



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**
FACULTAD DE INGENIERÍA

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE BIOMATERIALES
METÁLICOS COMERCIALES**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO MECÁNICO

PRESENTA:

MARISOL MENDOZA ROSALES

DIRECTOR DE TESIS:

M. en I. CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ



MÉXICO D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Esta tesis se la dedico a mi familia.

- ❖ A mis padres Rafael Mendoza Gracia y Martha Rosales Vizcaino; gracias por su apoyo durante todos estos años.
- ❖ A mis hermanas Pilar y Rocio y a mi hermano Rafael gracias por las enseñanzas de vida y todos los momentos que hemos compartido.
- ❖ A mi sobrina Ana Cristina que ha sido mi amiga, mi hermana y cómplice.
- ❖ A mis amados sobrinos Josué, Sergio, Luis y Paulina, gracias por esas sonrisas honestas y dulces.
- ❖ A todas mis tías y primos, quienes me han apoyado de diferentes maneras, y que tengo muy presente.
- ❖ A todos mis amigos y amigas que son como otra familia para mi, gracias por todos los momentos que hemos compartido.

A todos ustedes por formar parte de mi vida, caminar junto a mí durante todos estos años, realmente son una familia para mí y aunque no escribo el nombre de cada uno de ustedes en esta hoja; pueden saber que guardan un lugar en mi corazón.

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México, gracias por brindarme la oportunidad de estudiar en la mejor casa de estudios.

A la Facultad de Ingeniería, gracias por proveerme de tantos conocimientos.

A mis maestros, por no solo enseñarnos tan solo ingeniería, sino a ser mejores personas.

A mi amigo y director de tesis Carlos Alberto González Rodríguez, por ayudarme a concluir esta etapa y por tus valiosos consejos.

A mis sinodales: Dr. Armando Ortiz Prado, Dr. Arturo Barba Pingarrón, Ing. Jesús Javier Cortes Rosas y Dr. José Javier Cervantes Cabello, quienes revisaron este trabajo y además fueron mis profesores de diversas asignaturas.

Al Dr. Gonzalo Galicia Aguilar y al Dr. Juan Genescá por su apoyo en este proyecto de investigación.

Un muy especial agradecimiento a: el UDIATEM, al Laboratorio de Metrología de la Facultad de Ingeniería y al Laboratorio de Corrosión de la Facultad de Química por todas las facilidades que me brindaron para realizar la experimentación.

Y por ultimo agradezco al ICYTDF por la beca asignada a través del proyecto "Estudio de la degradación de nuevas aleaciones para su uso como implantes médicos mediante técnicas electroquímicas" PIFUTP08-133.

Gracias por todo.

RESUMEN

La búsqueda de un material que pueda sustituir a un miembro o parte del organismo, es la causa para encontrar materiales, que puedan tener una reacción favorable en el cuerpo humano, es decir que sean biocompatibles.

En este trabajo de investigación se evaluó electroquímicamente biomateriales metálicos (Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo y acero inoxidable 316L), encontrando mecanismos que controlan la corrosión, cuando estos materiales se encuentran expuestos a los fluidos corporales artificiales (Isotónica, Ringer A, Ringer B y Tyrode), durante diferentes periodos de tiempo.

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron Potencial a Circuito abierto (OCP), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Curvas de Polarización (CP), con las que se logró generar correlaciones entre la aleación y el medio corrosivo en función del tiempo.

Este tipo de investigación apoya al desarrollo de materiales metálicos para lograr la reparación funcional y de reconstrucción del tejido óseo, ya que es una plataforma utilizable en la ingeniería biomédica, así como la interacción de entidades biológicas.

ABSTRACT

The search for a material that can replace a member or part of the organism is the cause for finding materials that may have a favorable reaction in the human body, meaning to be bio-compatibles.

In this investigation work, was evaluated by electrochemical metallic biomaterials (Ti-6Al-4V, Co-Cr-Mo y 316L stainless steel), finding mechanisms that control the corrosion, when these materials are exposed to artificial corporal fluids (Isotonic, Ringer A, Ringer B and Tyrode), during different time periods.

The electrochemical techniques used were Opened Circuit Potential (OCP), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), and Polarization Curves (CP), thanks to this it was possible to generate correlations between the alloy and the corrosive medium as a function of time.

This investigation helps to develop the metallic materials to make functional reparation and a reconstruction of the bone tissue, which is a platform used on biomedical engineering, as the interaction of biological entities.

ÍNDICE

Introducción.....	1
Planteamiento del problema.....	4
Capítulo I	
Marco Teórico.....	5
I.1. Biomateriales.....	6
I.1.1. Clasificación de biomateriales para el remplazo de hueso.....	9
I.1.2. Biomateriales biotolerantes.....	11
I.1.3. Biomateriales bioinertes.....	12
I.1.4. Biomateriales Reabsorbibles.....	13
I.2. Biocompatibilidad.....	14
I.3. Aleaciones utilizadas en prótesis (Ti-6Al-4V, Acero inoxidable 316L y Co-Cr-Mo).....	16
I.3.1. Aceros Inoxidables.....	16
I.3.1.1. Acero 316L.....	17
I.3.1.2. Características metalúrgicas y propiedades mecánicas.....	17
I.3.1.3. Comportamiento del acero 316L como implante.....	18
I.3.2. Aleaciones de Cobalto.....	21
I.3.2.1. Aleación Co-Cr-Mo.....	22
I.3.2.2. Características metalúrgicas y propiedades mecánicas.....	23
I.3.2.3. Comportamiento de las aleaciones Co-Cr-Mo como implante.....	24
I.3.3. Aleaciones de Titanio.....	25
I.3.3.1. Aleación Ti-6Al-4V.....	26
I.3.3.2. Características metalúrgicas y propiedades mecánicas.....	27
I.3.3.3. Comportamiento del Titanio	

