérgicas a las aleaciones dentales desempeñan un papel menor, aunque de importancia creciente. Las reacciones alérgicas a iones metálicos son prácticamente siempre del tipo retardado.

La sensibilización no se produce a través de la mucosa oral, sino a través de un primer contacto con la piel. Las células Langerhans de la epidermis, que reconocen el ión metálico preferentemente unido a una proteína como alérgeno y lo unen a su pared celular migran hacia los ganglios linfáticos regionales y presentan el antígeno a los linfocitos.

La escasa tasa de sensibilización por la mucosa se debe, por un lado, al constante enjuague de la cavidad bucal y la consiguiente disolución de los alérgenos, y otro, a la mayor permeabilidad de la mucosa respecto a las moléculas de piel, por lo que se reduce el tiempo de contacto de las células Langerhans con el alérgeno. Los síntomas orales de una reacción alérgica son el enrojecimiento, papuloas, erosiones, inflamación, edema, tos y quejas subjetivas, por ejemplo, quemazón, sensación de opresión, alteraciones gustativas, sensación afelpada y sensación de cuerpos extraños.

No sólo la composición de la aleación resulta decisiva para la aparición de una reacción alérgica, sino también el tipo y la cantidad de iones metálicos liberados

2.2.1 Pruebas de biocompatibilidad

Existen tres tipos básicos de pruebas empleadas para medir la biocompatibilidad de los materiales dentales: las pruebas in vitro, las pruebas en animales (in vivo) y las pruebas de uso que se realiza con animales o con humanos. Cada una de ellas tiene ventajas y desventajas y se utilizan hasta cierto punto para evaluar el material antes de su venta al público. Hay que tener en cuenta que ninguna prueba puede determinar con exactitud la respuesta biológica a un material y que existen controversias considerables sobre la combinación apropiada de estos tres tipos de prueba.

Los estudios de biocompatibilidad están encaminados a determinar si hay o no degradación del implante y el grado de aceptación o rechazo en el tejido circundante o en otros órganos (riñón e hígado) filtro. A través de los estudios histológicos se puede



evaluar que células se encuentran presentes en el sitio de evaluación o bien alrededor del implante, orientando para saber el grado de aceptación.

2.3 Características generales de los biomateriales

Los biomateriales son materiales artificiales o naturales que se usan para hacer estructuras o implantes para reemplazar la estructura biológica perdida o lastimada para volver a tener la forma y función. Además, los biomateriales ayudan a mejorar la calidad de vida y la longevidad de los seres humanos. Se usan en diferentes partes del cuerpo, como pueden ser válvulas del corazón, implantes ortopédicos en hombro, rodilla, cadera, codo, implantes odontológicos o en otras funciones como oídos⁶.

Entre los implantes, los que se usan para la columna vertebral, la cadera, rodilla y aplicaciones odontológicas tienen gran importancia por el alto número de demanda. El número total de cirugía de cadera se espera que crezca en un 137% y de rodilla en un 607% entre los años 2005 y 2030⁷.

Por otro lado, los implantes dentales están en contacto con el agresivo medio oral, y la interacción entre el tejido huésped e implantes externos juega un rol importante en la estabilidad de largo plazo y el tiempo útil de vida⁸.

El entorno oral es muy propenso para formar productos de la corrosión. Comida y bebidas pueden causar transitorias e importantes variaciones en la química de los fluidos. Comida y líquidos ingeridos tienen un rango ancho de pH, además ácidos son liberados cuando ingerimos alimentos. La comida con frecuencia se adhiere tensamente a las diferentes inserciones metálicas proveyendo condiciones de extrema conductividad para acelerar las reacciones del entorno oral con la aleación⁹.

La Organización Internacional de Estandarización (ISO por sus siglas en inglés) ha desarrollado varios pasos para la evaluación de dispositivos médicos que se usan en biomateriales. Primero, un biomaterial o un dispositivo debe ser probado incluyendo estudios químicos, tóxicos, físicos, eléctricos, morfológicos y mecánicos. Por ejemplo, aplicaciones ortopédicas requieren un alto esfuerzo de fluencia, mientras dispositivos cardiovasculares requieren gran elasticidad. Los pasos ISO para evaluación de materiales incluye¹⁰: materiales para la manufactura, aditivos, procesos contaminantes



y residuos, sustancias lixiviables, caracterización y propiedades del producto final y productos de degradación.

2.3.1 Propiedades para un biomaterial

Los materiales para hacer prótesis deben poseer excelentes cualidades de biocompatibilidad, suprema resistencia a la corrosión en condiciones corporales, excelente combinación de alta resistencia a tensión y bajo módulo de Young, alta resistencia a la fatiga y al desgaste y alta ductilidad¹¹. Los implantes de cadera y rodilla son ejemplos por excelencia de aplicaciones de trabajo pesado¹².

El siguiente cuadro resume las propiedades necesarias para tener un buen biomaterial¹³:



Cuadro 1. Propiedades que debe tener un biomaterial metálico

	Propiedad	Relevancia en los biomateriales
Mecánicas (de acuerdo a la carga)	Módulo de Young, límite a la fluencia, resistencia a la tracción, elongación cuando sucede la fractura	Importante
	Resistencia a la fatiga, módulo de Young	Muy importante
Propiedades Físicas	Densidad, resistencia eléctrica, magnetismo, propiedades ópticas, expansión térmica	Sólo para aplicaciones muy específicas, como por ejemplo, monitores ultrasónicos, marcapasos, materiales para espectroscopías, etc.
Química de la Superficie	Resistencia a la corrosión	Muy importante
Biológicas	Bioadhesión (osteoconductividad, osteointegración), Respuestas inmunes (alergias, toxicidad, cancerígenos)	Muy importante

2.3.2 Propiedades mecánicas

El material que reemplace al hueso o a la raíz de un diente debe de tener un módulo de Young equivalente a la parte reemplazada. El módulo de Young del hueso varía entre magnitudes de 4 a 30 [GPa]. Si el biomaterial tiene un módulo mayor al material reemplazado, previene que esfuerzos sean transferidos a huesos adyacentes, resultando en una reabsorción alrededor del implante, y consecuentemente se perdería el implante. Este efecto de no compatibilidad lleva a la muerte de células de hueso llamado osteopenia¹⁴.



2.3.3 Clasificación según la respuesta del cuerpo

El éxito de un biomaterial metálico en gran parte se debe a la reacción del cuerpo al implante, y esto mide la biocompatibilidad. Los dos factores que más influyen en la biocompatibilidad son la respuesta del cuerpo humano inducida por el material y la degradación del material dentro del cuerpo, provocando trombosis, que toma en cuenta la coagulación de la sangre y la adhesión de las plaquetas a la superficie del material y la formación de tejido fibroso encapsulado por el biomaterial cuando es implantado en tejido blanco.

La degradación de biomateriales metálicos en un bioentorno combina corrosión y desgaste. La degradación del bioentorno es un resultado de la interacción con la superficie del biomaterial, de las partículas emitidas por la corrosión, o bien el desgaste del biomaterial.

Los principales mecanismos de interacción entre el biomaterial metálico y el bioentorno son:

- La emisión de iones metálicos en el proceso de corrosión, así como la emisión de partículas causadas por efectos mecánicos (óxidos o metal).
- Alteraciones en el bioentorno como resultado de una reacción de un proceso de corrosión electroquímica (cambio en el pH causado por corrosión local, disminuir la presión parcial de oxígeno por una reacción catódica dominante).
- La influencia de biomoléculas absorbidas por la interacción de fuerzas o campos eléctricos en la superficie del biomaterial.
- Corrientes eléctricas causadas por corrosión galvánicas.
- Decremento del pH causado por inflamación local del tejido dañado.

2.4 Aleaciones comerciales para el uso de prótesis odontológicas

Las aleaciones comerciales más comunes para el uso odontológico son de acero inoxidable, aleación titanio, aluminio y vanadio y aleación de cobalto, cromo y molibdeno.



Los aceros aleados en presencia de un ambiente oxidante les crece una delgada capa pasiva (entre 10 y 50nm). El acero inoxidable más común para prótesis es el acero 316L.

Las aleaciones de titanio son usadas por su baja densidad, excelente biocompatibilidad, buena resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas, buena osteointegración y excelente adhesión a las células. Dentro de las diferentes aleaciones de titanio, la de Ti-6Al-4V ha sido una opción exitosa para implantes por sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.

Las aleaciones de cobalto tienen como principal característica la alta resistencia a la corrosión, la cual se debe a su composición química y al óxido formado en su superficie (Cr_2O_3), por lo que esta aleación es recomendable para el procesamiento de implantes y prótesis con un uso a largo plazo.

2.5 Liberación de iones

La interacción de biomateriales metálicos con los fluidos corporales provoca la liberación de iones metálicos que al acumularse pueden ser tóxicos, pudiendo provocar alergias o cáncer¹⁵. Como las reacciones que se llevan a cabo en la interfase metal-electrolito son del tipo electroquímicas, puede predecirse que la liberación de iones puede ser inhibida por la formación de películas pasivas sobre la superficie del implante.

Distintas aleaciones como los aceros inoxidables, Co-Cr-Mo, titanio puro, Ti-6Al-4V y aleaciones de Ti-Ni, no forman biomoléculas que contengan átomos de Titanio, Zirconio, Niobio y Tántalo, lo que indica la dificultad de combinar estos iones con biomoléculas.

Los iones Titanio son muy activos y reaccionan rápidamente con radicales hidróxidos y aniones formadores de óxidos y sales en fluidos corporales. Por esta razón, estos iones no se combinan con biomoléculas.

Por otro lado, los iones inactivos de níquel y cobre no se combinan inmediatamente con moléculas de agua ni aniones inorgánicos y sobreviven en un estado iónico por un



tiempo relativamente largo. Por lo tanto, estos iones tienen más posibilidades de combinarse con biomoléculas y crean toxicidad.

La toxicidad de un elemento dentro del cuerpo se discute considerando la resistencia a la corrosión del material, los iones liberados al cuerpo por corrosión y desgaste mecánico, la actividad de los iones liberados al cuerpo y la toxicidad del ión por sí sólo.

2.5.1 Liberación de iones de la capa de óxidos

De acuerdo con la teoría de pasividad, los biomateriales metálicos en soluciones acuosas son sistemas en los cuales hay superficies activas y pasivas en contacto con el electrolito. Por esta razón, es que las superficies con película de óxidos en los materiales repiten un proceso de disolución parcial y reprecipitación en la solución acuosa. Si la tasa de disolución es más grande que la tasa de reprecipitación, iones metálicos gradualmente se liberarán. La tasa de disolución en la película es acelerada por aminoácidos y proteínas.

Otro mecanismo de liberación de iones es posible cuando un material es implantado y el sistema inmunológico o macrófagos lo reconocen como un cuerpo externo. Los macrófagos se adhieren a la superficie del material. Cabe señalar que cada macrófago genera especies activas de oxígeno.

2.5.2 Liberación de iones preferencial

La degradación in vivo y el desgaste de las prótesis son los principales factores que provocan la liberación de las partículas metálicas. Esta liberación tiene consecuencias locales y sistemáticas. Localmente, la respuesta biológica consiste en la sinovitis y la pérdida de hueso, que lleva a un aflojamiento aséptico.

Los iones de Al y V exhiben toxicidad en concentraciones mayores a 0.2 ppm. Debido a esto, es importante investigar las aleaciones de aluminio tradicionales para ayudar a crear nuevas aleaciones¹⁶.

La cantidad de iones liberados de un cierto elemento de una aleación no puede esperar que sea proporcional a la composición de la aleación. Por ejemplo el acero



inoxidable que presenta una composición nominal de Molibdeno de 2 y 3%, y la relación de iones liberados es mayor a 0.01% siendo esta muy elevada. En el cuadro 2 se muestra la composición nominal de un acero inoxidable 316L y de una aleación de Ti-6Al-4V en relación con la composición de iones metálicos liberados.

Cuadro 2. Composición química y de iones metálicos del acero inoxidable 316 L y la aleación Ti-6Al-4V

Inoxidable 316L		Ti-6Al-4V	
Composición química % peso	Composición de iones metálicos [µg/L]	Composición química % peso	Composición de iones metálicos [µg/L]
Fe Bal.	Fe 0.38	Ti Bal.	Ti <5
Cr 16-18	Cr 0.05	Al 6.15	Al 3
Ni 10-14	Ni 1.57	V 4.19	V <5
Mo 2-3	Mo <0.01	Fe 0.200	Fe 4
Mn <2.0	Mn 0.36	O 0.143	
Si <1.0		N 0.006	
C <0.08		C 0.005	
P <0.04		Y 0.001	
S <0.03			



Capítulo 3 - Desarrollo Experimental



Para cumplir los objetivos planteados en este trabajo de investigación, se plantearon tres etapas en el desarrollo experimental:

1. Selección del material a estudiar
2. Selección del electrolito
3. Pruebas electroquímicas

3.1 Selección del material a estudiar

Los implantes dentales juegan un rol importante en la estabilidad a largo plazo y el tiempo útil de vida¹⁷ al estar en contacto directo con el medio oral agresivo, la interacción entre el tejido huésped e implantes externos. Se ha reportado que la resistencia a la corrosión de estos materiales se reduce significativamente en ambientes que contienen iones fluoruro, los cuales hay con frecuencia en ambientes orales¹⁸.

En este trabajo de investigación se proponen tres aleaciones comerciales para ser evaluadas en un medio que simule la saliva: acero inoxidable 316L, aleación de Titanio (Ti-4Al-6V) y de Cobalto (Co-Cr-Mo).

A continuación se describe las características más importantes de cada las aleaciones utilizadas en este trabajo:

3.1.1 Aceros inoxidables

Según la Norma Europea 10020 los aceros inoxidables son aceros aleados cuyo peso mínimo de cromo es 10.5%, pero no más de 1.20% de carbono. Su estructura no es homogénea debido a los procesos térmicos a los que está sometido, esto conduce a que los granos tengan una orientación distinta. Una característica importante es la formación de una película pasiva sobre el sustrato metálico, en donde los granos son más pequeños y desorientados debido a los procesos de laminación a los que se somete la aleación.

Referente a la nomenclatura la designación de los aceros inoxidables más usada es la AISI (*American Iron and Steel Institute*). El sistema AISI se basa en su composición química, ya que la microestructura del acero determina la mayoría de las



propiedades. La clasificación de los aceros inoxidable se realiza dependiendo del contenido de los elementos aleantes, por lo que se pueden diferenciar los aceros inoxidable. La nomenclatura se basa en 4 dígitos (XXXX):

Los primeros dos números se refieren a los dos elementos aleantes más importantes, entre los que están el Manganeso, Níquel, Níquel-Cromo, Molibdeno, Cromo, Cromo-Vanadio, Níquel-Cromo-Molibdeno (principal aleante molibdeno) y Níquel-Cromo-Molibdeno (principal aleante níquel).

El tercero indica la cantidad de carbono en la aleación, por ejemplo, si el tercer dígito es 6, el acero tiene 0.6%C.

La serie 200 y 300 son generalmente aceros inoxidable austeníticos, mientras la serie 400 son ferríticos o martensíticos. Algunos aceros pueden tener además una o dos letras que indiquen alguna modificación en la composición.

Los aceros inoxidable martensíticos son aleaciones de cromo (del 11% a 18%), hierro y carbono (del 0.1% a 1.20%). Su propiedad característica es su templabilidad, debido a esto son indicados para aplicaciones que requieren una elevada dureza o resistencia. Son los menos resistentes a la corrosión. Algunos aceros inoxidable martensíticos son el AISI 410 y AISI 420.

Los aceros ferríticos son aleaciones de cromo (del 15% a 27%), hierro y carbono (<0.12%). Son más resistentes a la corrosión y oxidación que los martensíticos. Se sueldan con facilidad. El acero inoxidable ferrítico más común es el AISI 420.

Los aceros inoxidable austeníticos presentan como elementos aleantes al níquel (del 6% a 26%), cromo (del 16% a 30%), y carbono (de 0.02% a 0.25%). No son templables, presentan buena ductilidad, mejor resistencia al calor y a la corrosión. Los más comunes son el AISI 304 y AISI 316.

El cromo como elemento aleante sirve para aumentar la dureza y la resistencia a la tracción, mejora la templabilidad, impide deformaciones en el temple, aumenta la resistencia al desgaste y mejora la inoxidable. Químicamente le proporciona al material propiedades antioxidantes debido a la formación de una película de óxido de cromo en toda la superficie. Cuanto mayor es el contenido en cromo en aleaciones de acero inoxidable, mayor resulta su resistencia a la corrosión.



El molibdeno como elemento aleante mejora notablemente la resistencia a la tracción y la templabilidad. Aumenta también la resistencia de los aceros en caliente y reemplaza al wolframio en la fabricación de aceros rápidos, dando las mismas propiedades con una parte de molibdeno por cada dos de wolframio. El molibdeno se disuelve en la ferrita, pero tiene una fuerte tendencia a formar carburos, por lo que es un potente estabilizador de los carburos.

En referencia a la película pasiva formada en el sustrato metálico en presencia de un ambiente oxidante, presenta espesores entre 10 y 50 nm, que crece en la superficie de todos los aceros inoxidable. Esta capa es rica en óxido de cromo y posee una excelente plasticidad así como una gran capacidad de regeneración. La película pasiva actúa como sistema de protección contra la corrosión o de algún ataque químico.

La capa de óxidos en un acero inoxidable austenítico 316L consiste en óxidos cromo, níquel, molibdeno y manganeso. Es de aproximadamente 3.6 nm. La superficie tiene una gran cantidad de OH^- .

En la figura 5 se muestra la micrografía del acero inoxidable 316L.

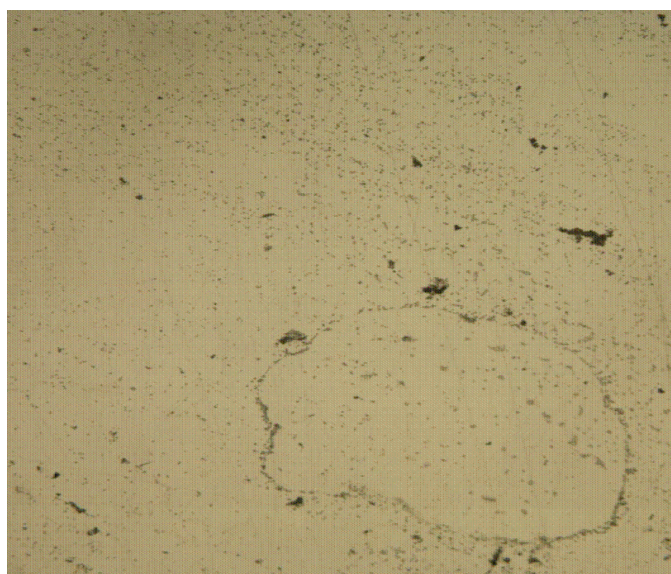


Figura 5 Micrografía del Acero inoxidable vista a 100X

Para establecer la conducta termodinámica y así determinar el comportamiento de la aleación bajo esas condiciones, fue necesario utilizar los diagramas de equilibrio termodinámico (Diagramas de Pourbaix). Éstos deben ser considerados como una herramienta, que entendiendo el significado de los potenciales de los electrodos,



pueden ayudar a entender los hechos, en particular, los respectivos en la protección contra la corrosión. Los diagramas de Pourbaix predicen los fenómenos que se pueden suscitar en medio acuoso y con ello poder controlar las condiciones de protección de una aleación.

En el caso del acero inoxidable 316L se utilizaron los diagramas de Pourbaix del Hierro, Níquel y del Cromo, ya que por si solos no pueden generar una solución completa para esta aleación.

En la figura 6 se observa el diagrama de Pourbaix del hierro, estableciendo que en condiciones ácidas, se presentará la corrosión en el sistema, mientras que conforme aumenta el pH el fenómeno es casi nulo. Cuando la solución presenta un pH de 10 se forma sobre el sustrato metálico una película de óxido estable.