como implante.....	29
I.4. Desventajas de los biomateriales metálicos.....	31
I.5. Solicitaciones mecánicas sobre los implantes.....	33
Capítulo II	
Materiales y métodos experimentales.....	35
2.1. Caracterización del material y fabricación de las probetas.....	36
2.2. Preparación de las soluciones iónicas o medios biológicos.....	37
2.3. Acondicionamiento de los dispositivos experimentales.....	38
2.4. Ensayos electroquímicos.....	38
2.4.1. Potencial a circuito abierto.....	39
2.4.2. Espectroscopia de Impedancia electroquímica.....	39
2.4.3. Curvas de Polarización.....	39
Capítulo III	
Resultados y discusión.....	40
Hipótesis.....	41
Objetivo General.....	41
Objetivos Particulares.....	41
3.1. Análisis químico de aleaciones comerciales utilizadas como biomateriales.....	42
3.2. Análisis metalográfico.....	43
3.3. Caracterización electroquímica.....	44
3.3.1. Potencial a circuito abierto.....	44
3.3.2. Espectroscopia de Impedancia electroquímica.....	47
3.3.2.1 Velocidad de corrosión obtenida por EIS.....	55
3.3.2.2 Velocidad de corrosión obtenida por Curvas de Polarización.....	59
Conclusiones.....	62
Anexo I.....	63

A-1 Técnicas Electroquímicas para el estudio de la corrosión.....	64
A-1.1 Potencial a Circuito abierto.....	64
A-1.2 Curvas de Polarización.....	64
A-1.3 Extrapolación de Tafel.....	65
A-1.4 Resistencia a la polarización.....	67
A-1.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	69
Referencias y Bibliografía.....	72

INTRODUCCIÓN

La pérdida de un miembro o parte del organismo es, sin duda alguna, uno de los eventos que más ha preocupado a la humanidad desde siempre. Consecuentemente, se han realizado esfuerzos para remediar estos sucesos, desarrollando implantes o prótesis como medios correctivos sustitutos del miembro natural [1].

Los implantes se practican desde tiempos remotos, en la mayoría de los casos, para solucionar defectos causados por accidentes o con fines estéticos. Se han encontrado trazas de prótesis implantadas en momias egipcias, siendo el registro más antiguo de un material empleado como prótesis que data aproximadamente de 480 a.C. Siguiendo una línea de tiempo, en términos de compatibilidad y analogía en la composición entre el marfil y el hueso, Gluck en 1880 implanta una prótesis de marfil anclada con colofonia (una resina sólida). Cuatro años más tarde; Pean realiza una artroplastia de cadera con interposición metálica. A partir de entonces se multiplican los experimentos por desarrollar materiales de implante como los estudios de tolerancia de los tejidos ante esos materiales. Los primeros estudios fueron en relación a la asepsia ya que con frecuencia, las prótesis en los pacientes provocaban infecciones graves e incluso la muerte [2].

En 1938 Bives–Willis produjo la primera prótesis de metal, hecha con una aleación llamada vitallium, pero sólo después de la Segunda Guerra Mundial se empezaron a implantar prótesis científicamente, es decir se comenzaron a probar diferentes tipos de materiales y sus efectos en el organismo. Para la década de los sesenta ya se había producido un avance considerable en el estudio de acoplamientos de materiales, como metal–teflón, metal–polietileno y metal–acrílico, entre otros, además de avances en términos de geometría, anclaje y fijación; sin embargo, las primeras pruebas de materiales implantados en animales generaron interrogantes sobre los efectos que éstos materiales tenían sobre los organismos vivos. Así se descubrieron materiales con poder carcinogénico, citotóxico y otros de tolerancia escasa. En 1972 Boutin introdujo materiales con mayores ventajas biológicas, como es el caso de Al_2O_3 , ZrO_2 y aluminato cálcico [2].

La posibilidad de obtener un material adecuado y natural, que simule o coexista con un tejido vivo, ha dirigido las investigaciones hacia aquellos materiales que presentan reacciones positivas dentro del organismo [2]. Es decir, buscar materiales que sean biocompatibles, los cuales han sido llamados biomateriales.

La característica primordial de un biomaterial es que sea biológicamente inerte, es decir que no presenten respuesta inmunológica o daño celular donde se aplique. No tóxico ni carcinógeno, debe ser químicamente estable (no presentar degradación en el tiempo), y presentar propiedades mecánicas adecuadas. Para el desarrollo de estos biomateriales es necesario considerar:

- Tener un diseño de ingeniería perfecto (Tamaño, forma). Para que un material pueda sustentar el nombre de biomaterial debe pasar pruebas de biocompatibilidad in vitro e in vivo.
- Resistencia del material a fluidos del cuerpo.
- Propiedades mecánicas de los materiales (resistencia, dureza, ductilidad, elástica, viscoelástica)
- La fuerza mecánica y la dinámica del material que ejerce sobre los tejidos con los que ha de estar en contacto.
- Entender las relaciones existentes entre las propiedades, funciones y estructuras de los materiales biológicos.

Según la naturaleza química de los Biomateriales, se clasifican en:

1. Polímeros
2. Cerámicas
3. Materiales derivados de procesos biológicos
4. Metales
5. Compuestos (combinación de polímeros, cerámicos y metales)

Inicialmente, los metales utilizados para prótesis fueron los aceros inoxidable con bajo contenido de carbono como el 316L, después se utilizaron las aleaciones Co-Cr-Mo, las cuales tienen buenas propiedades mecánicas y en cuanto a la resistencia a la fatiga un mejor desempeño a largo plazo; utilizándose en los vástagos de las prótesis de cadera. Posteriormente, se ha utilizado el Titanio por su gran desempeño como osteointegrador, sin embargo, su costo es alto.

En la Figura I se muestran las partes que pueden ser reemplazadas con implantes o prótesis

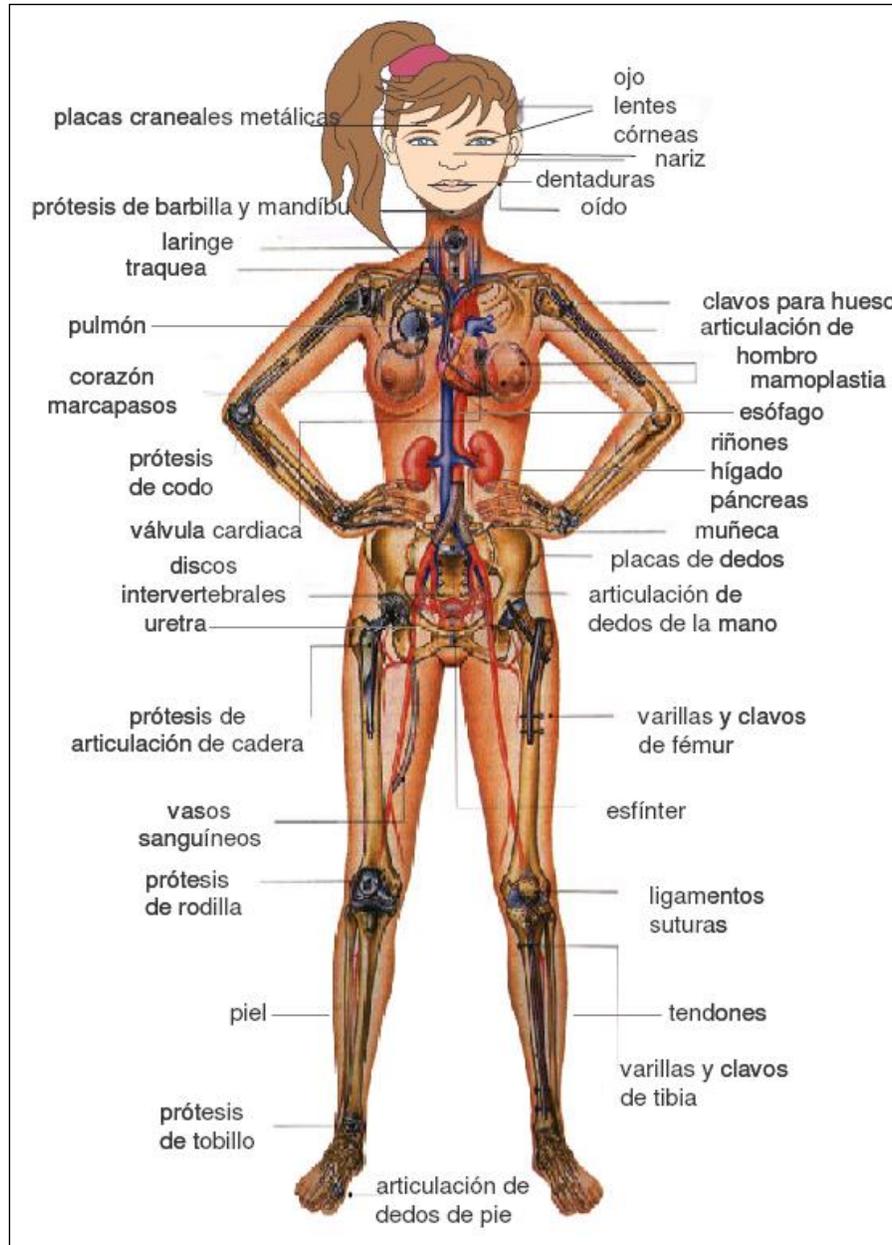


Figura I. Piezas que pueden implantarse en el organismo [3]

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

“Considerando que más de 50 millones de personas en todo el mundo tienen implantado algún tipo de prótesis y adicionalmente a esto los demógrafos de las Naciones Unidas pronostican un alto índice de longevidad en la población actual (se calcula que para el año 2050, 1 persona de cada 5 van a ser mayores de 60 años y actualmente es 1 de cada 10)” [2]. Es de vital importancia tomar en cuenta la utilidad y necesidad que las prótesis tienen. En base a lo anterior surgen ciertos puntos a tratar como son:

- 1.- La calidad de vida que proporcionarán
- 2.- El tiempo de duración
- 3.- Costos accesibles

Debido a estos factores sociológicos es necesario buscar avances a un costo accesible, que cumplan con las condiciones de partida que son:

- a) Biocompatibles y que aseguren una vida media determinada
- b) Aportar las prestaciones específicas que requiera la aplicación a que vayan destinadas
- c) La composición que debe tener el biomaterial para que cumpla las normas de no toxicidad

Estos factores son decisivos ya que tienen que permanecer en contacto con los tejidos vivos, por lo que es imprescindible que posean una buena compatibilidad, es decir que no se produzcan reacciones no deseadas en la interfaz de tejido-material, y que mantengan sus prestaciones durante el tiempo que estén en servicio.

Para concluir, se debe considerar que el material artificial con el que se fabrique un implante tiene una clasificación en base a su naturaleza, la cual es la siguiente:

Materiales metálicos, cerámicos, poliméricos o materiales compuestos [2].