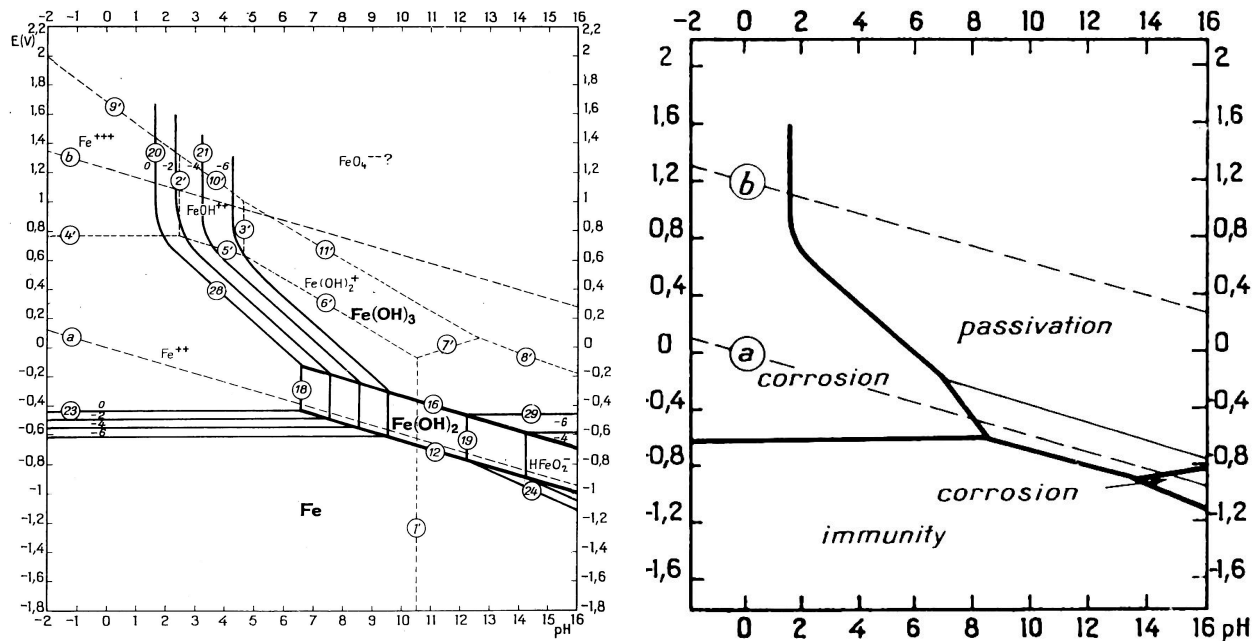


Figura 6 Diagrama de Pourbaix del Hierro

El caso del níquel (figura 7) puede ser considerado casi como un metal noble, ya que su estabilidad termodinámica tiene una zona muy pequeña común con el medio corrosivo (saliva). No es corroible en soluciones neutras o alcalinas y libres de agentes oxidantes, y ligeramente corroible en soluciones ácidas libres de agentes oxidantes, y muy corroible en soluciones ácidas o muy alcalinas con agentes oxidantes. Soluciones neutras o ligeramente alcalinas deberían cubrir al metal con una capa de óxidos.

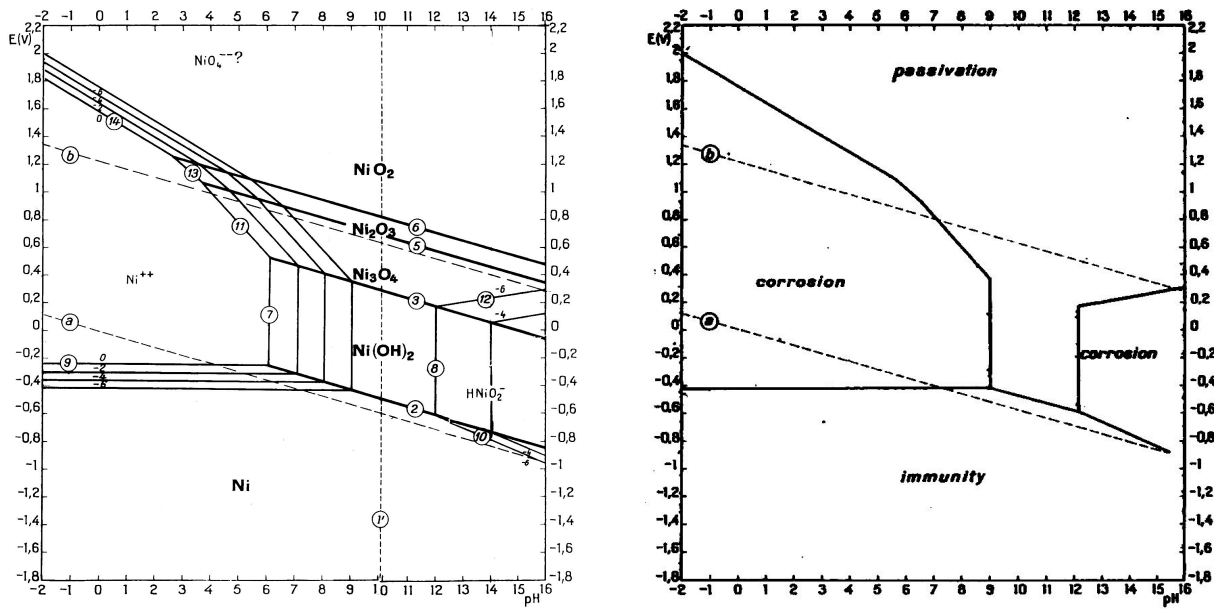


Figura 7 Diagrama de Pourbaix del Níquel

El cromo es un elemento esencial en el acero inoxidable 316L. En el diagrama de Pourbaix (figura 8) se puede ver que el cromo es un metal base, ya que el dominio de la estabilidad está considerablemente por debajo del agua. En la presencia de soluciones neutras y ligeramente alcalinas, tiende a cubrirse con óxido, mientras que en la presencia de sustancias muy alcalinas, se disuelve como iones CrO_2^- y CrO_3^{3-} . En los diagramas se puede ver como claramente existen dos estados diferentes: el primero es un estado activo en el que parece un metal extremadamente corroible y el segundo estado es un estado pasivo que se comporta como un material noble.

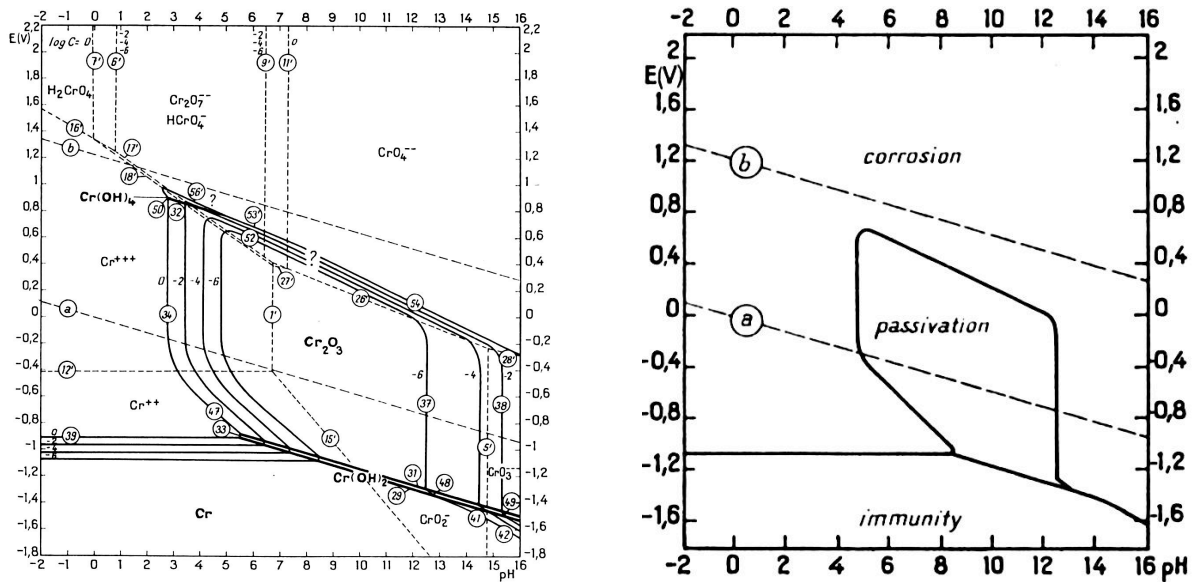


Figura 8 Diagrama de Pourbaix del Cromo

Al sobreponer los diagramas de Pourbaix del Fe, Ni y Cr, para analizar al acero inoxidable cuando está inmerso en saliva artificial con un $\text{pH}=6$ y $E_{\text{OCP}}=-100\text{mV}$ se establece que esta aleación, desde el punto de vista termodinámico, si se puede usar como prótesis odontológica, ya que tanto el hierro y el cromo se encuentra en una zona pasiva, y aunque el níquel se corroa bajo estas condiciones, este no participa directamente en el contacto con el medio corrosivo sino que este actúa como elemento gamágeno estabilizando la fase austenítica a temperatura ambiente.

3.1.2 Aleaciones de Titanio

Las aleaciones de titanio son usadas con frecuencia para aplicaciones biomédicas por su baja densidad, excelente biocompatibilidad, buena resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas. Dentro de las diferentes aleaciones de titanio, la de Ti-6Al-4V ha sido la opción en usos de implantes por sus propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Sin embargo, si el V y Al sobrepasan ciertos límites, éstos pueden causar neuropatía periférica, osteomalacia y el síndrome de Alzheimer¹⁹.

La biocompatibilidad del Ti y sus aleaciones en implantes dentales es decidida en base a la osteointegración y la adhesión a las células²⁰. En la práctica, una delgada película (de unas cuantas decenas de nanómetros) de óxidos de Ti se forma en la



superficie en un ambiente acuoso. Ésta juega un papel decisivo en determinar la biocompatibilidad y el comportamiento de la corrosión de la prótesis. Como se sabe, la resistencia a la corrosión es proporcional al grueso de esta capa²¹.

El titanio y sus aleaciones presentan una muy buena resistencia a la corrosión en varios medios: ácido, alcalinos, compuestos orgánicos, medios con cloruros, agua de mar, etc. Esta sobresaliente resistencia a la corrosión se debe a la formación de una capa de óxidos que se forma instantáneamente en la superficie. El diagrama de Pourbaix revela que esta capa de óxidos es estable en un intervalo variado de potenciales²².

La capa de óxidos crece dependiendo en la magnitud del campo eléctrico y si su potencial decrece, el grueso de la película también decrece. La capa de óxidos se vuelve termodinámicamente inestable si el potencial de la interfase es negativo o el pH es muy bajo y esto provoca una disolución de la capa de óxidos. Las características corrosivas de una aleación son en gran parte influenciadas por la película pasiva que se forma en la superficie y la presencia de los elementos aleantes. Los cambios estructurales en la película o las variaciones en la conductividad iónica o eléctrica de la película alteran la resistencia a la corrosión de la película. Por ejemplo, en el caso de la aleación Ti-6Al-4V, el óxido de vanadio de la película pasiva se disuelve y esto resulta en una generación de difusión de vacancias en la capa de óxidos del Ti-6Al-4V. Por el otro lado la adición de Nb provoca pasivación y también es resistente a la disolución, ya que el óxido de Nb es muy estable en un ambiente corporal.

Los implantes artificiales, que se implantan in vivo, inducen una cascada de reacciones en microambiente biológico a través de la interacción del material con los fluidos corporales, proteínas y varias células. La secuencia de eventos locales comúnmente lleva a clásica respuesta hacia un objeto foráneo y la formación de una cápsula de tejido fibroso alrededor del implante. La composición química en la superficie y la topografía de la superficie son muy importantes para determinar la corrosión y ambas regulan el tipo de interacciones que se van a llevar a cabo en la interfase como la absorción de iones y biomoléculas como proteínas, formación de capas de fosfatos de calcio e interacciones con diferentes células (macrófagos, osteoblastos). Además, la naturaleza de la interfase inicial que es desarrollada entre



un material artificial y el tejido al que está sujeto, determina el éxito o el fracaso del material. Se ha visto que el cuerpo humano es muy tolerable al titanio y es casi un material inerte. En situaciones óptimas, el titanio es capaz de osteointegrarse al hueso. Además, el titanio forma una capa pasiva muy estable de TiO_2 en la superficie que provee un comportamiento superior en cuanto biocompatibilidad. Inclusive si la capa pasiva se daña, la capa se regenera inmediatamente²³.

El titanio presenta dos fases: alfa y beta. El titanio comercialmente puro consiste sólo de fase alfa. En esta microestructura aparecen granos alargados. En la figura 9 se muestra la fase alfa del titanio puro²⁴.

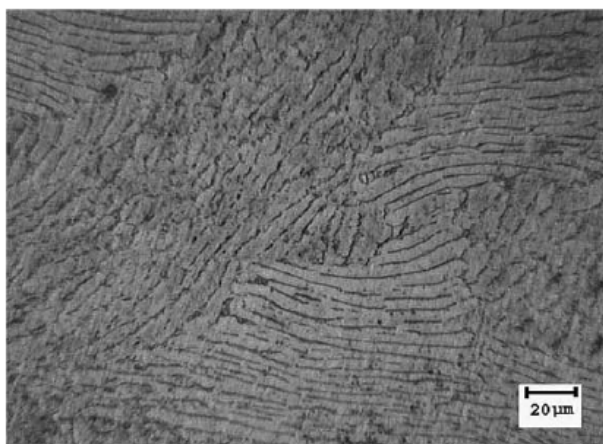


Figura 9 Fase alfa del titanio puro

El Ti-6Al-4V presenta la fase alfa (oscura) y fase beta (clara). La presencia de dos fases se debe a los elementos aleantes, ya que el vanadio es un elemento estabilizador de la fase beta, y el aluminio de la fase alfa. En la figura 10 se muestra la aleación de Ti-6Al-4V donde se muestran las fases alfa y beta.

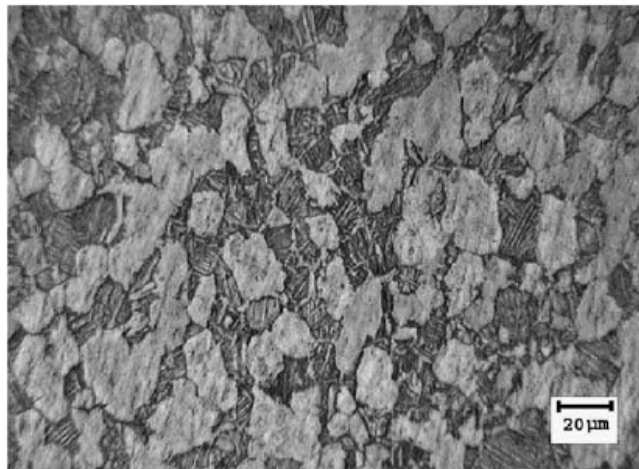


Figura 10 Fases alfa y beta de una aleación Ti-6Al-4V

La aleación Ti-13Nb-13Zr sólo presenta la fase beta como se observa en la figura 11. Esto se debe a que el Nb y el Zr son elementos estabilizadores de la fase beta.

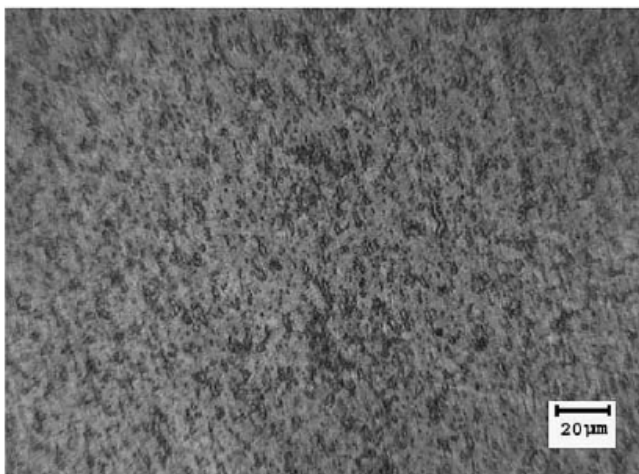


Figura 11 Fases beta de una aleación Ti-13Nb-13Zr

Hay que ser muy cuidadosos en que haya una distribución uniforme de los elementos aleantes en ambas fases con tratamientos térmicos apropiados para que no haya una corrosión galvánica entre las dos fases.

En la superficie de estas aleaciones, se encuentra Ti^0 , Ti^{2+} , Ti^{3+} y Ti^{4+} . Como resultado, la capa de óxidos en el titanio consiste de TiO_2 , en forma amorfa o de baja cristalinidad y no estequiométrica. La capa de óxidos de Ti-6Al-4V contiene además pequeñas porciones de óxidos de aluminio. Aleaciones de Ti-Ni están



cubiertas por óxidos base TiO_2 con muy pequeñas cantidades de níquel en ambos estados, óxidos y metal.

Para estudiar esta aleación, se analizaron los diagramas de Pourbaix del titanio, aluminio y vanadio.

El titanio no es un metal noble ya que reacciona inmediatamente con el oxígeno formando una capa pasiva estable. Si el metal tiende a un potencial alto, es porque se forma una capa pasiva de óxido en la superficie. La estabilidad de esta capa protege al metal de mayor deterioración. En presencia de agua, el titanio no reacciona en la misma manera como el potasio o sodio, más bien se parece más al aluminio, el cual también se pasiva fácilmente.

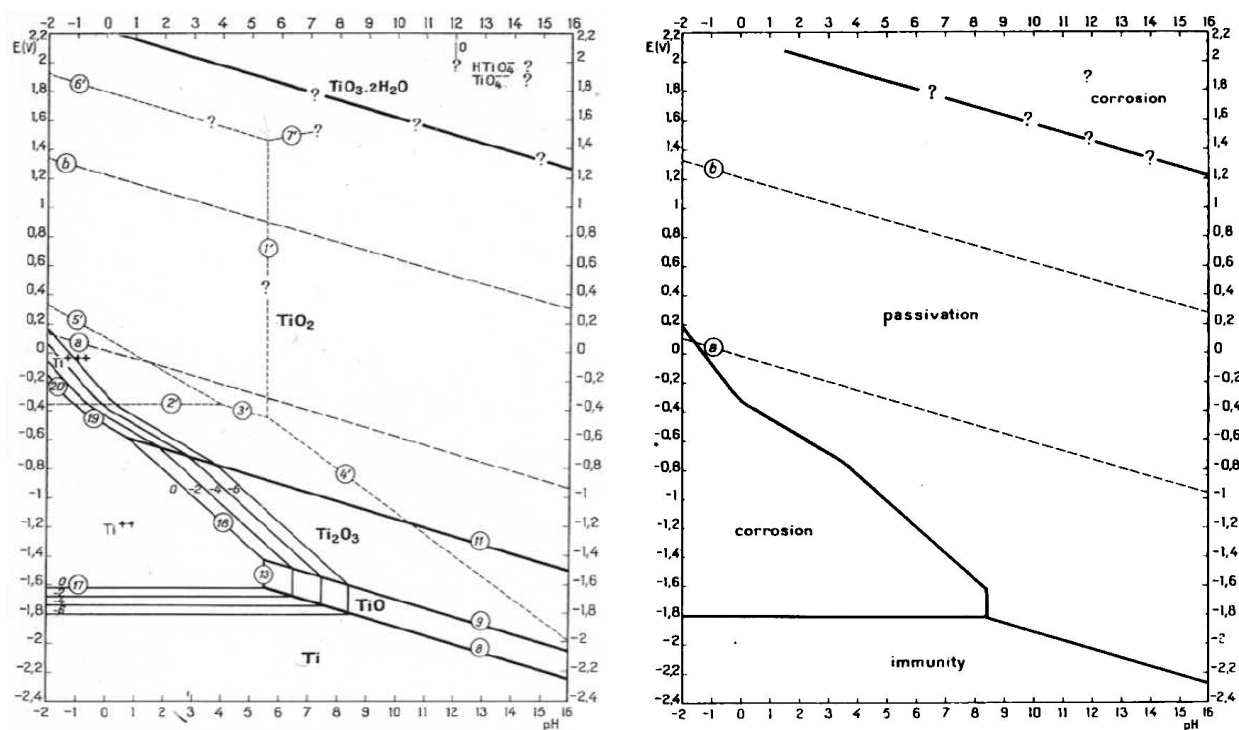


Figura 12 Diagrama de Pourbaix del Titanio

En el diagrama de Pourbaix (figura 12) se puede ver que el TiO_2 es estable en una solución con pH 7 desde un potencial de 2 [V] hasta -1 [V]. Teniendo en cuenta las excelentes propiedades la película hecha por TiO_2 . El titanio presenta corrosión en ambientes ácidos (pH debajo de 3) y con potenciales negativos o con pH alcalinos y potenciales superiores a 1.5 V.



En cuanto al aluminio (figura 13), la estabilidad termodinámica está por debajo del agua. En la presencia de soluciones ácidas, el agua se descompone con la evolución del hidrógeno, formando iones trivalentes Al^{3+} . En soluciones alcalinas, forma iones AlO_2^- . En soluciones con pH entre 4 y 9, el aluminio tiene a cubrirse con una capa de óxido.