El uso de estos materiales va a depender de la parte del cuerpo que vaya a reemplazar.

En este trabajo se analizará la velocidad de corrosión de 3 aleaciones comerciales, mediante el uso de técnicas electroquímicas, con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico, para generar correlaciones entre las aleaciones y los medios corrosivos en función del tiempo.

Capítulo I

MARCO TEÓRICO

I.1. Biomateriales

Son materiales de origen natural o sintético, que pueden ser usados por algún período, como todo o como parte de un sistema que trata, aumenta, o reemplaza algún tejido, órgano o función del cuerpo [2].

Su objetivo es salvar vidas, mejorar la calidad de vida, reducir el sufrimiento y contribuir a llegar en mejores condiciones al final de nuestra vida [4].

Los biomateriales pueden ser provisionales o definitivos, pero en cualquier caso deben llevar a cabo una función adecuada y no ocasionar ningún daño al organismo, ya que estos materiales tienen que permanecer en contacto con los tejidos vivos y por ello necesitan poseer una buena compatibilidad para que no se produzcan reacciones no deseadas en la interfase tejido-material, y que mantengan sus prestaciones durante el tiempo que tengan que estar en servicio.

Todo biomaterial tiene que ser biocompatible tanto química como mecánica y médicamente [5], es decir tienen que poseer un carácter inerte o tolerado, bioactivo, y sus productos de degradación no deben originar toxicidad, además de tener requerimientos especiales para su aplicación, los cuales se mostraran en la Figura 1.1.

Los materiales de uso biomédico pueden tener origen artificial o biológico. Atendiendo a la naturaleza del material con el que se fabrica el implante, los biomateriales artificiales, se pueden clasificar en [4]:

a) Biomateriales metálicos:

Tienen que poseer las siguientes características:

- Tolerancia por parte del organismo.
- Buena resistencia a la corrosión, ya que la corrosión es un problema general de los metales, mas si están inmersos en un medio hostil como es el organismo humano, y a temperaturas del orden de 37°C. Sin embargo, algunos metales se escapan en principio a este problema, como son los metales preciosos. Otros como el titanio, al

formar una capa de óxido en su superficie, la pasivan protegiendo el interior del metal, evitando el avance de la corrosión.

Los metales se utilizan con éxito en diversos implantes, en particular cuando es imprescindible soportar carga, como ocurre en la prótesis de cadera, donde se utilizan aleaciones de base Co, así como Ti y sus aleaciones. Pese a los problemas que puedan originar, como metalosis, en la actualidad no existen sustitutos en implantes que permitan soportar carga.

b) Biomateriales poliméricos:

Deben su éxito a la posibilidad de fabricarlos de muy distintas maneras, con características bien determinadas, y con facilidad de conformarlos en fibras, tejidos, partículas o bloques. Pueden ser naturales o sintéticos, se pueden encontrar formulaciones bioestables, esto es, con carácter permanente (sustituyen parcial o totalmente tejidos u órganos lesionados o destruidos), y biodegradables (tienen un carácter temporal), así mismo el uso de cementos óseos acrílicos. Sin embargo, presentan algunos problemas, como el calor que se desprende durante la polimerización, que conduce en muchos casos a la citotoxicidad, y a la contracción que sufre una vez endurecido, lo que origina micromovilidad.

c) Biomateriales cerámicos:

Se introducen en la época de los 70's debido a problemas que presentaban los biomateriales utilizados hasta ese momento, como eran el acero, aleaciones de cobalto y polimetil metacrilato. Sin embargo, la fragilidad de las biocerámicas restringe mucho su campo de aplicación, ya que hay que elegir aquellas funciones que no requieran elevadas sollicitaciones mecánicas. Por lo tanto, para alcanzar el éxito clínico con un material bioactivo, es necesario que simultáneamente se forme una interfaz estable con el tejido conectivo y que el comportamiento mecánico sea semejante al del tejido a reemplazar.

Tabla 1.1. Ejemplos de biomateriales [4].

METALES	CERÁMICAS	POLÍMEROS
- Acero Inoxidable 316 y 316L	- Alumina	- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)
- Ti, Ti-6Al-4V, NiTi	- Zirconia	- Polimetil Metacrilato (PMMA)
- CoCrMo	- C pirolítico	- Poliuretano PU
- Ta	- Hidroxiapatita	- Poliéter éter cetona PEEK
	- Biovidrios-mesoporosos	- Politetrafluoroetileno PTFE
	- Biovitrocerámicas	- Siliconas
	- Fosfatos cálcicos	- PLA
		- PGA

Tabla 1.2. Dispositivos de implante en uso o probados, su función y los biomateriales empleados [1].

DISPOSITIVO	FUNCIÓN	BIOMATERIAL
	REPARAR Y REEMPLAZAR EL ESQUELETO	
Cadera total artificial, rodilla, hombro, codo, carpo, etc.	Reconstrucción artrítica o fractura de articulaciones	Vástagos: acero inox. 316L; aleaciones Ti-Al-V; aleaciones ahuecadas de Co- Cr-Mo-Ni; polietileno de alta densidad; "cemento" PMMA; alúmina de baja densidad; polímero poliacetato; recubrimientos de metal-carbón pirolítico; recubrimiento de metal-biovidrio; (PTFE); recubrimientos de PTFE-carbón sobre metal; fibras de PMMA-carbón, polvos compuestos de PMMA-cervital; acero inox. poroso; Co-Cr; Ti y aleaciones de Ti
Placas de hueso, tornillos, alambre	Reparar fracturas	Acero inox. 316L; aleaciones Co-Cr; Ti y aleaciones de Ti; fibra compuesta de polisulfona-carbón; fibra compuesta de biovidrio-metal; compuesto de ácido poliláctico-ácido poliglicólico
Clavos intramedulares,	Alinear fracturas	El mismo
Varillas Harrington	Corregir la curvatura crónica de la espina	El mismo
Miembros del cuerpo artificiales implantados permanentemente	Reemplazar extremidades perdidas	El mismo, además de nylon o dacrón terciopelados sobre silastic para tejido suave con crecimiento interno
Separadores y extensores vertebrales	Corregir deformidades congénitas	Al ₂ O ₃
Fusión espinal	Inmovilizar vértebras para proteger la médula espinal	Biovidrio
Estimulación funcional neuromuscular	Controlar músculos eléctricamente	Electrodos de Pt, Pt-Ir; silicón; aislamiento de teflón

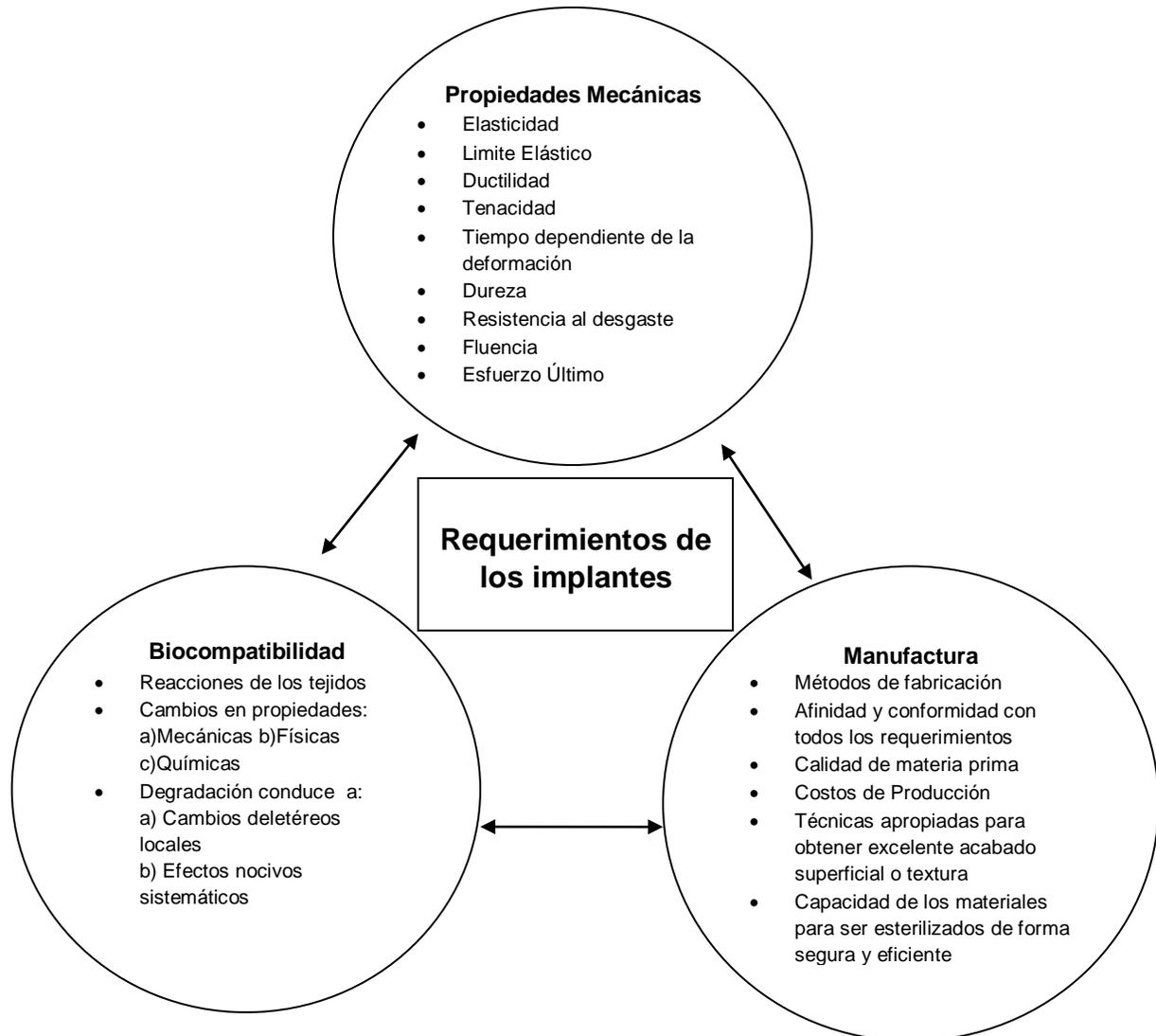


Figura 1.1 Requerimientos de los biomateriales para aplicaciones ortopédicas [6].

I.1.1 Clasificación de biomateriales para el reemplazo del hueso

La evaluación de un material para ser usado en implantes o prótesis, es necesario que pase por el análisis del tipo de reacción que induce en la interfase biomaterial- tejido, la cual, a su vez, determina el mecanismo de adhesión al tejido. Ningún material probado hasta ahora en un tejido vivo puede considerarse totalmente inerte, ya que se ha demostrado que todos generan una respuesta en dicho tejido, afectando invariablemente

el proceso normal de curación. Generalmente se acepta la existencia de cuatro clases de respuesta tisular y cuatro formas de adhesión del biomaterial al tejido [7]. En las tablas 1.3 y 1.4, se resume de manera precisa tanto las clases de respuesta como las formas de adhesión asociada.