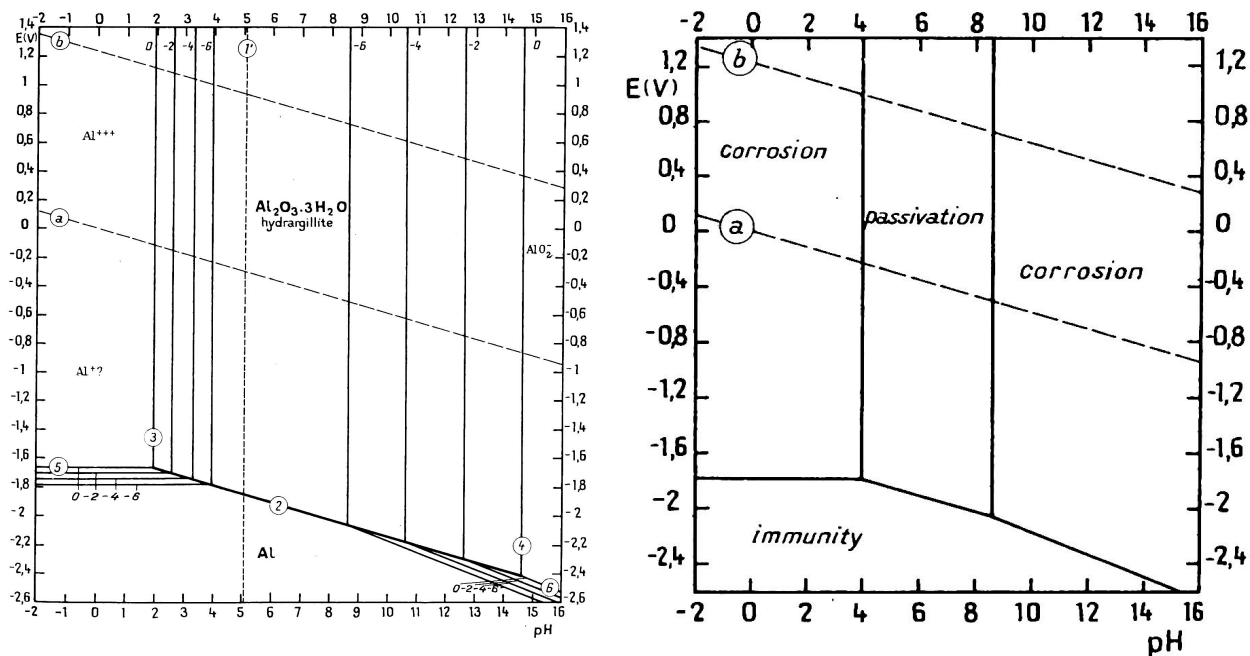


Figura 13 Diagrama de Pourbaix del Aluminio

En cuanto al vanadio, la estabilidad termodinámica es muy por debajo de la estabilidad del agua, por esto el vanadio puede teóricamente disolverse con la evolución del hidrógeno. La electroquímica del vanadio no se ha estudiado tanto como el Ti, Al o Cr.

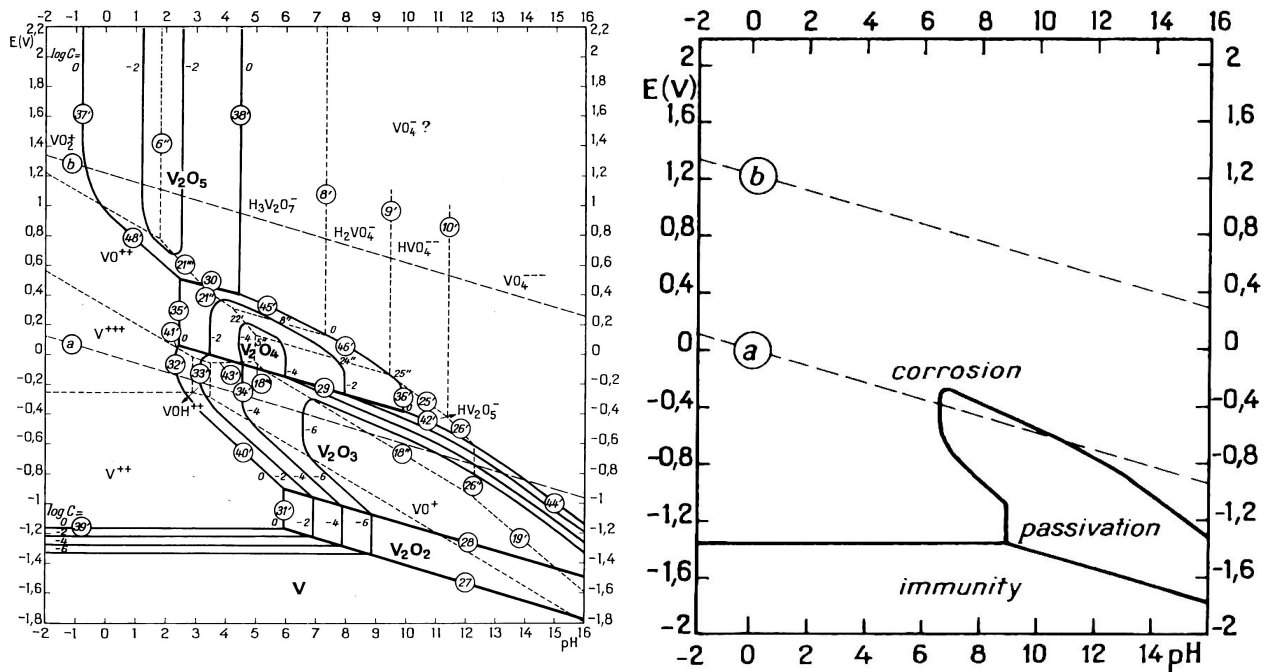


Figura 14 Diagrama de Pourbaix del Vanadio

Al sobreponer los diagramas del Ti, Al y V y evaluarlos con un $\text{pH}=6$ y $E_{\text{OCP}}=10\text{mV}$ podemos concluir, desde un punto de vista termodinámico, que la aleación si se puede usar para prótesis, ya que el titanio y el aluminio se encuentran pasivados, mientras que el vanadio corroído. El vanadio es un elemento estabilizador de la fase beta a temperatura ambiente, y el aluminio un elemento alfégeno, estabilizador de la fase alfa a temperatura ambiente. La capa pasiva se forma principalmente de óxido de titanio.

Es importante señalar que los iones en solución de Ti, Al y V pueden provocar toxicidad y reacciones biológicas adversas al medio odontológico o bien a otros órganos vitales como el cerebro, hígado y riñón.



3.1.3 Aleaciones de Cobalto

La aleación Co-Cr-Mo es utilizada en odontología y en la fabricación de prótesis articulares como vástagos que soportan grandes esfuerzos, tales como las de cadera y rodilla.

ASTM recomienda 4 tipos de aleaciones Co-Cr para aplicaciones en implantes:

- La aleación Co-Cr-Mo (F75) para moldeo
- La aleación Co-Cr-W-Ni (F90) para forja
- La aleación Co-Ni-Cr-Mo (F562) para forja
- La aleación Co-Cr-Ni-Mo-W-Fe (F562) para forja

En la actualidad, solo dos de estas 4 aleaciones se utilizan en la fabricación de implantes: la F75 y la F562.

En la aleación Co-Cr-Mo (F75), el Mo se añade como afinador de grano, lo que aumenta la resistencia de la aleación ya sea moldeada o forjada. Esta aleación es altamente resistente a la corrosión bajo tensión en agua de mar, es considerablemente difícil trabajarla en frío, especialmente en piezas tales como vástagos para articulaciones de cadera. Por lo tanto, estas piezas se fabrican con las aleaciones para forja en caliente. La resistencia y límite de fatiga de esta aleación la hacen adecuada para aplicaciones en periodos de tiempo prolongados de servicio bajo sollicitaciones de flexión y fatiga como lo es el caso de los vástagos en prótesis de cadera.

La principal característica de estas aleaciones es representada por su resistencia a la corrosión, la cual se debe a su composición química y al óxido formado en su superficie (Cr_2O_3), es decir, el biomaterial es auto-pasivado, y resistente al ataque de los factores corrosivos del organismo humano, por lo que esta aleación es recomendable para el procesamiento de implantes y prótesis con un uso a largo plazo.

Considerando la composición química de las aleaciones de Co-Cr según la ASTM se exhibe en el cuadro 3:



Cuadro 3. Composición química de las aleaciones de Co para implantes²⁵

Material	Designación ASTM	Nombres Comerciales	Composición (peso%)
Co-Cr-Mo	F75	Vitallium, Hayne-Stellite 21, Protasul-2 Micrograin-Zimaloy	(58.9-69.5) Co, (27-30) Cr, (5-7) Mo, (máx. 1.0) Mn, (máx. 1.0) Si, (máx. 2.5) Ni, (máx. 0.75) Fe, (máx. 0.35) C
Co-Cr-Mo	F799	Forged Co.Cr-Mo Thermomechanical Co-Cr-Mo FHS	(58-59) Co, (26-30) Cr, (5-7) Mo, (máx. 1.0) Mn, (máx. 1.0) Si, (máx. 1.5) Fe, (máx. 0.35) C, (máx. 0.25) N
Co-Cr-W-Ni	F90	Haynes-Stellite 25 Wrought Co-Cr	(45.5-56.2) Co, (19-21) Cr, (14-16) W, (9-11) Ni, (máx. 3.0) Fe, (1-2) Mn, (0.05-0.15) C, (máx. 0.04) Si, (máx. 0.04) P, (máx. 0.03) S
Co-Ni-Cr-Mo-Ti	F562	MP 35 N Biophase Protasul-1	(29-38.8) Co, (33-37) Ni, (19-21) Cr, (9-10.5) Mo, (máx. 1.0) Ti, (máx. 0.15) Si, (máx. 0.01) S

Estas aleaciones poseen una microestructura formada por una matriz dendrítica FCC rica en cobalto con presencia de segundas fases, como $M_{23}C_6$, en zonas interdendríticas y bordes de grano, lo que conforma el principal mecanismo de endurecimiento en este tipo de aleaciones. Los principales defectos que se encuentran son la baja ductilidad y resistencia a la fatiga, porosidad, inhomogeneidad química, tamaño de grano grande y microestructura con precipitados duros interdendríticos que las hace frágiles al promover la iniciación y crecimiento de fisuras. Estas propiedades dependen directamente de la morfología y distribución de las impurezas que, a su vez, son función de la composición química de la aleación y del procedimiento de colada.

La superficie de óxidos en una aleación de Co-Cr-Mo tiene óxidos de Co y Cr, más no de Mo. La capa de óxidos tiene un 36.7% de Co y 4.6% de Cr. El grosor de esta capa es de 2.5 [nm].

En cuanto a los diagramas de Pourbaix, la estabilidad termodinámica del cobalto, tiene una pequeña área en común con el agua, por lo tanto, el cobalto parece ser un



metal ligeramente noble. Es muy similar al níquel, y un poco más noble que el acero y menos noble que el plomo. Como el níquel y otros metales nobles, el cobalto se obtiene, teóricamente, en estado metálico, por la reacción neutral del hidrógeno con las sales. De acuerdo con la figura 15, la resistencia a la corrosión del cobalto en soluciones no complejas depende del pH y de la presencia de agentes oxidantes: el cobalto no se corroe en soluciones neutras o alcalinas libres de agentes oxidantes, es poco corroible en soluciones ácidas, un poco corroible en soluciones ácidas libres de agentes oxidantes pero muy corroible en soluciones alcalinas que contengan agentes oxidantes. Soluciones neutras o ligeramente alcalinas lo cubren con una capa de óxidos. El cobalto se protege fácil catódicamente bajando el potencial a -0.5 V en soluciones ácidas o neutras.

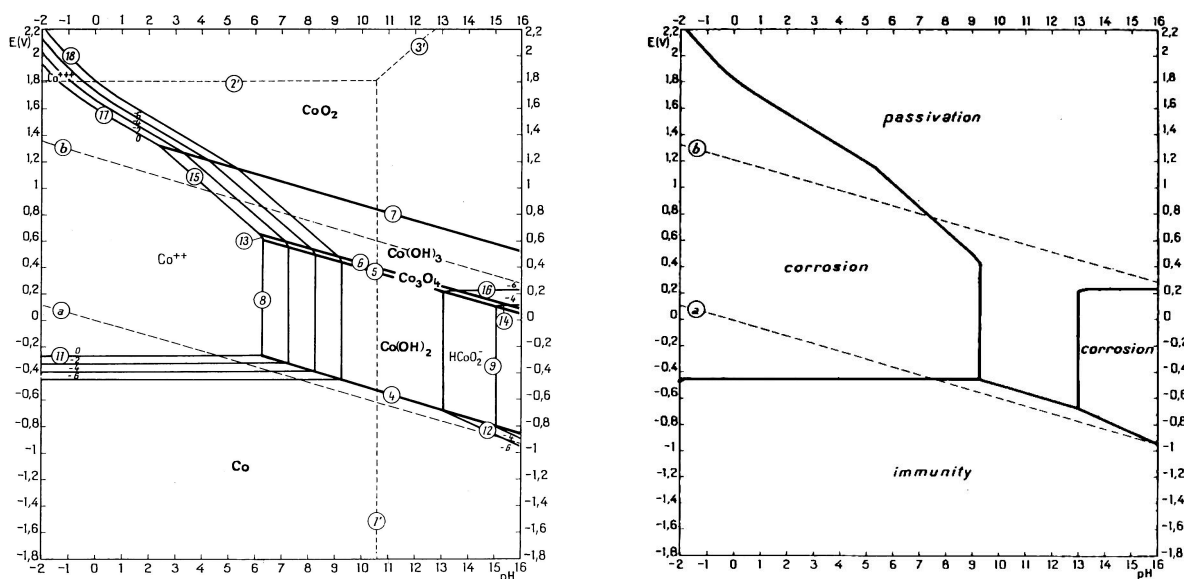


Figura 15 Diagrama de Pourbaix del Cobalto

El molibdeno (figura 16) no es un metal base, ya que su dominio de estabilidad es muy por debajo del agua. En la naturaleza no se encuentra en su estado nativo. En la presencia de sustancias alcalinas, tiene una ligera tendencia a descomponerse con la evolución del hidrógeno. En presencia de sustancias ácidas, se disuelve en un estado trivalente formando iones Mo^{+++} . En la presencia de sustancias neutras, tiende a convertirse en MoO_2 .

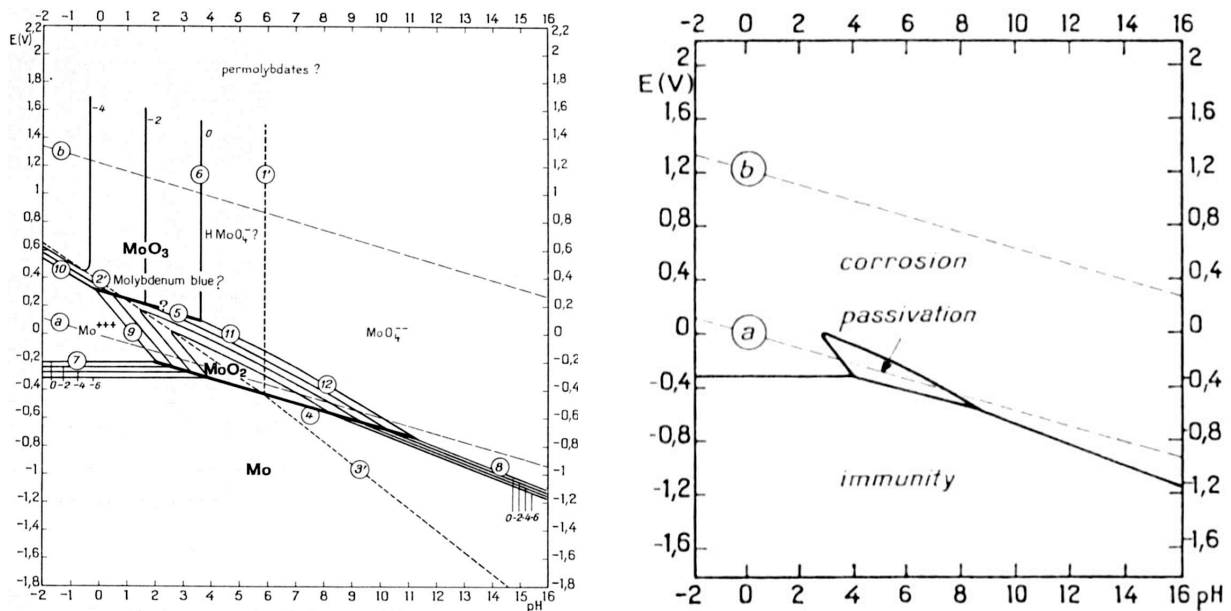


Figura 16 Diagrama de Pourbaix del Molibdeno

Al evaluar los diagramas de Pourbaix con las condiciones $\text{pH}=6$ y $E_{\text{OCP}} = -95\text{mV}$, se ve que el Cr (figura 8) y Mo estarán pasivados, mientras que el Co estará en un estado de corrosión. La capa pasiva la forma el Cr, pero también ésta se combina con óxidos de Co que persisten en esta película, la cual es heterogénea, por lo que se generarán problemas de corrosión localizada. Por lo anterior, termodinámicamente esta aleación no se puede determinar a priori si se puede recomendar para usarse como prótesis o implante, sin embargo sus propiedades mecánicas son magníficas para utilizarse como biomaterial.

3.1.4 Costo de las aleaciones

Se tomaron como referencia los mercados *London Metal Exchange (LME)* y *Chicago Metal Exchange (CME)* por ser los más importantes a nivel internacional. Las aleaciones en estudio no se comercian en volúmenes significativos, por lo que se tomaron los precios de los principales elementos de cada aleación y se hizo una ponderación. Se revisaron los precios el 3 de mayo del 2011, los cuales son:



Cuadro 4. Costo de las aleaciones en estudio

Aleación	Costo [USD/MT]
316L	6,102
Ti-6Al-4V	37,731
Co-Cr-Mo	29,523

Es importante considerar que sólo son los precios de la materia prima y faltan los costos de los procesos de conformado y de manufactura para la prótesis. Sin embargo, consideramos que precios son comparables.

En comparación con el acero 316L, el Ti-6Al-4V es 6.18 veces más caro, y el Co-Cr-Mo 4.83 veces.

Para poner estos precios en contexto, los precios de metales preciosos son: el oro de 49 millones de USD/MT y la plata de 20 millones de USD/MT. El acero LME1 (similar a un acero 1008) es de 557 USD/MT.

3.2 Selección del electrolito

El entorno oral es muy propenso para formar productos de la corrosión. Comida y bebidas pueden causar transitorias e importantes variaciones en la química del entorno. Comida y líquidos ingeridos tienen un rango ancho de pH y ácidos son liberados cuando ingerimos alimentos. La comida con frecuencia se adhiere tensamente a la restauración metálica proveyendo condiciones de extrema conductividad para acelerar las reacciones del entorno oral con la aleación.

Los fluidos más importantes en el entorno oral es la saliva. Es obvio que los exámenes para estudiar un metal en la boca deben hacerse en ese medio. Sin embargo, la naturaleza inestable de la saliva la hace inadecuada para la estandarización in Vitro de los estudios y por esta razón se usa la saliva artificial²⁶.

Se decidió trabajar con saliva artificial como electrolito a temperatura ambiente. Debido a la naturaleza inestable de la saliva, se han desarrollado varias fórmulas para reproducirla. Éstas tienen un comportamiento muy similar a la saliva, sin embargo no hay una fórmula que reproduzca con exactitud a la saliva natural²⁷.



Las soluciones fueron preparadas inmediatamente antes de las pruebas por la inestabilidad de las mismas

Cuadro 5. Fórmula de la saliva artificial

Compuesto	Concentración [g/l]
KCl	1.3
NaCl	0.1
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1
CO(NH ₂) ₂	0.5
MgCl ₂	0.05
NaF	0.1
KHPO ₄	0.000025
ZnSO ₄	0.035

3.3 Preparación del equipo

3.3.1 Montaje

Las probetas se montaron en resina epóxica para tener un mejor manejo de las probetas, ya que son muy pequeñas y es difícil manipularlas. Las probetas se montaron:

1. Se cortó una sección de metal de 3 cm de largo.
2. Se colocó verticalmente cada probeta dentro de un molde circular de 6 cm de diámetro.
3. Se preparó la resina, mezclando 10 ml de resina con 6 gotas de catalizador.
4. Se vertió la resina dentro del molde, cuidando que la parte posterior de la probeta estuviera al aire.
5. Se esperó 4 horas para desmontar las probetas.