Tabla 1.3. Tipos de respuestas del tejido al implante [7].

Material tóxico: tejido circundante muere.

Material no-tóxico y biológicamente inactivo (casi inerte): se forma un tejido fibroso de espesor variable.

Material no-tóxico y biológicamente activo (bioactivo): se forma un enlace interfacial.

Material no-tóxico y soluble: el tejido circundante lo reemplaza.

El concepto de osteogénesis, formación de hueso por crecimiento o por reparación debido a la actividad de los osteoblastos, ha sido propuesto como el método más conveniente para evaluar la respuesta del hueso a los biomateriales utilizados para su reemplazo. Por lo tanto, a partir del análisis de los patrones de osteogénesis los biomateriales se dividen en tres clases, como se presenta en la tabla 1.5. Esta clasificación es complementaria a la presentada previamente en función de la reacción interfacial, ya que la forma en la cual el hueso crece es consecuencia de la reacción del tejido en la interfase. Es por esto que el acero inoxidable es considerado un material biotolerante, según la osteogénesis que induce, pero estaría en una clasificación intermedia entre no-tóxico y bioinerte, según la reacción interfacial con el tejido. Esto, debido a la posibilidad de liberación de iones y reacciones alérgicas asociadas a su composición química [7].

Por lo tanto, se utiliza a continuación la clasificación según el patrón de osteogénesis para presentar una revisión de dichos materiales. Al final, se hace una breve mención de los materiales no-tóxicos y biodegradables, los cuales no están incluidos en la clasificación según la osteogénesis.

Tabla 1.4. Tipos de adhesión biocerámico-tejido y su clasificación [7].

Tipo de adhesión	Ejemplo
1. Los cerámicos densos, no-porosos, casi inertes, se adhieren por crecimiento del hueso en las irregularidades superficiales por cementación del implante en el tejido o por ajuste a presión dentro del defecto (“fijación morfológica”).	Al ₂ O ₃ (mono y policristalina)
2. En los implantes inertes y porosos el hueso crece al interior y la adhesión es de tipo mecánica (“fijación biológica”).	Al ₂ O ₃ (policristalina) y metales porosos recubiertos con hidroxiapatita
3. Los cerámicos, vidrios y vitrocerámicas densos, no-porosos y reactivos superficialmente se adhieren directamente por enlace químico con el hueso (“fijación bioactiva”).	Vidrios y vitrocerámicas bioactivas e Hidroxiapatita
4. Los cerámicos degradables, densos, no porosos (o porosos), están diseñados para ser reemplazados lentamente por el hueso.	Sulfato de calcio, fosfato tricálcico, sales calcio- fosfato.

I.1.2. Biomateriales biotolerantes

Los biomateriales biotolerantes se caracterizan por que, una vez implantados, se ven rodeados por una capa delgada de tejido fibroso. Además, su composición química y propiedades superficiales pueden dar lugar a reacciones adversas del tejido circundante, debido a la liberación de iones al medio o de residuos fragmentados.

El acero inoxidable es sin duda el más representativo de los biomateriales biotolerantes para el reemplazo de hueso, siendo también el primer material metálico utilizado con relativo éxito para este propósito. Otro ejemplo son las aleaciones base Co-Cr, representativas de las aleaciones de Co utilizadas para aplicaciones biomédicas. Estas tienen mayor resistencia al desgaste que los aceros inoxidables y las aleaciones de titanio, por lo cual son más adecuadas para la cabeza de la prótesis. El polimetilmetacrilato (PMMA, cemento óseo) utilizado para la fijación de prótesis de

cadere, es considerado también como biomaterial biotolerante. Esto se debe a que existe siempre la posibilidad de la formación de la cápsula de tejido fibroso en varias regiones de la interfase PMMA-hueso debido a factores como la toxicidad del monómero libre metilmetacrilato, necrosis del hueso por las altas temperaturas de polimerización o devascularización durante la preparación del canal en el hueso [7].

Tabla 1.5. Biocompatibilidad de algunos materiales según su patrón de osteogénesis [7].

Patrón de osteogénesis	Biomateriales	
Osteogénesis intervenida	Acero inoxidable, Vitallium, PMMA	Materiales biotolerantes
Osteogénesis por contacto	Titanio y aleaciones, carbono, alúmina, circonita, titania, nitruro de titanio, nitruro de silicio	Materiales bioinertes
Osteogénesis por enlace	Vidrios y vitrocerámicos bioactivos, hidroxiapatita	Materiales Bioactivos

I.1.3. Biomateriales bioinertes

Como se ha mencionado previamente, ningún material de los utilizados hasta ahora para implantes puede considerarse como inerte ya que todos inducen una respuesta en el tejido vivo (Tabla 1.3 y 1.4). Desde el punto de vista de la respuesta en la interfase implante-tejido, los biomateriales bioinertes se caracterizan por no reaccionar de manera apreciable con el tejido (considerados química y biológicamente inactivos), permitiendo la formación de una capa de tejido fibroso de espesor variable. Como consecuencia, la adhesión del implante es exclusivamente mecánica produciéndose la denominada “fijación biológica”. El espesor de la cápsula fibrosa puede variar dependiendo del material y de la extensión del movimiento relativo. Desde el punto de vista del patrón de osteogénesis, los biomateriales bioinertes permiten una “osteogénesis por contacto” en la cual el hueso crece de manera ordenada en contacto directo con el implante generalmente con un espesor mínimo de capa de tejido fibroso [7].