3.3.2 Pulido

Antes de hacer una prueba electroquímica, se pulió a acabado espejo cada probeta con el fin de medir el área de la superficie que está en contacto con el metal, y este dato sea preciso, ya que si hay rayones, el área se incrementa y los resultados pierden precisión. Se pulieron las probetas siguiendo los pasos:

1. Se devastó la superficie de cada probeta con lijas de (en orden) no. 240, 320, 400 y 600.
2. Se pulió la superficie, primero con paño grueso y alúmina de $1\ \mu\text{m}$ (tamaño de partícula), luego con alúmina y $0.3\ \mu\text{m}$ de tamaño de partícula. Después, se usó paño fino con alúmina de $0.05\ \mu\text{m}$.
3. Se enjuagó con agua y se secó con aire.

3.3.3 Material y equipo

1. Potenciostato Gill 802 ACM Instruments
2. Celda Electroquímica (ver figura 17)
3. El electrodo de referencia utilizado fue de calomel saturado con KCl.
4. Capilar de Luggin
5. Contraelectrodo de grafito.

En el siguiente diagrama se puede ver como se montó el equipo para los experimentos:

- El cuerpo color ámbar es la resina epóxica, la cual en el centro tiene el material a estudiar, que es el electrodo de trabajo
- El electrodo de referencia está dentro del capilar de Luggin, esto para que la distancia al electrodo de trabajo sea mínima, y así la resistencia del electrolito no cause ruido
- La barra negra es el contraelectrodo.
- A la derecha está el potenciostato, al cual le llegan tres cables, uno del electrodo de referencia, otro del electrodo de trabajo y otro del contraelectrodo.

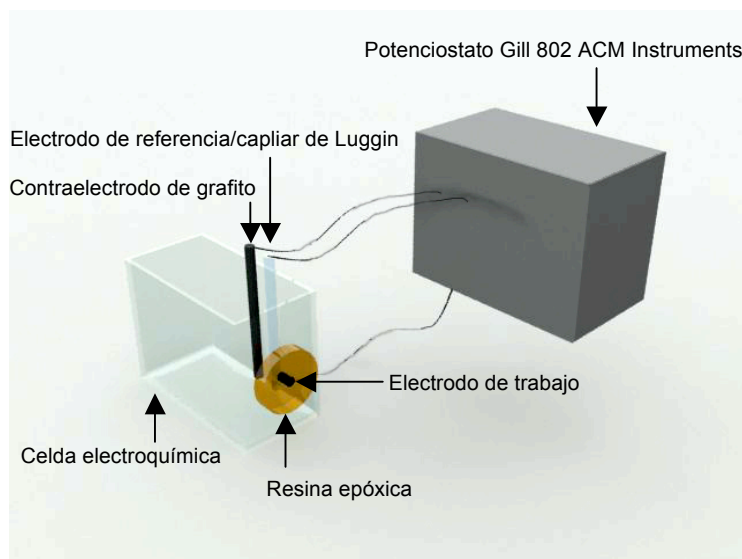


Figura 17 Montaje de los experimentos

3.3.4 Tratamiento de pasivación para el acero inoxidable 316L

El acero inoxidable 316L frecuentemente se le aplica un tratamiento de pasivación artificial para generar una película pasiva. La pasivación con ácido nítrico proporciona las mejores condiciones para una capa pasiva estable²⁸. Como sugiere J. S. Noh, un tratamiento de pasivación con ácido nítrico reduce las posibilidades de corrosión localizada a bajos potenciales²⁹. Para este trabajo de investigación, se usó un tratamiento de pasivación con ácido nítrico al 0.1M durante 10 minutos.

3.4 Pruebas electroquímicas

Antes de cada estudio de una probeta, ésta se pulió a espejo. Así mismo, antes de usar el potenciostato, se hicieron pruebas con un circuito resistivo capacitivo para verificar el correcto funcionamiento de éste. Para cada prueba se montó la probeta en la celda electroquímica junto con el electrolito (ver figura 17). El contraelectrodo se montó dentro de un capilar de Luggin para medir la corriente lo más cerca posible al metal en estudio para disminuir la resistencia del electrolito. Luego se estabilizó el potencial a circuito abierto durante 24 horas y se midió el potencial a circuito abierto.



Secuencia de pruebas electroquímicas:

1. Evaluación del tratamiento de pasivación del acero inoxidable 316L mediante la medición del potencial a circuito abierto tomando 200 lecturas, una cada segundo y curvas de polarización anódicas cíclicas de -50 a 1000 mV con una velocidad de barrido de 10 mV/min.
2. Medición del potencial a circuito abierto para el Ti-6Al-4V y el Co-Cr-Mo tomando 200 lecturas una cada segundo. Únicamente se realizó la curva de polarización anódica cíclica para el Ti-6Al-4V de -50 a 1000 mV con una velocidad de barrido de 10 mV/min.
3. Se obtuvieron las curvas de polarización catódicas para las aleaciones de Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo y el acero 316L con y sin tratamiento artificial de pasivación con una velocidad de barrido de 10 mV/min.
4. Para las aleaciones propuestas, se hicieron pruebas de EIE primeramente en el espectro de altas y bajas frecuencias (30 kHz a 10 mHz con una amplitud de 10 mV RMS tomando 42 lecturas) y posteriormente a bajas frecuencias (100 mHz a 1 mHz con una amplitud de 10 mV RMS, tomando 7 lecturas) donde se obtuvieron los diagramas de Nyquits y Bode. Se repitieron las pruebas 6 veces.
5. Al finalizar las pruebas se realizaron micrografías mediante un microscopio metalográfico.



Capítulo 4 – Resultados y Discusión



En este capítulo se presentan los resultados de las diferentes etapas del trabajo de investigación, así como una discusión de manera integral de éstos para el entendimiento y resolución de los objetivos planteados.

En la primera etapa de investigación, se evaluó al acero inoxidable 316L grado quirúrgico con y sin tratamiento de pasivación utilizando saliva artificial como medio corrosivo. Se realizaron las siguientes técnicas electroquímicas: potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) y curvas de polarización, para entender el efecto que tiene la formación de la película pasiva frente a los mecanismos y velocidad de corrosión.

La segunda etapa consistió en evaluar mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), a aleaciones metálicas de Titanio (Ti-6Al-4V) y Cobalto (Co-Cr-Mo), obteniendo los diagramas de Nyquist y Bode, datos que fueron comparados con los resultados para el acero inoxidable con y sin pasivar. Es importante señalar que en esta etapa se muestran las micrografías de los materiales expuestos a estas condiciones corrosivas.



4.1 Potencial a circuito abierto para el acero inoxidable 316L

El potencial a circuito abierto (*Open Circuit Potential*, OCP) del acero inoxidable 316L con y sin pasivar que se registró al expuesto en condiciones estacionarias a un medio biológico artificial que simula la saliva, se muestran en la figura 18.

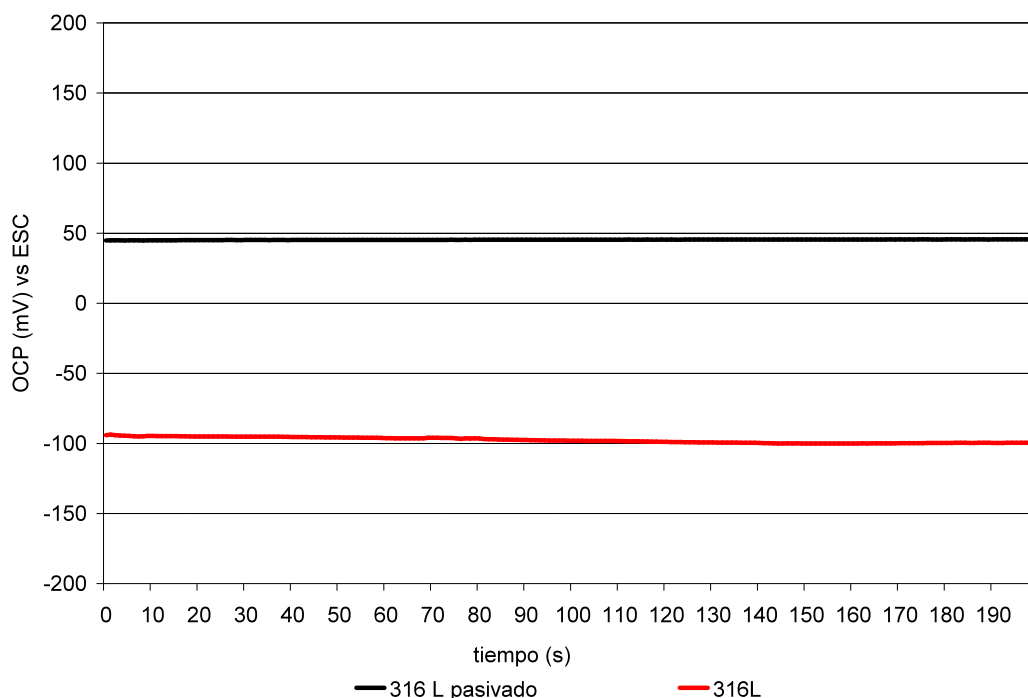


Figura 18 Potencial a circuito abierto (OCP) para el 316L

En la figura 18 el OCP al final del ensayo registró para el acero inoxidable en estado activo 45mV, en tanto que el acero inoxidable pasivado es de -100mV. Cabe señalar que el transcurso del registro del OCP en cada prueba, no hubo modificaciones considerables en la superficie que está en contacto con el medio corrosivo, por lo que el potencial no cambia. Este comportamiento es debido a que la saliva artificial está integrada por una concentración muy baja de cloruros (1.5 g/L), a diferencia de otros medios que simulan fluidos corporales (Isotónica 9 g/L, Ringer A 9.2 g/L y Tyrode 8.4 g/L).

El acero inoxidable que se encuentra pasivado (formación de una película de óxido en la superficie), el potencial es más anódico, indicando con ello una modificación sobre la superficie que impide el contacto con el medio corrosivo, por lo que es de



esperarse que la velocidad de corrosión disminuya considerablemente en referencia al acero sin pasivar. El OCP ya sea más anódico o más catódico en los sistemas de estudio no representa una conclusión referente al mecanismo de corrosión, o bien a la velocidad de corrosión que se lleve a cabo en el sistema. Por lo que es necesario utilizar otras técnicas electroquímicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) o curvas de polarización.

4.2 Curvas de polarización anódicas para el acero inoxidable 316L

Las curvas de polarización anódicas para el acero inoxidable 316L con y sin pasivar inmerso en saliva artificial se muestran en la figura 19.

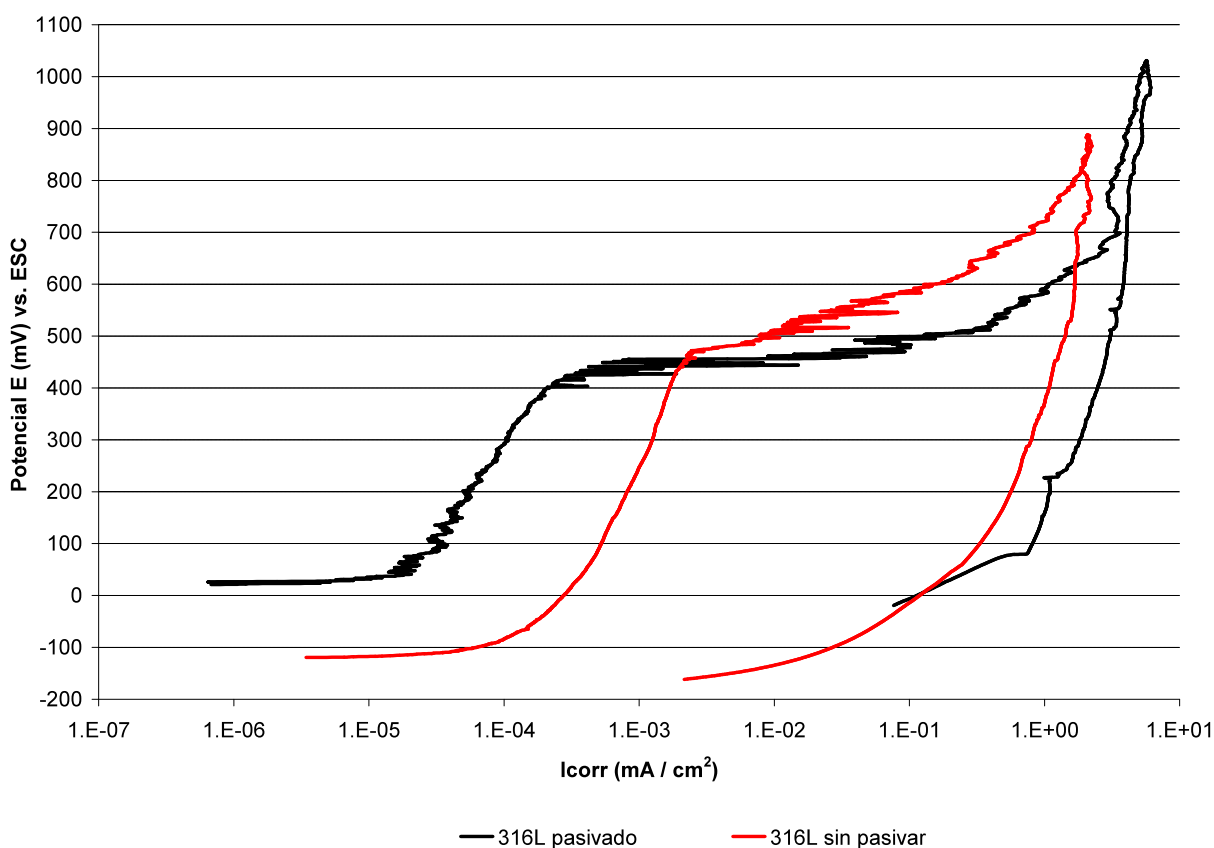


Figura 19 Curvas de polarización anódicas para el acero inoxidable 316L con y sin pasivar

Las curvas de polarización anódica cíclica del acero inoxidable con y sin tratamiento de pasivación, no muestran la formación de un óxido sobre la superficie, ya que en el regreso de la curva, no se presenta el potencial de picado, indicando que

ambas probetas no están pasivadas. Sin embargo, para la probeta con tratamiento, presenta una disminución en la densidad de corriente, por lo que la velocidad de corrosión será menor que la probeta sin tratamiento.

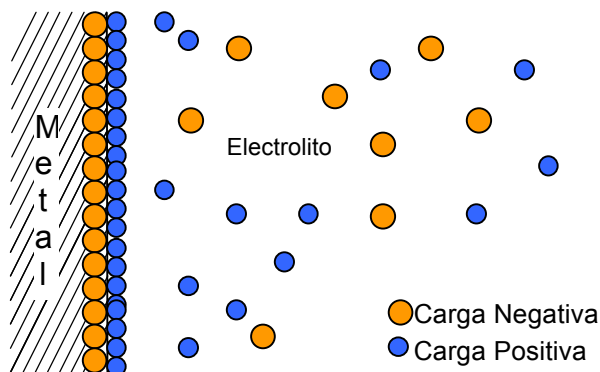


Figura 20 Doble capa electroquímica con la formación de una película delgada

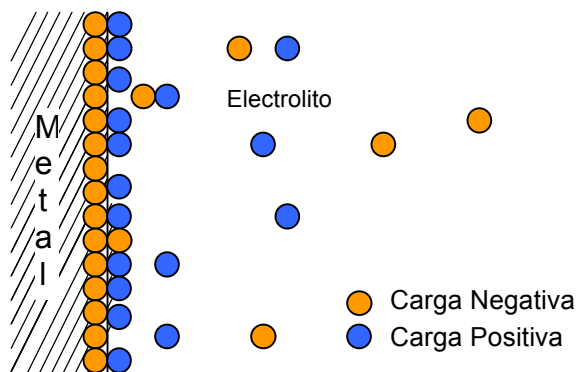


Figura 21 Doble capa electroquímica con la formación de una película heterogénea

El análisis conjunto de ambas técnicas (OCP y las curvas de polarización) proporcionan información sobre los mecanismos que se suscitan en la interfase biomaterial/medio corrosivo. En el OCP se registra las modificación del sustrato debida a la acción del medio corrosivo registrando variaciones de potencial ya sea cambios anódicos o catódicos, mientras las curvas de polarización identifica los cambios que se suscitan en la zona activacional, ocasionada por la formación de la película de óxido estable (película pasiva).



4.3 Potencial a circuito abierto de aleaciones de Titanio y Cobalto

El potencial a circuito abierto de las aleaciones de Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V que se registró al ser inmerso en un medio biológico artificial que simula la saliva, se muestran en la figura 22.

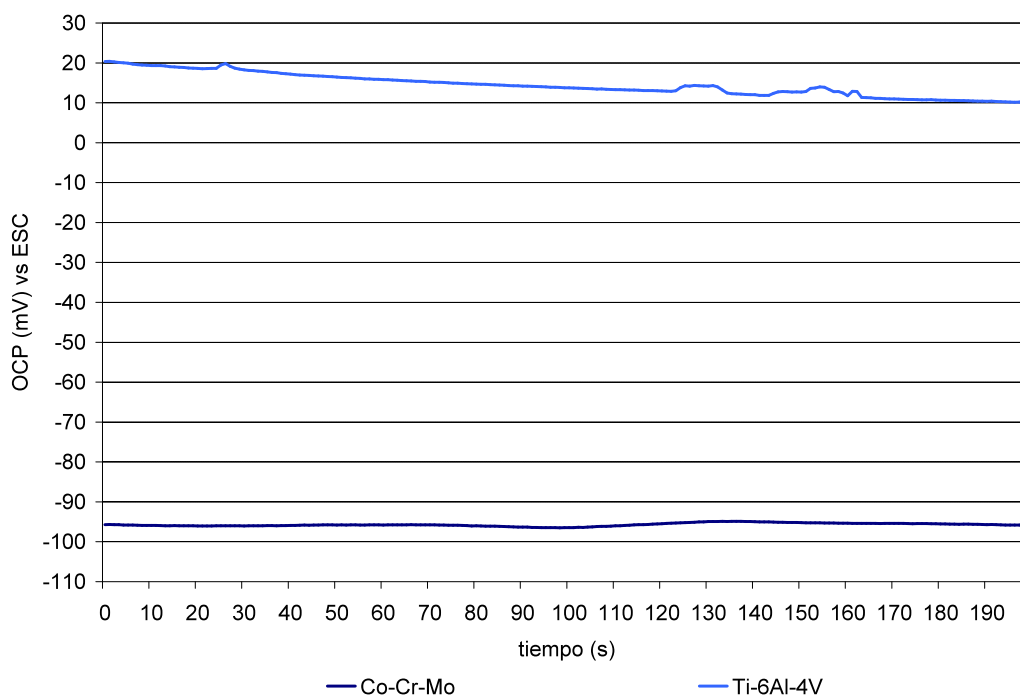


Figura 22 Potencial a circuito abierto (OCP) para Co-Cr-Mo y Ti-6Al-4V

El Potencial de estabilización para el Co-Cr-Mo (-95mV) es similar al registrado por el acero inoxidable activo, mientras que la aleación de Titanio registra 10mV. En ambos casos no se expone cambios drásticos de potencial, ratificando la estabilidad de las aleaciones en el medio corrosivo.

Estos resultados muestran que estas aleaciones no sufren alteraciones por el electrolito, esto es indicativo que presentarán velocidades de corrosión bajas. Este comportamiento no es indicativo de que el material este pasivado, sin embargo, presenta una estabilidad que se permite usarse como prótesis dental.

La diferencia de potenciales entre ambos tampoco ratifica que uno se corroa más que el otro, a su vez tampoco se visualiza que hay una disolución metálica en esas aleaciones.



Para verificar lo antes mencionado, este tipo de circunstancias en las cuales existe un proceso corrosivo, se realizaron las curvas de polarización anódica para ambos sistemas.

4.4 Curvas de polarización anódicas para el Ti-6Al-4V

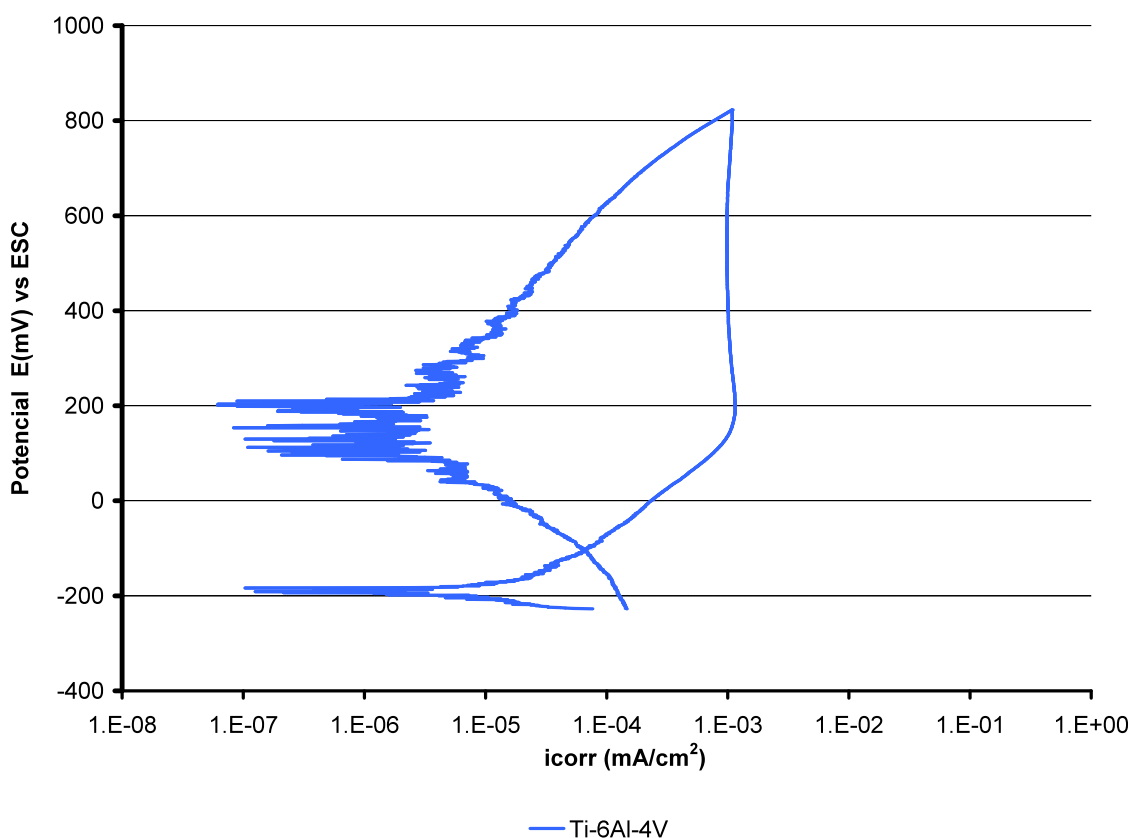


Figura 23 Curva de polarización anódica para el Ti-6Al-4V

La curva de polarización anódica muestra una zona activacional en la cual la densidad de corriente es muy baja (-230 mV a 100 mV). Posteriormente se presenta una zona donde aun cuando el potencial se incrementa, la densidad de corriente permanece constante, esto es indicativo que la velocidad de corrosión no cambia y se debe a que el oxígeno presenta en el medio interactuó con la aleación, formando una película pasiva generando este mecanismo (100 mV a 810 mV). Después de que se realiza medio ciclo, se verifica que no se presenta un potencial de picado, más bien, la



densidad de corriente es aún menor, o sea, la película pasiva presenta una gran estabilidad.

4.5 Curvas de polarización catódicas

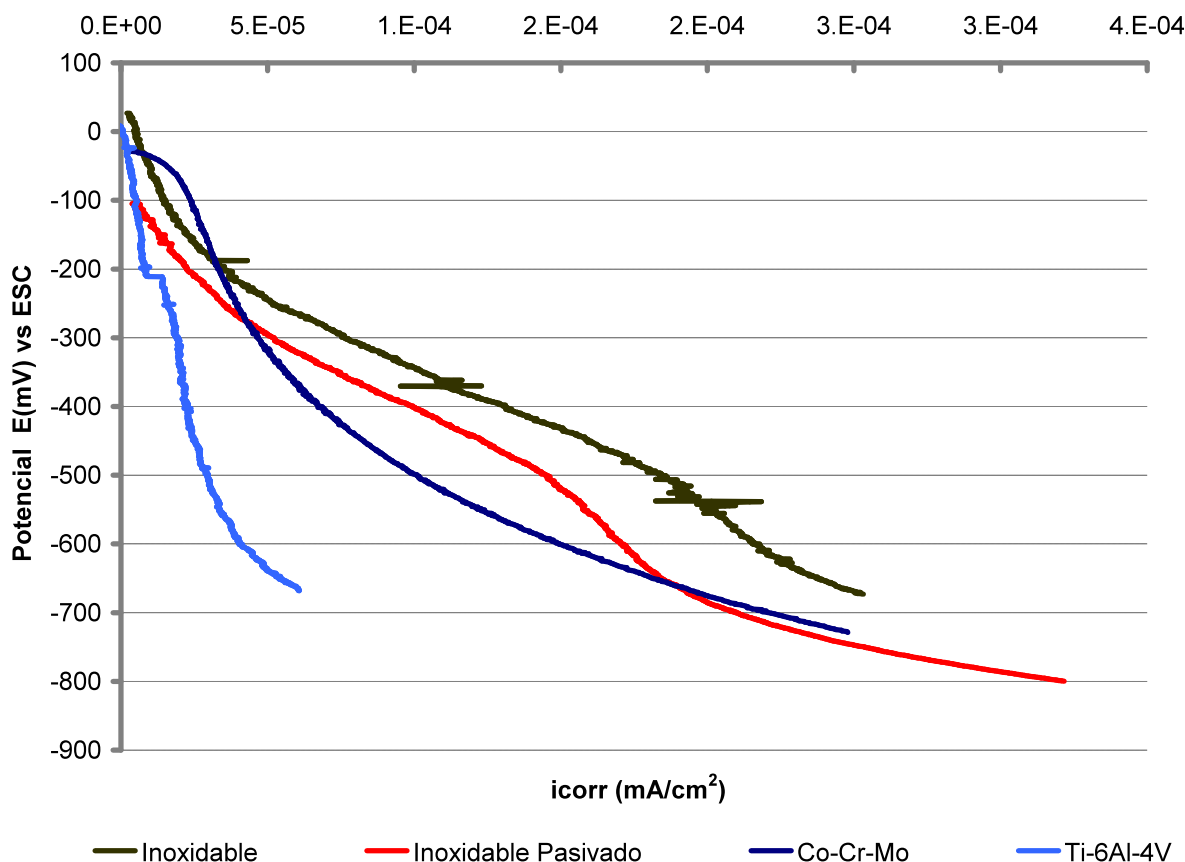


Figura 24 Curvas de polarización catódicas

Las curvas de polarización catódicas se realizaron bajo condiciones estacionarias con el fin de estudiar si existe transferencia de masa. En todas las curvas se indican que la reacción está controlada por un mecanismo activacional por transferencia de carga en la doble capa, donde se da la formación de hidrógeno di-atómico, ya que no se observa la presencia de corriente límite por lo que no hay un transporte de masa hacia la superficie.

En el caso del titanio, se observa la difusión de especies oxidantes como es el caso del oxígeno hacia la doble capa para que se pueda dar un intercambio de cargas.

En el caso de los 316L y el Co-Cr-Mo, el comportamiento es muy similar, únicamente varía pequeños cambios de los procesos a potenciales bajos, donde la reacción de formación del hidrógeno empieza a tener mayor peso. Estas desviaciones de linealidad se deben muy probablemente a la formación de películas polarizantes sobre la superficie de trabajo.

4.6 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Mediante la técnica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) se obtuvieron diagramas de Nyquist y Bode para determinar el comportamiento del sustrato de las aleaciones en estudio, además con esta técnica se puede generar suficiente información sobre el entendimiento de los mecanismos que controlan la corrosión en esos sistemas.

E. C. Corredor³⁰ al estudiar la aleación Ti-6Al-4V propone el siguiente circuito equivalente:

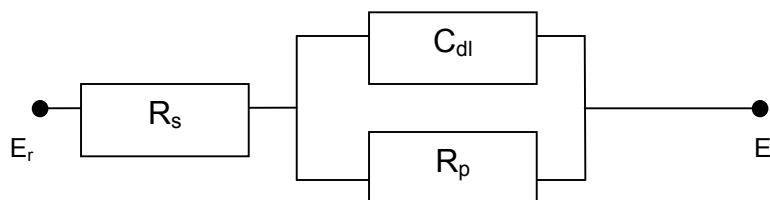


Figura 25 Circuito equivalente para un sistema electrolito / biomaterial. E_r – Electrodo de referencia; E_t – Electrodo de trabajo; R_s - resistencia del electrolito (muy pequeña); R_p - resistencia del sistema; C_{dl} - capacitancia

EIE es una técnica en la que puede interpretar los acontecimientos que se van generando en función del tiempo y exposición de un sustrato metálico. A continuación se analizan los resultados obtenidos al exponer 316L sin pasivar, 316L pasivado, Ti-6Al-4V y Co-Cr-Mo en saliva artificial.



4.6.1 EIE Acero 316L sin pasivar

El diagrama de Nyquist del acero inoxidable 316L sin pasivar muestra que el sistema tiene comportamiento capacitivo, ya que no se forma un semicírculo. Por otro lado, en función del tiempo de exposición solamente hay un pequeño que incremento en Z' , esta conducta representa la estabilidad de la doble capa electroquímica.

El diagrama de Bode de EIE (Z' en el eje de las ordenadas) se manifiesta el efecto capacitivo de un elemento de fase constante atribuible a la doble capa electroquímica formada en la interfase 316L expuesto a saliva artificial, el cual es un comportamiento estándar (evaluación un sustrato) en el sistema.

Respecto a los diagramas de Bode del ángulo de fase (θ) se observan cambios de pendientes como resultado de las interacciones del medio corrosivo y el 316L. Esto es indicativo que se tiene un circuito equivalente al mostrado anteriormente de E. C. Corredor donde solamente se observa un solo elemento de fase constante. Los elementos de fase constante se utilizan cuando existen circunstancias que provocan lo que en los fenómenos de corrosión no están perfectamente aclaradas, no debe atribuirse directamente a errores o artificios del sistema como son: el diseño inadecuado de la celda, rugosidad de la superficie del sustrato, porosidad superficial, reacciones en varios pasos y procesos de absorción y desorción.

Como son inciertos estos comportamientos³¹, se recurre a elementos de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) que aproximan y explican este tipo de comportamiento de los espectros³².

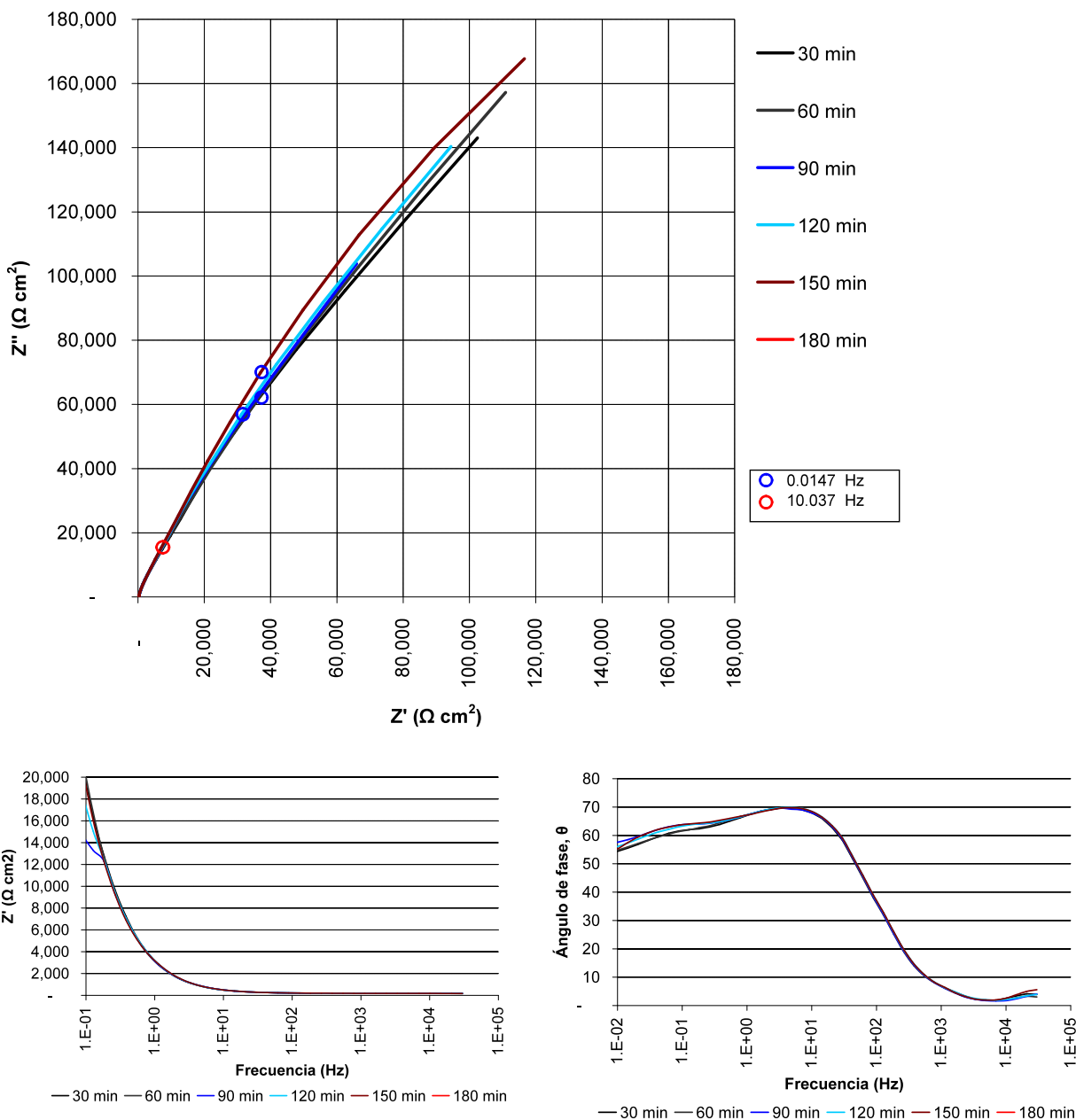


Figura 26 Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L sin pasivar con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz

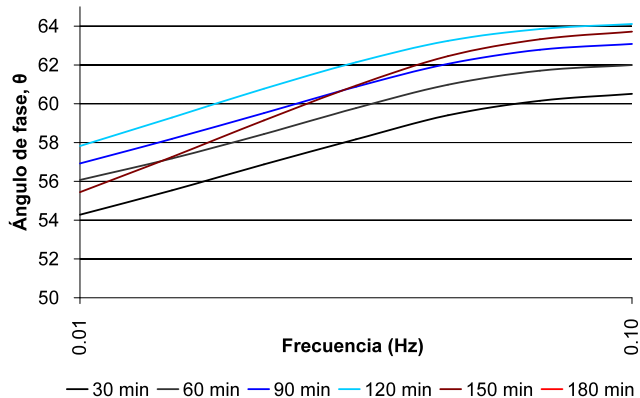
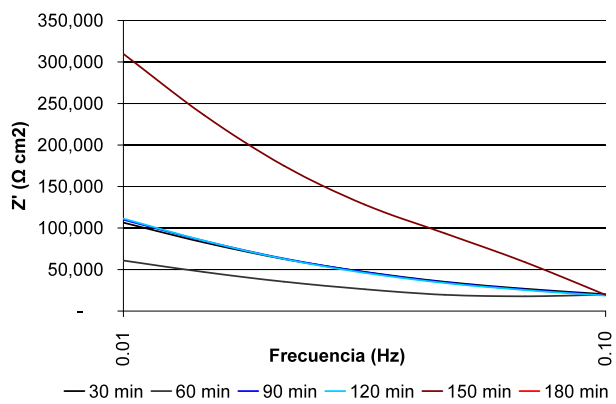
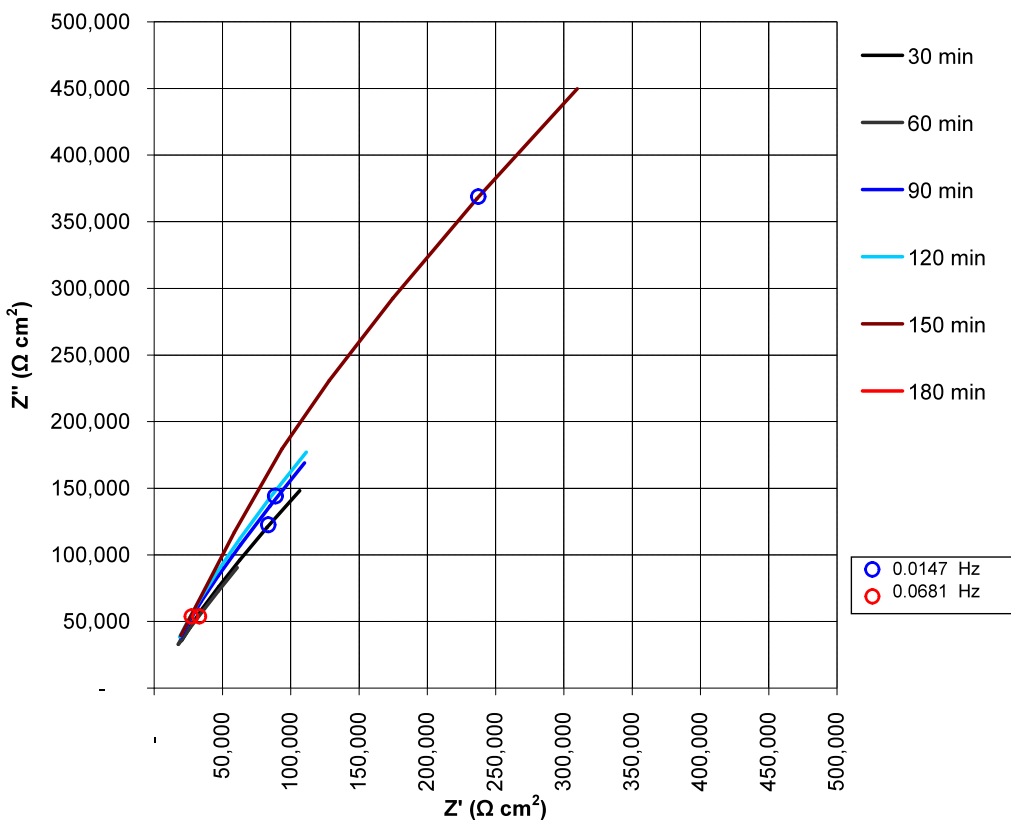


Figura 27 Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L sin pasivar con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz



4.6.2 EIE Acero 316L pasivado

Para el acero inoxidable 316L pasivado, el diagrama de Nyquist nuevamente presenta un comportamiento capacitivo, al igual que el 316L sin pasivar. Sin embargo, en el caso del 316L con tratamiento de pasivación se muestra que el comportamiento capacitivo es mayor, ya que en el diagrama de Nyquist, la pendiente es más grande. En el acero pasivado los valores de impedancia son mayores tanto en Z' como en Z'' , esto significa la presencia de una película pasiva, sin embargo esta no es homogénea o apenas se estaba formando.

En el diagrama de Bode de EIE (Z' en el eje de las ordenadas) no hay un cambio considerable en función del tiempo de exposición, sin embargo, en el ángulo de fase se observan diferentes pendientes en función de la frecuencia estableciendo con ello que hay una formación de una película que puede ser pasiva, pero es heterogénea, ya que no hay indicios de la formación de un bucle (formación de una película) en Nyquist y un cambio de pendiente considerable en Bode de EIE.

A bajas frecuencias, nuevamente se observa el comportamiento capacitivo del sistema en el diagrama de Nyquist. En Bode del ángulo de fase hay incrementos del ángulo conforme aumenta el tiempo de exposición, lo que se refiere que empieza a haber una estabilidad en el sistema, o sea, se empieza a formar una película pasiva estable.