I.1.4. Biomateriales reabsorbibles

Los biomateriales reabsorbibles están diseñados para degradarse gradualmente con el tiempo y, por tanto, para ser reemplazados por el tejido receptor. A pesar de que este es el concepto ideal para el reemplazo de cualquier tejido, el desarrollo de biocerámicos reabsorbibles funcionalmente óptimos presenta una serie de complicaciones asociadas fundamentalmente a la dificultad para ajustar las velocidades de reabsorción con las de sustitución por tejido nuevo y al mantenimiento de la resistencia y de la estabilidad interfacial durante el periodo de degradación. Casi todos los biocerámicos reabsorbibles son variaciones de fosfato de calcio y su carácter biodegradable radica en su similitud con la fase mineral del hueso que consiste básicamente en iones calcio y fosfato, con trazas de magnesio, carbonato, hidroxilo, cloruro, fluoruro y citrato [7].

Tabla 1.6. Aplicaciones y propiedades de los materiales bioinertes más comunes [7].

Materiales	Aplicaciones	Propiedades
Aleación Co-Cr	Vástago, bola y copa de las prótesis de cadera	Rígido, duro y resistente al Desgaste
Aleación de titanio	Vástago, recubrimiento poroso, soporte para el UHMWPE.	Baja rigidez
Titanio puro (c.p.)	Implantes dentales, recubrimiento poroso.	Excelente osteointegración
Hidroxiapatita	Recubrimiento	Rápida osteointegración, degradación a largo plazo.
Alúmina	Bola y copa	Dura, frágil, elevada resistencia al desgaste.
Circona	Bola	Alta tenacidad, elevada resistencia al desgaste
UHMWPE	Copa y plato de la tibia en prótesis de rodilla	Frágil, baja resistencia a tracción, baja resistencia a fatiga
PMMA	Fijación con cemento óseo	Frágil, baja resistencia a tracción, baja resistencia a fatiga

I.2. Biocompatibilidad

La necesidad del estudio de la biocompatibilidad surge del reconocimiento de la diferencia existente entre tejido vivo y los materiales no viables [8].

Considerando lo anterior se dirá que la biocompatibilidad es la aceptación del material por todos los componentes (órganos, músculos, fluidos, etc.), del cuerpo humano así como el acoplamiento del material para responder de forma adecuada a la aplicación que se requiera. Sin embargo, el término de biocompatibilidad carece de una definición clara, ya que no es una propiedad intrínseca del material y depende de la aplicación y de las condiciones de uso. Por ejemplo, un material con poca resistencia mecánica puede ser biocompatible para una aplicación en concreto, en la cual no será sometido a grandes cargas mecánicas y sin embargo, no ser biocompatible en otras aplicaciones en las cuales tendría que resistir grandes estados de tensión y/o deformación, por lo tanto, cuando la interfaz no está en equilibrio, las relaciones material-huésped pueden ser caracterizadas por proceso de irritación, inflamación, carencia de reacciones inmunológicas, toxicidad, mutagenicidad o carcinogenicidad que demuestran un estado de bioincompatibilidad [5].

Los factores que influyen en la biocompatibilidad de un material son los siguientes [9]:

- Factores químicos: La composición del material determina en gran medida su potencial toxicidad. Por ejemplo, los polímeros pueden ser tóxicos por sí mismos o por la acción de sus productos de degradación.
- Factores eléctricos: Las corrientes de polarización anódica o catódica que presentan los metales condicionan su corrosión. Por ejemplo, la polarización anódica provoca la disolución de iones metálicos en el organismo.
- Factores superficiales: La superficie de un material puede tener características hidrofílicas o hidrofóbicas, lo que condiciona la aptitud de las proteínas para la adsorción y, secundariamente, su tolerancia. En general, los materiales de superficie hidrófila son mejor tolerados.

- Factores mecánicos: Las interacciones en la interfaz entre el tejido y el biomaterial condicionan la respuesta tisular. Es el caso de los implantes intraóseos en que se puede producir la formación de tejido fibroso mediado por fuerzas de tracción o de cizallamiento, o de tejido óseo, por interacción de compresión.
- Factores geométricos: La respuesta a un mismo material depende de la granulometría, geometría y cantidad de éste, de tal manera que la reacción es distinta si la formulación es compacta o particulada. En general, el implante en forma de partículas genera una respuesta cuantitativamente mayor.

Y, a partir del desarrollo de los biomateriales, es posible definir cuatro fases o tipos de biomateriales según la respuesta del organismo [8]:

- Fase 1. Inerte: materiales implantables que generan poca o ninguna respuesta.
- Fase 2: Interactivo: materiales implantables que están diseñados para generar una respuesta específica y beneficiosa.
- Fase 3: Viable: materiales implantables posiblemente con incorporación de células vivas, que son tratados por el organismo como tejido normal y son reabsorbidos o remodelados raras veces.
- Fase 4: Replante: materiales implantables consistentes de tejido nativo, desarrollado in vitro a partir de células previamente obtenidas del paciente.

I.3. Aleaciones utilizadas en Prótesis (Ti-6Al-4V, Acero inoxidable 316L y Co-Cr-Mo)

El empleo de metales en el campo de la medicina es bastante antiguo, se sabe que Hipócrates utilizó alambres de oro para suturas y en 1546 Ambroise Paré describe el uso de placas de oro para reparar defectos traumáticos en el cráneo, y el alambre de oro para contener hernias abdominales.