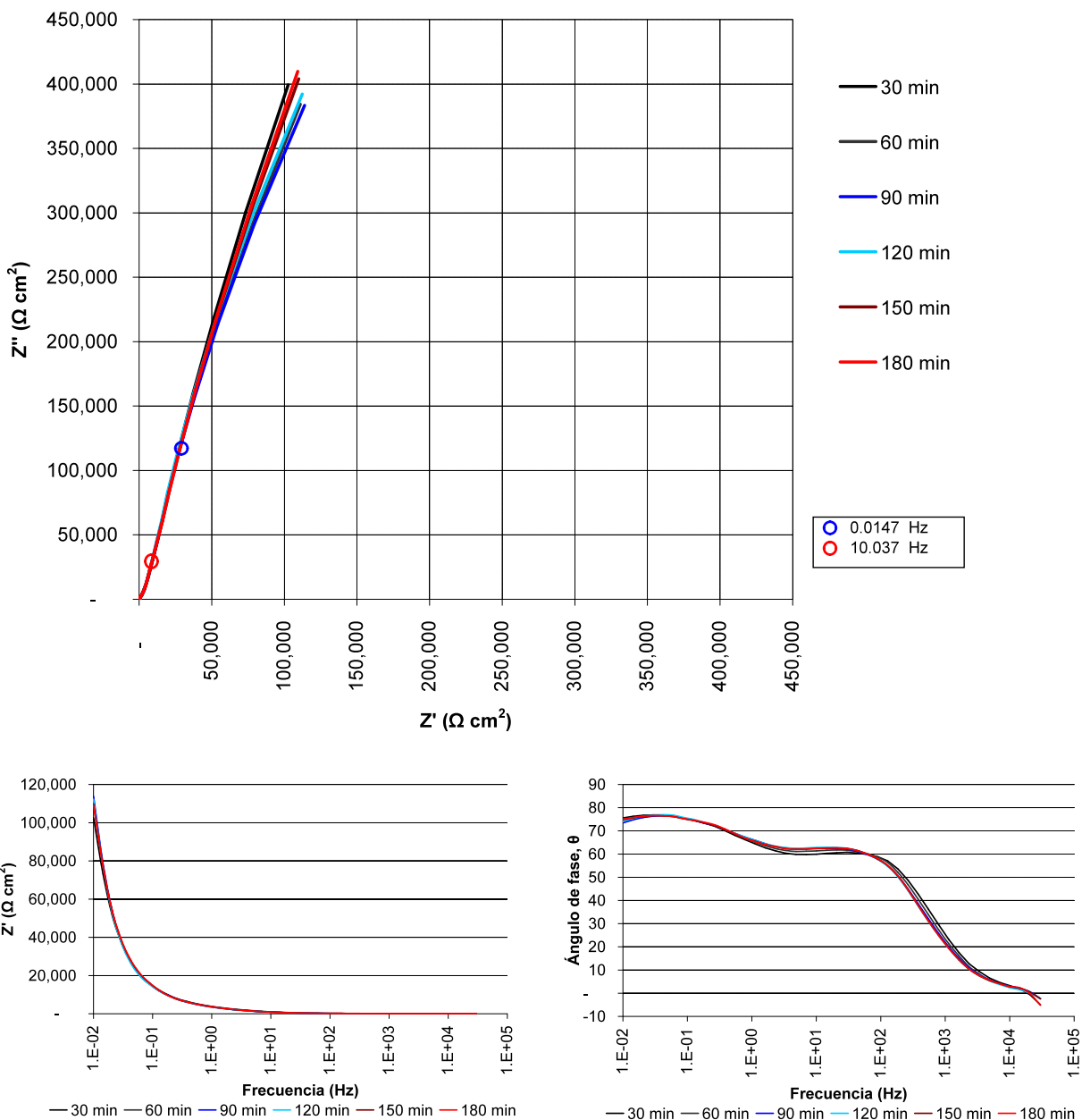


Figura 28 Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L pasivado con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz

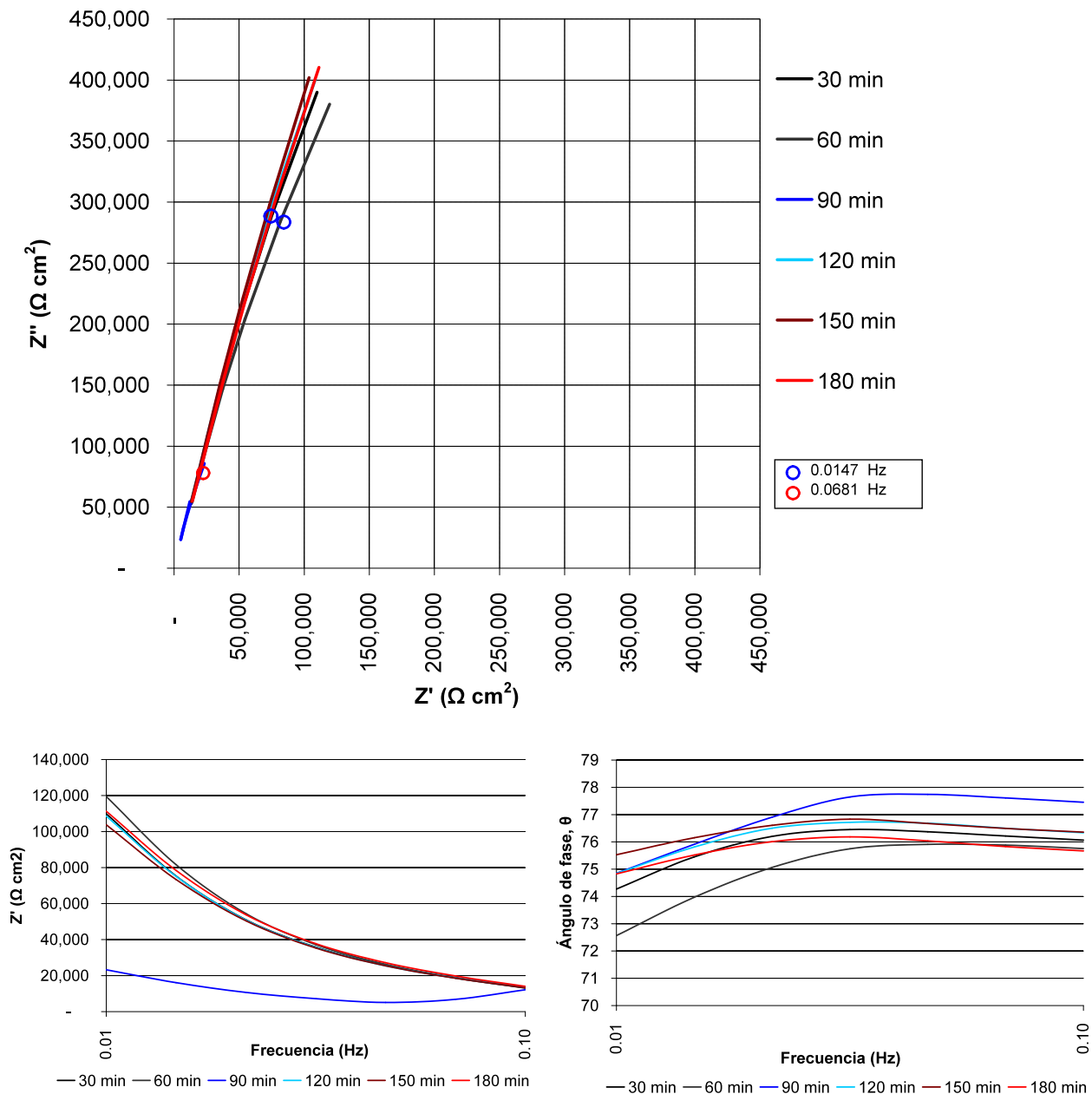


Figura 29 Diagrama de Nyquist y Bode para el acero 316L pasivado con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz



4.6.3 EIE Ti-6Al-4V

La aleación de Ti-6Al-4V en el diagrama de Nyquits se observa nuevamente un comportamiento capacitivo al igual que en los 316L, sin embargo se han incrementado los valores de Z'' dos veces para el 316L pasivado y 5 veces para el 316 L sin pasivar, esto implica una mayor resistencia al flujo de electrones por lo que la velocidad de corrosión va a ser menor.

Bode en EIE (Z' en el eje de las ordenas) muestra que al disminuir la frecuencia aumentan los valores de impedancia. En cambio Bode en el ángulo de fase se observa un cambio de pendiente en frecuencias intermedias.

A bajas frecuencias nuevamente se observa un comportamiento capacitivo y que en función del tiempo aumenta la impedancia y el ángulo de fase

Con los valores obtenidos en los diagramas de Nyquits y Bode se puede establecerse que la aleación de Ti-6Al-4V presenta una película pasiva cuando se expone a la saliva artificial, por lo que sería una buena aleación para ser utilizada, desde un punto de vista electroquímico, como prótesis dental y tiene un mejor rendimiento que el acero inoxidable 316L con y sin tratamiento de pasivación.

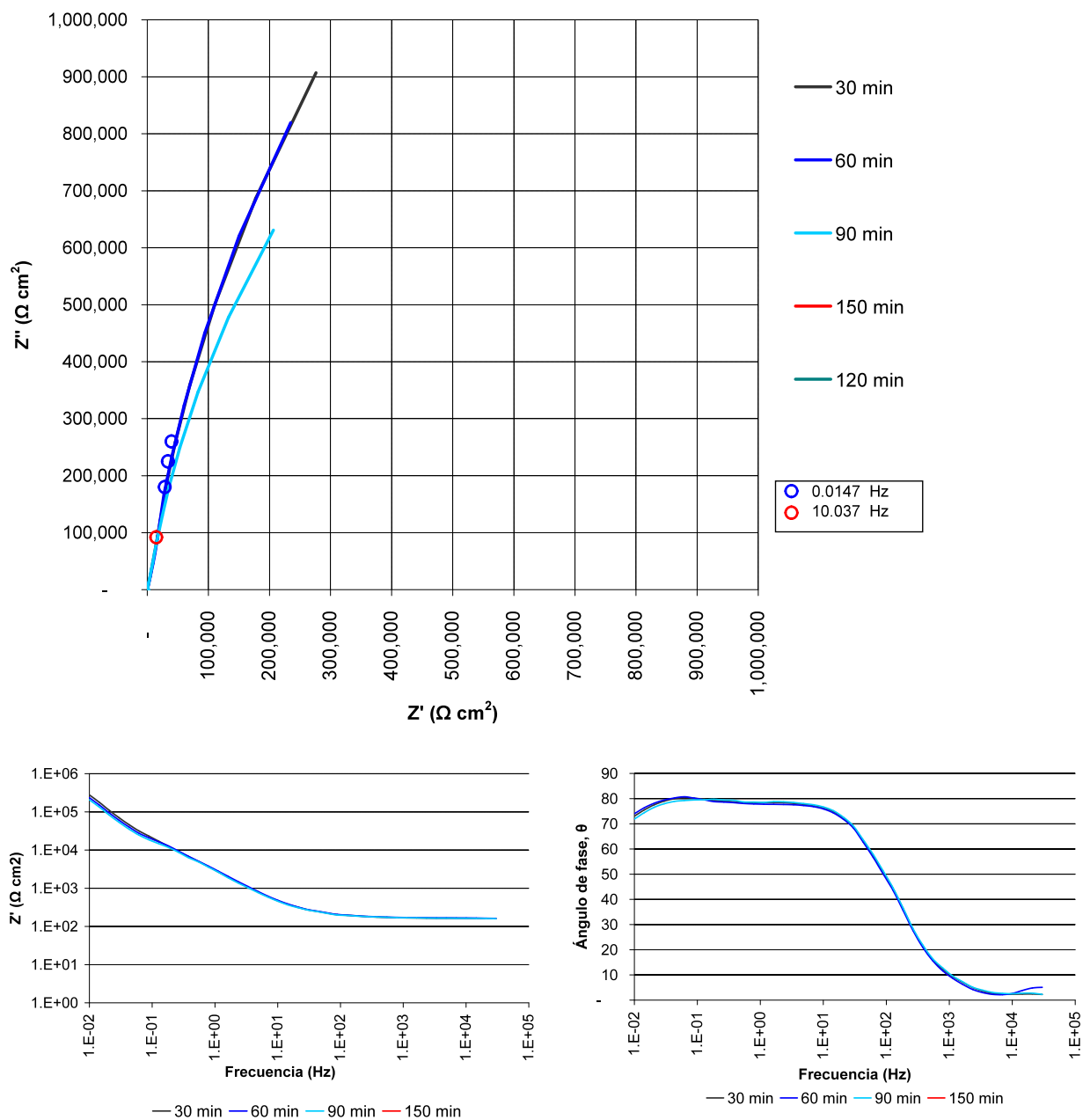


Figura 30 Diagrama de Nyquist y Bode para el Ti-6Al-4V con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz

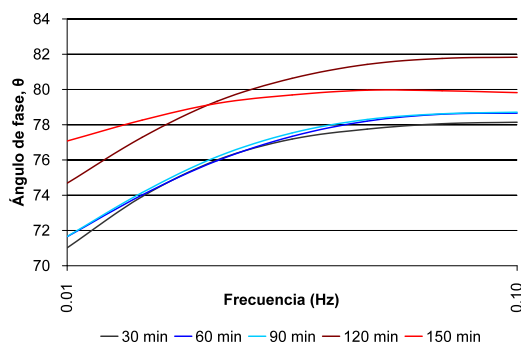
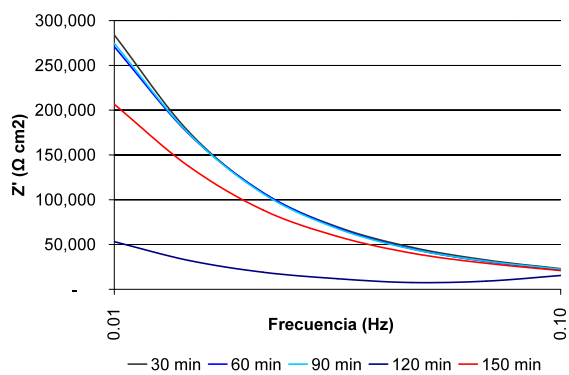
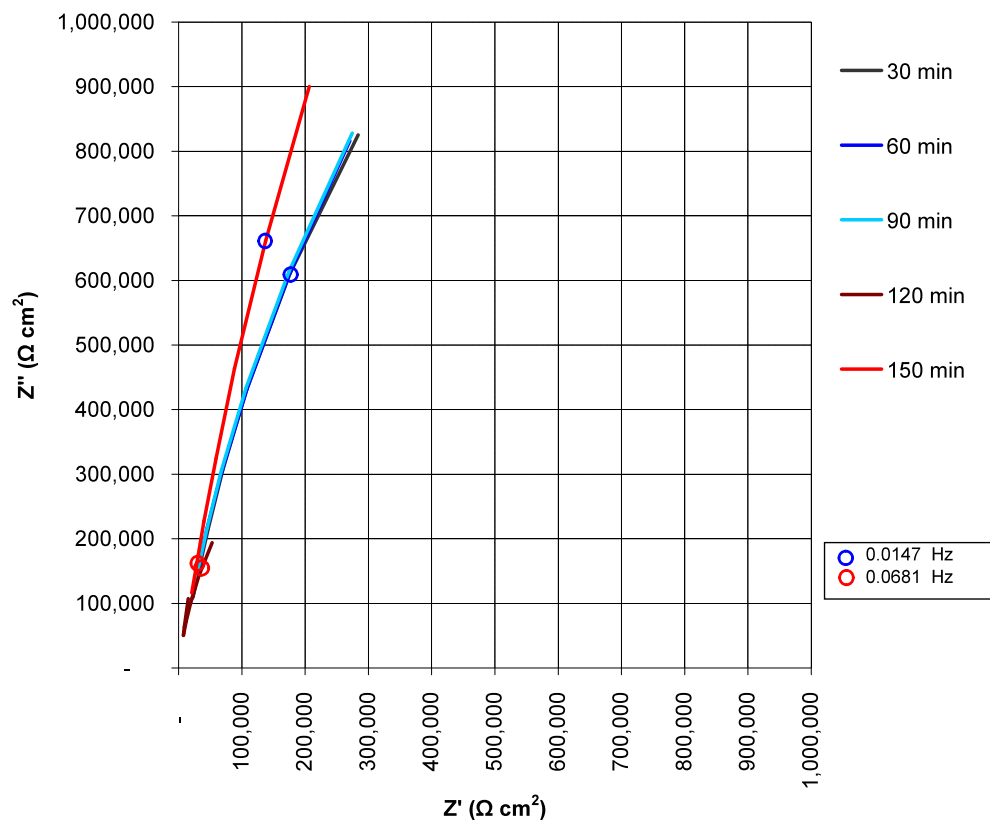


Figura 31 Diagrama de Nyquist y Bode con altas frecuencias para el Ti-6Al-4V con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz



4.6.4 EIE Co-Cr-Mo

El diagrama de Nyquist de la aleación de Co-Cr-Mo tiene valores intermedios entre el 316L sin pasivar y el 316L pasivado. No se observa la formación de una película pasiva sobre el sustrato desnudo.

El 316L sin pasivar podría ser mejor que aleación que el Co-Cr-Mo, ya que el comportamiento del Co-Cr-Mo no es tan capacitivo, más bien es un comportamiento resistivo-capacitivo el cual se puede ver gráficamente como la formación de un semicírculo en Nyquist, por lo que esta aleación presentará una velocidad de corrosión mayor.

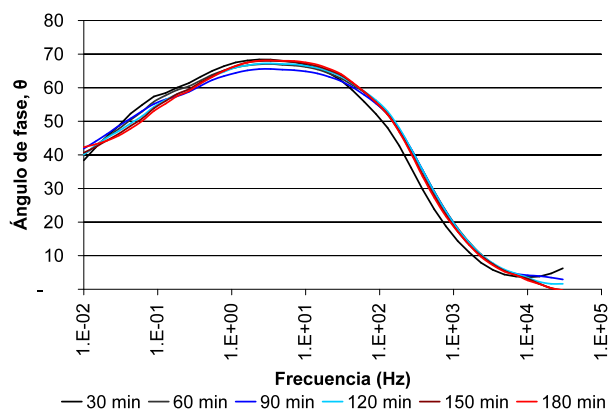
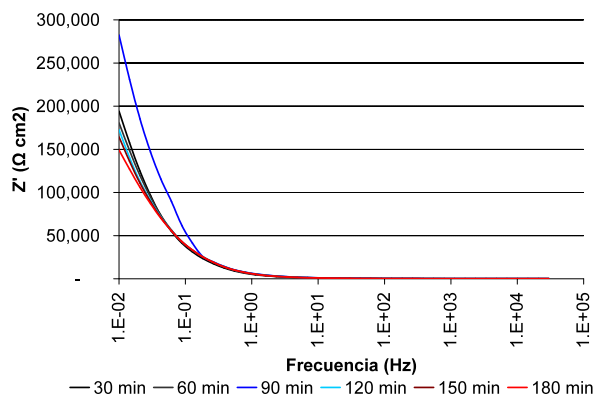
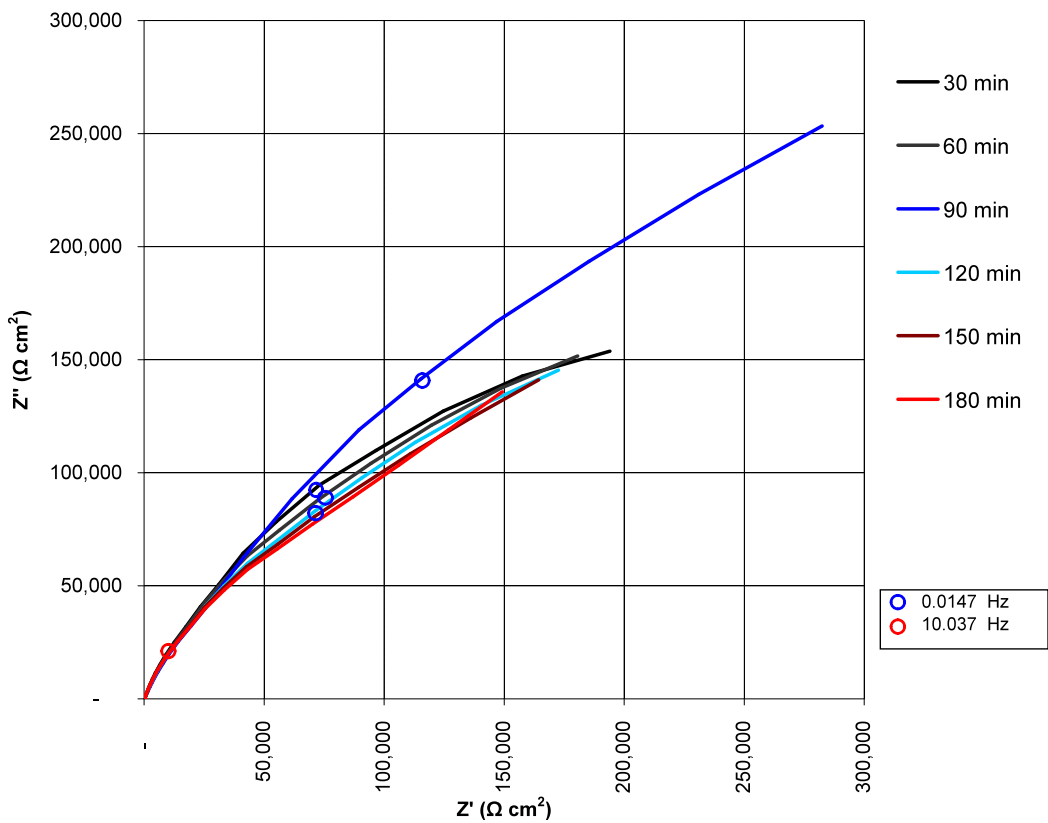


Figura 32 Diagrama de Nyquist y Bode para el Cr-Co-Mo con un barrido de frecuencias de 10 mHz a 10 kHz

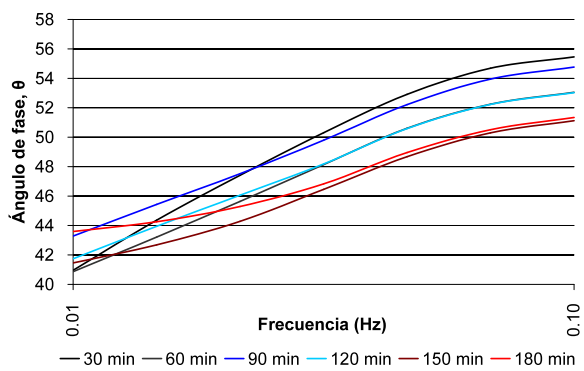
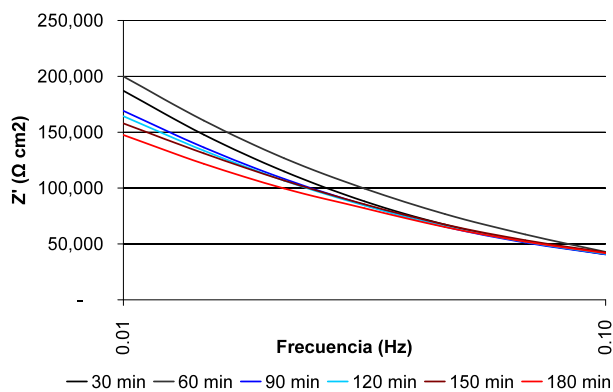
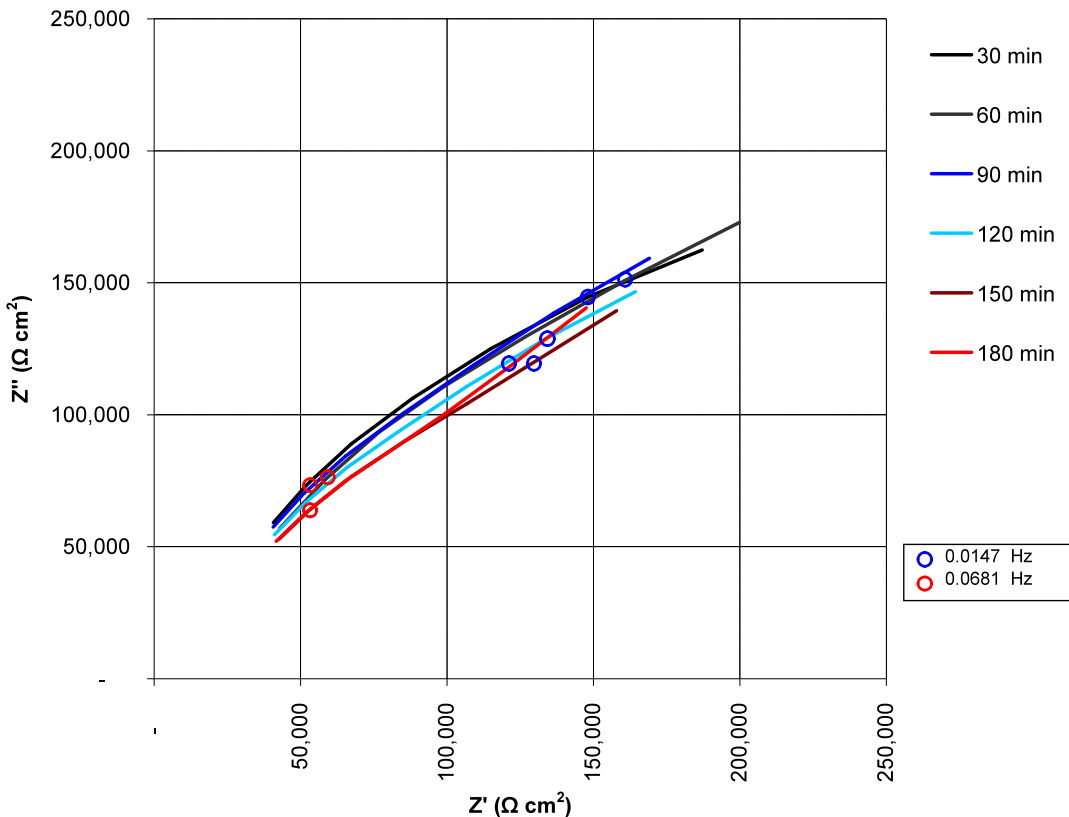


Figura 33 Diagrama de Nyquist y Bode para el Cr-Co-Mo con un barrido a bajas frecuencias de 10 mHz a 100 mHz



4.7 Extrapolación de Tafel

El descubrimiento de este método lo hizo Julius Tafel en 1904 para estudiar el comportamiento del sobre-potencial para la reacción de desprendimiento de H₂ en función de la densidad de corriente. Este método permite determinar la densidad de corriente de intercambio³³ en base a la curva de polarización experimental.

Basándonos en las curvas de polarización antes mostradas, calculamos las constantes de Tafel, con ellas calculamos la densidad de corriente de intercambio y con la segunda ley de Faraday, esta corriente se puede transformar en pérdida de peso.

En el cuadro 6 se muestran las velocidades de corrosión obtenidas para probetas de acero inoxidable con y sin tratamiento de pasivación así como para el Ti-6Al-4V, para la cual se utilizó la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}/cm^2). La velocidad de corrosión fue calculada mediante el sistema de conversiones siguiente, derivado de la segunda ley de Faraday (en el ejemplo con los datos del acero):

$$V_{corr} = i_{corr} \left[\frac{A}{cm^2} \right] \left[\frac{1cm^3}{7.86g} \right] \left[55.85 \frac{g}{mol} \right] \left[\frac{1mol}{2eq} \right] \left[\frac{1eq}{96,500 A \cdot s} \right] \left[\frac{0.397 p\lg}{1cm} \right] \left[\frac{1,000mp}{1p\lg} \right] \left[\frac{3600s}{1h} \right] \left[\frac{24h}{1dia} \right] \left[\frac{365dias}{1año} \right]$$

El siguiente cuadro resume las densidades de corriente y velocidades de corrosión calculadas para nuestros sistemas:

Cuadro 6. Velocidades de corrosión por extrapolación de Tafel y segunda ley de Faraday

Aleación	Electrolito	Densidad de corriente i_{corr}/cm^2	V_{corr} mpy	V_{corr} mm / año
316L sin pasivar	Saliva artificial	1.311×10^{-6}	0.6043	0.0153
316L pasivado		0.003×10^{-6}	0.0163	0.0004
Ti-6Al-4V		0.708×10^{-6}	0.3251	0.0083



El siguiente cuadro muestra el criterio para clasificar la corrosión de un metal dependiendo la velocidad de corrosión³⁴:

Cuadro 7. Criterio sobre la velocidad de corrosión

Resistencia Relativa a la Corrosión	V_{corr} mpy	V_{corr} mm / año
Sobresaliente	< 0.79	< 0.02
Muy buena	0.79 - 3.94	0.02 - 0.1
Buena	3.94 - 19.69	0.1 - 0.5
Regular	19.69 - 39.37	0.5 - 1
Mala	39.37 - 196.85	1 - 5
Inaceptable	> 196.85	> 5

En el caso del acero inoxidable sin pasivar la velocidad de corrosión es de 0.603 mpy, lo cual muestra una sobresaliente velocidad de corrosión, mientras que acero con tratamiento de pasivación podría utilizarse sin problema alguno, ya que V_{corr} es de 0.0005 mpy. Este comportamiento es resultado de la formación de una película de óxido³⁵, que puede ser porosa (ver figura 20) permitiendo el contacto del medio corrosivo con el sustrato metálico, o bien el espesor de la película es muy pequeño (figura 21), provocando que la velocidad de corrosión disminuya. En cuanto al Ti-6Al-4V, la V_{corr} es de 0.487 mpy, lo cual es una velocidad de corrosión sobresaliente. La velocidad de corrosión del Ti-6Al-4V resultó más rápida que la del acero inoxidable pasivado, sin embargo, esta velocidad de corrosión es aceptable.

Para poner en contexto estos resultados, otros trabajos de investigación reportan:

- Acero AISE SAE 1020 y como electrolito un sistema CO₂-Salmuera-Arena: 0.1930 mm/año (7.6 mpy)³⁶
- Ti-6Al-4V en solución isotónica³⁷: 0.0024 mm/año (0.09 mpy).
- Acero Inoxidable 316L en solución isotónica³⁷: 0.0083 mm/año (0.33 mpy).

4.8 Micrografías

4.8.1 Análisis metalográfico del 316L sin pasivar

En la figura 34 se muestran sales formadas en el sustrato del acero inoxidable 316L sin pasivar en presencia de la saliva artificial. Como se puede observar, el tamaño de las partículas de cristales amorfos es de 40 μm y en otra zona de la probeta hay varias partículas con tamaños de 20 μm , las cuales se encuentran en una zona preferencial que puede en algún momento inducir a la corrosión localizada.

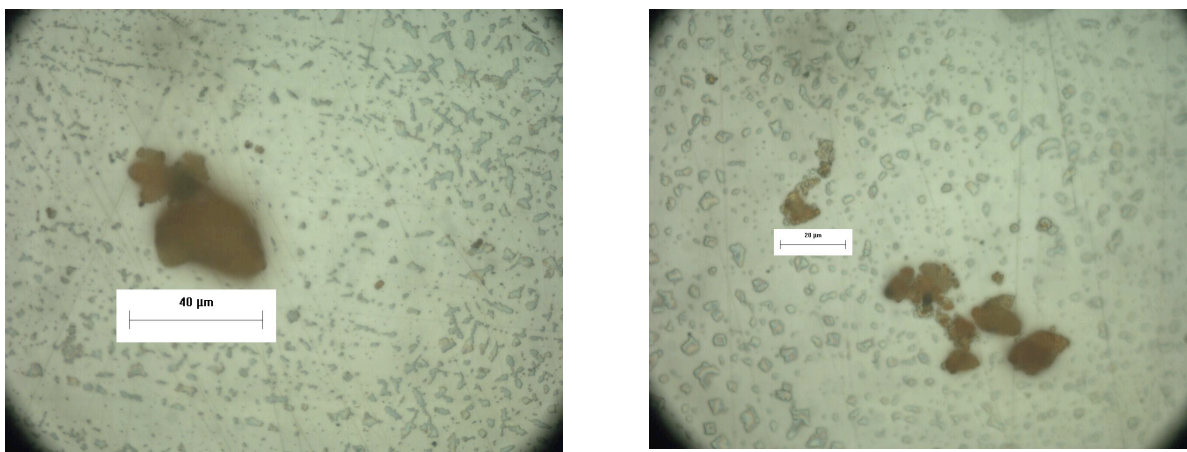


Figura 34 Micrografía a 100x del 316L sin tratamiento de pasivación después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Marca de 40 μm y 20 μm

4.8.2 Análisis metalográfico del 316L pasivado

En el caso del acero 316L pasivado (figura 35), en relación con el 316L sin pasivar, hay una menor cantidad de cristales en el sustrato metálico y el tamaño de partículas es menor, del orden de entre 5 μm y 10 μm . Comparando estas micrografías con las del acero sin pasivar, se muestra que estos cristales fueron formados por la reacción del medio corrosivo con el sustrato metálico ya que éstos tienen un color marrón, lo que indica que hubo una reacción con el Fe, y el tamaño de partícula es indicativo de que hay mayor área de contacto en el material sin pasivar que en el pasivado.

En relación con la corrosión, en el pasivado no hay indicios aún de picaduras, en cambio en el acero sin tratamiento se muestran indicios de éstas.

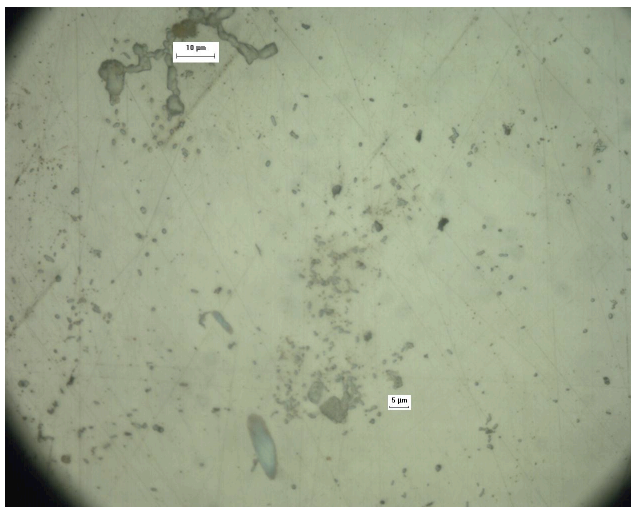


Figura 35 Micrografía a 100x del 316L con tratamiento de pasivación después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Referencias de 5 y 10 μm .

4.8.3 Análisis metalográfico del Ti-6Al-4V

En el caso de Ti-6Al-4V, las micrografías presentan dos tipos de cristales: primeramente los cristales con dimensiones entre 10 μm y 90 μm que se formaron en el seno del electrolito; y segundo los cristales amorfos de color oscuro que se formaron en la superficie del material con tamaños de alrededor de 10 μm . El primer tipo de cristales es más abundante debido a que la película pasiva no permite la interacción del medio corrosivo con el sustrato metálico. Las velocidades de corrosión que se generan en este sistema son muy pequeñas y no hay inicios de corrosión en este material.

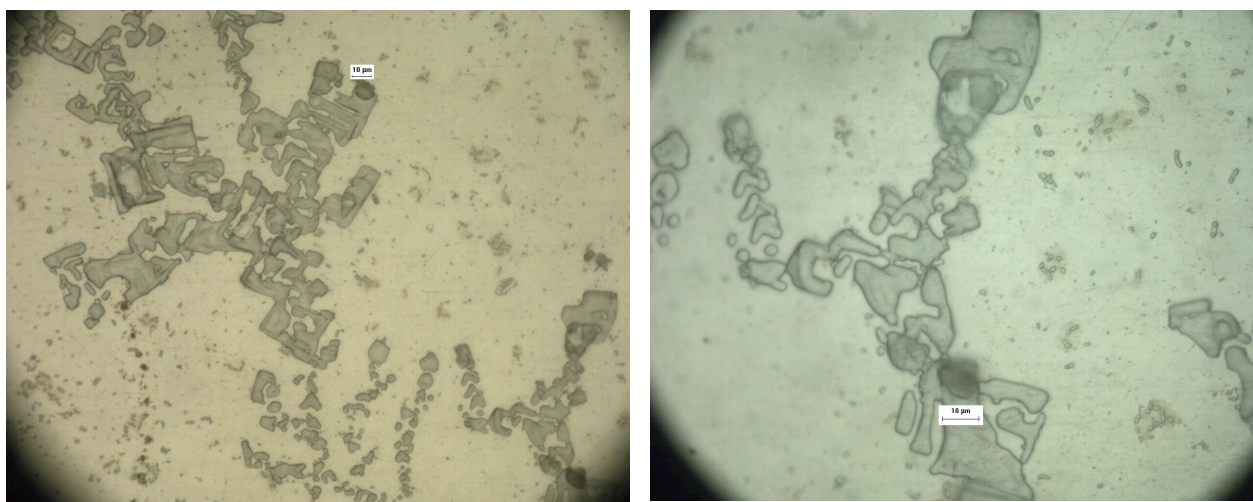


Figura 36 Micrografía a 50x y 100x respectivamente del Ti-6Al-4V después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Referencias de 10 μm .

4.8.4 Análisis metalográfico del Co-Cr-Mo

En el caso del Co-Cr-Mo, al igual que en el Ti-6Al-4V, los cristales que se observan son de dos tipos: el primer tipo son formados en el seno de la solución, y el otro tipo son cristales formados por la reacción del sustrato metálico con el medio corrosivo, los cuales tienen tamaños de hasta 40 μm . También se observan en toda el área puntos que podrían ser inicios de la corrosión localizada, lo que indica que no hubo una formación de una película pasiva resistente, o si la hay, ésta es muy heterogénea provocando el fenómeno localizado.

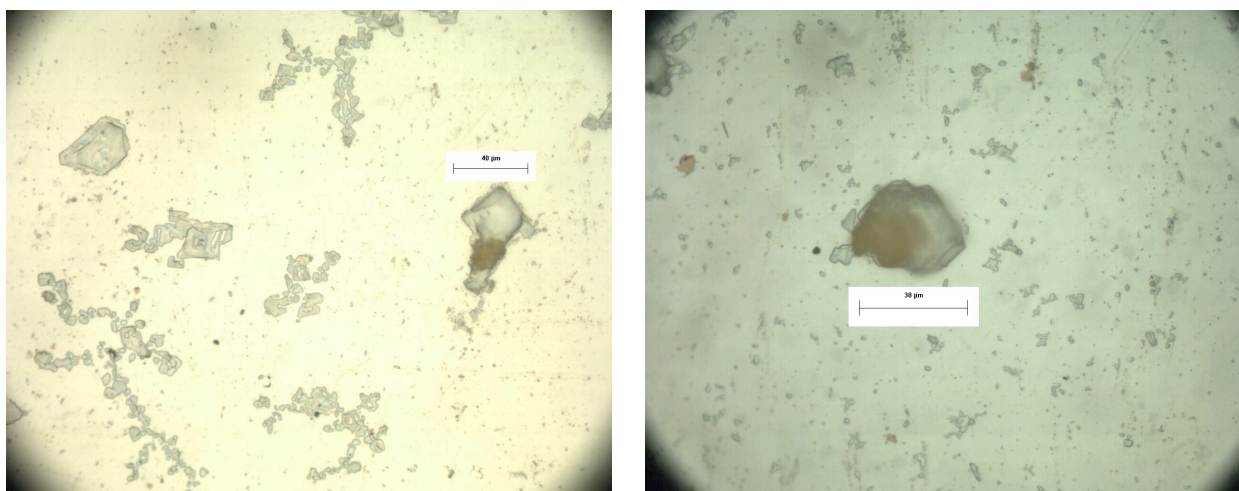


Figura 37 Micrografía a 50x y 100 x respectivamente del Cr-Co-Mo después de estar en contacto 24 horas con saliva artificial. Referencias de 40 μm y 30 μm respectivamente.



Capítulo 5 – Conclusiones y Recomendaciones



En la presente tesis para obtener el grado de ingeniero mecánico se han utilizado diagramas termodinámicos (Diagramas de Pourbaix) para predecir los problemas que se suscitan en aleaciones comerciales utilizadas en prótesis dentales, así mismo se realizaron diferentes técnicas electroquímicas in situ para determinar que influencia tiene la saliva artificial sobre esas aleaciones. Del conjunto de resultados obtenidos, pueden extraerse las siguientes conclusiones en base al objetivo general y los objetivos particulares:

- i) Los diagramas de Pourbaix predicen, desde un punto de vista termodinámico, que el acero inoxidable 316L y el Ti-6Al-4V sí se pueden usar como prótesis dentales, sin embargo, el Co-Cr-Mo tendrá problemas de corrosión localizada.
- ii) Las pruebas de Potencial a Circuito Abierto concluyen que las 4 aleaciones en estudio (316L, 316L con tratamiento de pasivación, Ti-6Al-4V y Co-Cr-Mo) no tienen cambios drásticos de potencial en función del tiempo, ratificando la estabilidad de las aleaciones en el electrolito de trabajo, lo cual es indicativo que presentarán velocidades de corrosión bajas.
- iii) Las curvas de polarización anódicas cíclicas de Ti-6Al-4V indican que esta aleación es muy apropiada para ser usada en prótesis, ya que presenta la película pasiva más robusta y estable.
- iv) Mediante EIE se puede establecer la estabilidad de la película pasiva, ya que estas presenta un comportamiento capacitivo, mediante el cual la aleación de titanio presenta una mayor estabilidad seguida del acero 316L.
- v) Los diagramas de Bode obtenidos por EIE, puede observarse la transición de mecanismos que ocurren en la interfase biomaterial- saliva artificial, y que interpretan los procesos de transferencia e carga o masa que ocurren en estos sistemas.
- vi) La velocidad de corrosión calculada a partir de la extrapolación de Tafel de los sistemas en estudio, muestran que el acero 316L pasivado resulta ser el más idóneo para ser usado en las prótesis dentales, ya que presenta la V_{corr} más baja seguido por la aleación de titanio, además mediante EIE se corrobora la estabilidad de estas aleaciones.



-
- vii) En el análisis de las micrografías se comprobó el pobre desempeño de la aleación Co-Cr-Mo ya que en ella se observan indicios de ataques localizados. El acero 316L y la aleación de Ti-6Al-4V no presentan indicios de este tipo de corrosión.
 - viii) El tratamiento artificial de pasivación del 316L obtuvo buenos resultados, sin embargo, sería mejor si el 316L se expusiera más tiempo a la solución de ácido nítrico para tener una película pasiva más homogénea y de mayor espesor.

La presente tesis caracteriza la corrosión de tres aleaciones comerciales para uso odontológico, se explicaron los mecanismos de protección a la corrosión y de corrosión y se obtuvieron parámetros que permiten tomar decisiones sobre el uso de estas aleaciones.

Para trabajos de investigación futuros, tomando como base éste, se podría establecer el efecto de diferentes formas de pasivar estos materiales, se podría establecer las reacciones que se llevan a cabo entre el medio corrosivo y el sustrato metálico, ver el efecto de algunos tratamientos termoquímicos y el comportamiento de estos medios corrosivos, además de poder desarrollar una simulación mediante elemento finito sobre los daños generados por corrosión.



Apéndice A - Técnicas electroquímicas



A.1 Técnica de Espectroscopía de Impedancia

EIE es un método electroquímico en el que una señal de corriente directa es usada. La señal se aplica a un electrodo y se mide la respuesta. Usualmente, una señal de voltaje pequeño se aplica y la corriente resultante se mide. El equipo procesa las mediciones de voltaje y corriente en el tiempo para calcular la impedancia a diferentes frecuencias, el espectro de impedancias. Es un método relativamente nuevo y poderoso para caracterizar varias propiedades eléctricas de los materiales y la interfaz con electrodos conductores. Puede ser usada para investigar la dinámica de interfaz entre materiales sólidos o líquidos como por ejemplo: iónicos, semiconductores, electrónicos-iónicos y dieléctricos. El método de esta técnica, es medir la impedancia directamente en el dominio de la frecuencia y medir la amplitud y el desfase, o las partes reales e imaginarias resultando así la corriente en la frecuencia. Generalmente esto se hace en un rango entre 1 mHz a 1 MHz³⁸.

EIE correlaciona muchas variables complejas: desde transporte de masa, tasas de reacciones químicas, corrosión, y propiedades dieléctricas, defectos, microestructura y composición. EIE puede predecir aspectos importantes en el rendimiento de sensores químicos y celdas de combustible, además ha sido útil para estudiar los comportamientos

Varios procesos microscópicos fundamentales tienen lugar en la celda cuando ésta es estimulada eléctricamente, y en concreto, llevan a una respuesta eléctrica. Éstas incluyen transporte de electrones en el material conductor, transporte de electrolitos en el electrolito desde o hacia las especies atómicas que se están reduciendo u oxidando y el flujo de iones en el electrolito. La corriente eléctrica depende de la resistencia óhmica del electrodo y del electrolito y en las reacciones electrodo-electrolitos.

En un sistema a una frecuencia dada, la impedancia se define por dos términos que relacionan la corriente de salida y el voltaje de entrada. Esto es la amplitud de la corriente alterna dividida entre la amplitud del voltaje alterno y el ángulo de fase (tiempo entre el pico de corriente y el pico de voltaje). La colección de estos parámetros a diferentes frecuencias es un espectro de impedancias.

Con esta técnica se puede separar la resistencia del sistema (R_p), la capacitancia (C_{dl}) y la resistencia de la solución (R_s). En este circuito, la capacitancia está en



paralelo con la resistencia del sistema, y estos están en serie con la resistencia del sistema. En altas frecuencias se puede medir la resistencia de la solución, como se muestra en la siguiente figura³⁹.

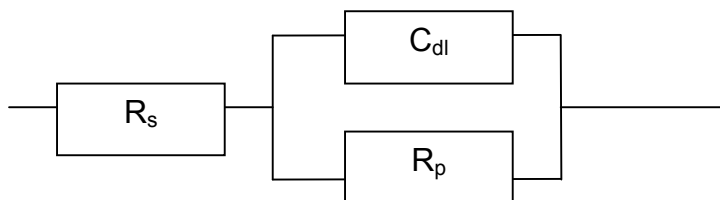


Figura 38 Circuito equivalente para un sistema corrosible simple con una solución resistiva

EIE es muy útil para pruebas de corrosión. A bajas frecuencias el límite de la impedancia se obtiene, y esto se usa en vez de resistencia a la polarización que es un método de corriente directa. Las ventajas sobre los métodos de corriente directa es la habilidad de corregir la resistencia a la polarización en valores altos de la resistencia de la solución

Tener todo el espectro da confianza en el valor de bajas frecuencias y límite de la impedancia, además de que relaciona variables complejas: desde transporte de masa, tasas de reacciones químicas, corrosión, y propiedades dieléctricas, defectos, microestructura y composición.

Para analizar EIE se construyen los diagramas de Nyquist (gráfica en el plano complejo), esta es una gráfica que en el eje y está la parte imaginaria de la impedancia Z'' , contra el eje x donde está la parte real de la impedancia Z' .

Considerando la respuesta de un circuito resistor condensador como la figura 39, cada punto en la gráfica corresponde a una impedancia y una frecuencia. Para el circuito de figura 38, le corresponde la gráfica de la figura 39, donde los puntos trazan un semicírculo con un centro en $Z'=R_s + R_p/2$, $Z''=0$ y con un diámetro R_p .

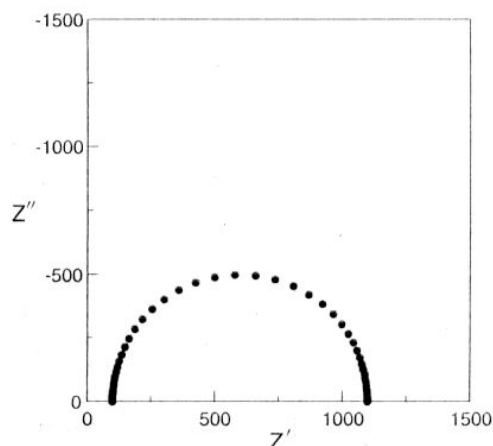


Figura 39 Diagrama de Nyquist para el circuito de la figura 38 para $R_s=100 \Omega$, $R_p=1,000 \Omega$ y $Cdl=0.0001 F$

Además de la gráfica de Nyquist, se construye la gráfica de Bode, en la cual se grafican los parámetros de la impedancia contra la frecuencia pueden ser de diferentes formas. Lo más común es graficar la frecuencia contra $\log |Z|$ y la frecuencia contra el ángulo de fase. La ventaja de esta gráfica es la estimación es la estimación de los valores de la capacitancia.

A.2 Resistencia a la polarización

Es una de las técnicas más utilizada en los últimos 50 años. Esta técnica deriva una ecuación relacionando la pendiente de esta región con la velocidad de corrosión y las pendientes de Tafel⁴⁰.

La ecuación de Stern y Geary establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la resistencia a la polarización⁴¹. La ecuación de Stern y Geary es:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Los materiales susceptibles a ser evaluados mediante polarización lineal deben estar inmersos en electrolitos conductores, es decir, que la resistividad de las soluciones no sea alta y deben encontrarse libres de películas resistivas, ya que esta técnica no globaliza todas las contribuciones. Por esto, no se recomienda esta técnica con sistemas altamente resistivos.



La ecuación de Butler-Volmer relaciona la diferencia entre dos exponenciales, en la intermediación del potencial de corrosión se puede asumir que el comportamiento es lineal. R_p se define como:

$$R_p = \left(\frac{\partial E}{\partial I} \right)_{I \rightarrow 0}$$

o bien

$$1/R_p = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_{E_{corr}}$$

Para realizar un estudio experimental de resistencia a la polarización, lo más recomendable es seguir la norma ASTM F 59-91. De acuerdo con esta norma, los pasos a seguir son:

1. Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia de 2 a 3 mm a la superficie del electrodo.
2. Registrar el potencial de corrosión 5 minutos después.
3. Aplicar un potencial 30 mV más negativo que el potencial registrado.
4. Un minuto después de que se aplique el potencial, se inicia un segundo barrido en dirección anódica 10 mV/min, registrando el potencial y corriente continuamente.
5. Graficar la curva de polarización
6. Determinar gráficamente la resistencia a la polarización, R_p , como la tangente a la curva en el eje de las abscisas.

Ventajas de R_p

- Se trata de una técnica no destructiva, pues emplea bajas perturbaciones
- Proporciona velocidad de corrosión instantánea

Desventajas de R_p

- Es necesario que el potencial sea estable
- Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que la hace muy poco recomendable
- Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuada.



A.3 Polarización cíclica

Para estudiar la corrosión localizada, se utiliza el método de polarización cíclica. Primero se hace un barrido de potencial anódico empezando en el potencial de corrosión. Posteriormente se hace un barrido catódico. El barrido catódico se hace hasta que la curva catódica cruce la curva anódica o hasta que la corriente tienda a cero⁴².

Al aplicar el barrido se pueden tener 3 casos dependiendo de dónde cruza la curva catódica a la anódica:

1. La curva catódica cruza la curva anódica en la zona pasiva y por lo tanto la picadura iniciada se detiene por la pasivación, o sea, se reconstruye la capa pasiva.
2. La picadura se detiene en un valor cercano a E_{corr} . En este caso el material es muy susceptible a corrosión localizada.
3. La curva regresa por el mismo camino. El material no tiene una tendencia a la corrosión localizada.

A.4 Ruido electroquímico

En electroquímica, el ruido electroquímico se trata de oscilaciones en el potencial y en la corriente electroquímicas. La medición del ruido electroquímico es simple, para medir el ruido en el potencial se hace a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia. La medición del ruido en corriente se hace midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos⁴³.

Si la medición del ruido en corriente y ruido en potencial se hace simultánea, se puede hacer una analogía con la ley de Ohm. Esta resistencia es equivalente a la resistencia de polarización y en ella se incluyen oscilaciones debidas a la transferencia de carga.

La mayor información se obtiene en oscilaciones menores a 10 Hz.



A.5 Extrapolación de Tafel

Las ecuaciones de Tafel describen los límites anódicos y catódicos de la ecuación de Bultler-Volmer⁴⁴. La ecuación de Butler-Volmer se aplica a las reacciones electrónicas en las cuales la velocidad de corrosión está controlada por el proceso de transferencia de carga entre el electrodo y el electrolito. La ecuación de Butler-Volmer es:

$$j = j_0 \cdot e^{\frac{n_a}{\beta_a}} - j_0 \cdot e^{\frac{n_c}{\beta_c}}$$

En esta ecuación, β_a es el coeficiente de Tafel anódico y β_c es el coeficiente de Tafel catódico. Éstos se definen:

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha \cdot nF}$$
$$\beta_c = \frac{RT}{(1 - \alpha) \cdot nF}$$

Los valores de los coeficientes de Tafel dependen de las reacciones que se suscitan en los electrodos. La ecuación de Butler-Volmer describe la cinética de las trasferencias de cargas a partir de tres magnitudes fácilmente medibles: j_0 , β_a y β_c .

Para obtener los valore j_0 , β_a y β_c es recomendable una representación gráfica en la que la densidad de corriente este en escala logarítmica, ya que hay una fuerte relación entre $\log(j)$ y el sobrepotencial.



BIBLIOGRAFÍA



-
- ¹ Hanawa, T. Characterization of the surface oxide film of a Co-Cr-Mo alloy after being located in the quasi-biological environments using XPS. *Applied Surface Science* 183 (2001) 68-75. [en línea] [fecha de consulta: 9 de octubre 2009]. Disponible en www.elsevier.com
- ² Geetha, M. Ti based biomaterial, the ultimate choice for orthopedic implants – A review. *Progress in Materials Science* (2009). [en línea] [fecha de consulta: 21 de septiembre 2009]. Disponible en www.elsevier.com
- ³ Anusavice, K.J., Phillips. La ciencia de los Materiales Dentales. Elsevier Imprint. 2004. pp. 5
- ⁴ Anusavice, K.J., Phillips. La ciencia de los Materiales Dentales. Elsevier Imprint. 2004. pp. 16
- ⁵ Hanawa T., Metal Ion Release from Metal Implants. *Materials Science & Engineering*, C24 (2004) 745-753. [en línea] [fecha de consulta: 6 de noviembre 2009]. Disponible en www.elsevier.com
- ⁶ Geetha, M. Ti based biomaterial, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science* (2009). [en línea] [fecha de consulta: 21 de septiembre 2009]. Disponible en www.elsevier.com
- ⁷ Kurtz S, Ong K, Lau E, Mowat F, Halper M.J. *Bone Joint Surg Am* 2007; 89;780-5
- ⁸ Liu, Chengolong. Effects of Ti/TiN multilayer on corrosion resistance of nickel-titanium orthodontic brackets in artificial saliva. *Corrosion Science* 49 (2007) 3783-3796 [en línea] [fecha de consulta: 20 marzo 2010] Disponible en www.elsevier.com
- ⁹ Duffo, Gustavo S. Corrosion behavior of a dental alloy in some beverages and drinks. *Materials chemistry and Physics* 115 (2009) 235-238. [en línea] [fecha de consulta: 15 de noviembre 2009]. Disponible en www.elsevier.com
- ¹⁰ Nordström, E.G. *Biocompatibility, Biostability and Functional Structural Relationships of Biomaterials*.
- ¹¹ Park JB, Bronzino JD, editors. *Biomaterials: principles and applications*. USA, CRC Press, 2003



-
- ¹² Nordström, E.G. Biocompatibility, Biostability and Functional Structural Relationships of Biomaterials
- ¹³ H.J. Breme, J.A. Helsen. Selection of Materials.
- ¹⁴ Sumner DR, Turner TM, Igloria R. J Biomech 1998;31;909-17
- ¹⁵ Mendoza Flores, Juan. *Espectroscopia de impedancia Electroquímica en Corrosión*. En: Genescà, Juan. Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.53-92. ISBN: UNAM 970-320540-2.
- ¹⁶ Milošev, I. XPS and EIS of the passive film form on orthopedic Ti-6Al-7Nb alloy in Hank's physiological solution. *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3547-3558. [en línea] [fecha de consulta: 2 marzo 2010] Disponible en www.elsevier.com
- ¹⁷ Liu, Chengolong. Effects of Ti/TiN multilayer on corrosion resistance of nickel-titanium orthodontic brackets in artificial saliva. *Corrosion Science* 49 (2007) 3783-3796 [en línea] [fecha de consulta: 20 marzo 2010] Disponible en www.elsevier.com
- ¹⁸ Zhang, B.B. Effect of Ago n the corrosion behavior of Ti-Ag alloys in artificial saliva Solutions. *Dental Materials* 25 (2009) 672-677. [en línea] [fecha de consulta: 25 marzo 2010] Disponible en www.intl.elsevierhealth.com/journals/dema
- ¹⁹ Kumar, Satendra. Corrosion behavior of Ti-15Mo alloy for dental implant applications. *Journal of Dentistry* 36 (2008) 500-507. [en línea] [fecha de consulta: 25 marzo 2010] Disponible en www.intl.elsevierhealth.com/journals/jden
- ²⁰ Kumar, Satendra. Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applicatons. *Journal of Dentistry* 36 (2008) 500-507. [en línea] [fecha de consulta: 25 marzo 2010] Disponible en www.intl.elsevierhealth.com/journals/jden
- ²¹ Hanawa, Takao. In vivo Metallica biomaterials and surface modification. *Materials Science and Engineering A267 (1999)260-266*. [en línea] [fecha de consulta: 25 marzo 2010] Disponible en www.elsevier.com
- ²² Ibris Neluta. EIS study of Fe and its alloys in biological media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Marzo 2002. [fecha de consulta: 6 de agosto 2009]. Disponible en www.elsevier.com/locate/jelechem
- ²³ Geetha M et al., *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopedic implants – A review*. *Progress in Material Science* [en línea]. 2009 [fecha consulta 9 febrero 2009]. Disponible en elsevier.com



-
- ²⁴ Balasubramaniam R. Effect of surface treatment on electrochemical behaviour of CP Ti, Ti-6Al-4V and Ti-13Nb-13Ar alloys in simulated human body fluid. *Corrosion Science*. Agosto 2005. [fecha de consulta 8 de octubre 2009]. Disponible en www.elsevier.com/locate/corsci
- ²⁵ Baena González, María Isabel. Estudio de la Actividad Bactericida de Aceros Inoxidables Aleados con Cobre. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 2005
- ²⁶ Duffó, Gustavo. Corrosion behaviour of a dental alloy in some beverages and drinks. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 235-238. [fecha de consulta 16 de abril 2010]. Disponible en www.elsevier.com/locate/matchemphys
- ²⁷ Rafah R. Al-Hity, Heinrich F. Kappert, Stephane Viennot, Francis Dalard, Brigitte Grosogeat. Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dental Materials*, 2007, 679-687
- ²⁸ Concepto anti-rouging para el agua o vapor para uso farmacéutico en http://www.caperva.com/index.php?case=articulos&article_id=anti-rouging.htm. Consultado el 22 de abril 2011.
- ²⁹ J. S. Noha, N. J. Laycockb, W. Gaoa and D. B. Wells. Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel. *Corrosion Science Volumen 42, Número 12, diciembre 2000, páginas 2069-2084*
- ³⁰ Corredor, E.C. Respuesta a la Corrosión de Películas Delgadas de Ti6Al4V Crecidas sobre Sustratos de Acero 316L por Pulverización Catódica Magnetrón RF. *Revista Colombiana De Física (en línea), Vol 38, No. 4, 2006. [Fecha de Consulta 16/ III / 2011]* Disponible en http://calima.univalle.edu.co/revista/vol38_4/articulos/38041471.pdf
- ³¹ Boukalp, A. V. Equivalent Circuit, User Manual. University of Twente, 1998
- ³² Cottis R L. Turgoose Stephen. Electrochemical Impedance Annoys. *Corrosion Testing made easy. NACE 1999.*
- ³³ Genescá, Juan. *Técnica de Extrapolación de Tafel o de Intersección*. En: Genescà, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.42. ISBN: UNAM 970-320540-2
- ³⁴ Departamento de Química Física, Universidad de Alicante. Corrosión (Ingeniería Química). Página 36
- ³⁵ Rodríguez, Licesio J. Estabilidad de los Sistemas Coloidales. Departamento de Química física, Facultad de Farmacia, Universidad de Salamanca. 22 de noviembre



2006, pp 21. http://campus.usal.es/~licesio/Sistemas_Coloidales/SC_05.pdf

- ³⁶ Raguá, Nesly. Erosión – Corrosión de un Acero AISI SAE 1020 en un Sistema Salmuera-Co2-Arena. *Scientia Et Technica*, agosto 2007 vol XIII, número 35. Universidad Tecnológica de Pereira Colombia. P. 213-218
- ³⁷ Mendoza M., Galicia G., González C. A. Comportamiento electroquímico de aleaciones usadas en implantes biomédicos. Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Metalúrgica Universidad Nacional Autónoma de México. Congreso SMEQ 2009, Zacatecas, México.
- ³⁸ Mendoza Flores, Juan. Espectroscopía de impedancia Electroquímica en Corrosión. En: Genescà, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.53-92. ISBN: UNAM 970-320540-2
- ³⁹ Cottis Robert, Turgoose Stephen. *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE International. 1999. pp16
- ⁴⁰ Artículo de Stern y Geary de 1957 en el *Journal of electrochemical society*.
- ⁴¹ Rodríguez, F.J. *Resistencia a la Polarización*. En: Genescà, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2
- ⁴² Arganis, Carlos. *Corrosión por Picaduras y por Hendiduras*. En: Genescà, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2
- ⁴³ Malo Tamayo, J.M. *La Técnica de Ruido Electroquímico para el Estudio de la Corrosión*. En: Genescà, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2
- ⁴⁴ Genescá, Juan. *Técnica de Extraplación de Tafel o de Intersección*. En: Genescà, Juan. *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Ciudad Universitaria, D.F., México. UNAM, 2002, pp.28-39. ISBN: UNAM 970-320540-2