El criterio de selección de los materiales se basa más en su disponibilidad y resistencia mecánica que en su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión en el cuerpo humano. La primera aleación metálica desarrollada para ser utilizada en el cuerpo humano fue el acero al vanadio. Es hacia 1930 cuando se consiguen las primeras aleaciones que reúnen condiciones de material protésico adecuado como las de base Co y los aceros inoxidable; la razón de su tolerancia se atribuyó a su elevada resistencia a la corrosión frente a los fluidos del cuerpo. El Titanio se usa por primera vez en 1951 por Leventhai, el cual asegura que es tan tolerante como el vitalio (aleación de Co-Cr) y el acero inoxidable, considerando lo anterior se explicarán brevemente las aleaciones más utilizadas en prótesis [4].

I.3.1. Aceros Inoxidables

El primer acero inoxidable utilizado para la fabricación de implantes fue el 18-8, por sus características mecánicas y resistencia a la corrosión. Posteriormente se introdujeron los aceros 18-8-Mo con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión en soluciones salinas. Esta aleación fue conocida como acero inoxidable 316, que al reducirse el contenido de carbono de 0.08 % a 0.03%, mejoró su resistencia a la corrosión en soluciones saturadas. Este acero paso a denominarse 316 L.

I.3.1.1 Acero 316L

El acero inoxidable 316L (16-18 % Cr, 10-14 % Ni, 2 al 3 % Mo y 0.03 %C) no se endurece por tratamiento térmico, pero puede endurecerse por trabajo en frío [4].

Tabla 1.7. Composición química de Aceros Inoxidables usados en implantes [10].

ASTM Designación	Nombres Comerciales	Composición (peso%)
F55(bar, wire)	AISI 316 LVM	(60-65)Fe, (17-20)Cr, (12-14)Ni, (2-3)Mo,
F56(sheet, strip)	316L	(máx. 2)Mn, (máx. 0.5)Cu, (máx. 0.03)C,
F138(bar, wire)	316L	(máx. 0.1)N, (máx. 0.025)P, (máx. 0.75)Si,
F139(sheet, strip)	316L	(máx. 0.01)S
F745	Cast Stainless steel Cast 316L	(60-69)Fe, (17-20)Cr, (11-14)Ni, (2-3)Mo, (máx. 2)Mn, (máx. 0.06)C, (máx. 0.045)P, (máx. 0.1)Si, (máx. 0.03)S

Su aplicación está muy extendida, además de su uso para prótesis de cadera, en aplicaciones temporales, tales como placas de osteosíntesis, tornillos, clavos y fijadores, entre los más importantes [11].

I.3.1.2 Características metalúrgicas y propiedades mecánicas

La microestructura que presenta el acero 316L es austenítica, como la que se aprecia en la Figura 1.2.

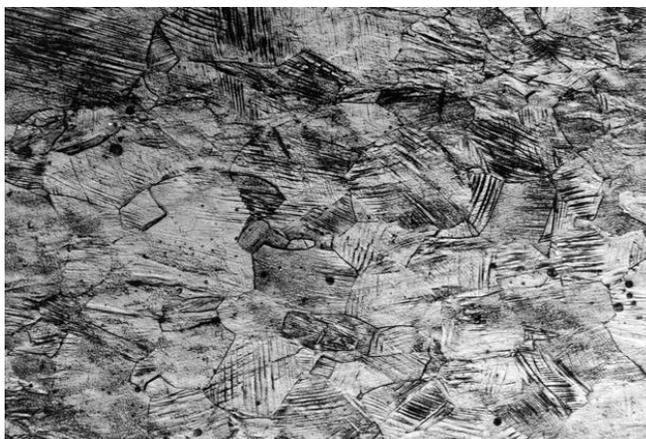


Figura 1.2. Micrografía del Acero inoxidable 316L [12].

El contenido total de níquel y cromo es de por lo menos 23%. El Cromo forma una película de óxido que protege al acero de la corrosión y el níquel es el elemento que le da la tenacidad.

Sus características mecánicas son una resistencia a la deformación de 260 a 800MPa y un módulo elástico de 200GPa, lo que supone un valor 12 veces superior al del hueso cortical [4].

Tabla 1.8. Propiedades mecánicas típicas del Acero 316 L [4].

Material	ASTM	Condición	M. de Young (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Límite de fatiga* (MPa)
Acero inoxidable	F745	Recocido	190	221	483	221-280
	F55, F56, F138, F139	Recocido 30%	190	331	586	241-276
		Trabajado en frío	190	792	930	310-448
		Forjado en Frío	190	1213	1351	820

I. 3.1.3 Comportamiento del acero 316L como implante

Los mecanismos involucrados en la respuesta de los tejidos a los biomateriales son complejos debido a la gran variedad de factores involucrados relacionados con la naturaleza del material, especialmente las propiedades superficiales, y con el ambiente fisiológico.

En el caso del acero 316L comienza a liberar iones en el organismo, debido a fenómenos de corrosión, los cuales pueden causar problemas graves y hasta mortales. A continuación se dará un breve resumen de los efectos de estos iones en los seres vivos.

Hierro

El hierro en el cuerpo humano cumple una función esencial; es el componente principal de la hemoglobina, que transporta el oxígeno de la sangre a todas las partes del cuerpo. También juega un papel vital en muchas reacciones metabólicas. La hemoglobina es el pigmento rojo de la sangre. El hierro de la hemoglobina se combina con el oxígeno y lo transporta a través de la sangre a los órganos del cuerpo. Dos tercios del hierro que contiene el cuerpo humano están presentes en la hemoglobina. El resto se almacena en

el hígado, el bazo y la médula de los huesos. Una cantidad pequeña está presente en forma de mioglobina, que actúa como depósito de oxígeno en los músculos [13].

Los niveles máximos permitidos de hierro en la sangre son (Estos rangos pueden variar dependiendo de los criterios usados) [13].

- Niveles normales de Hierro en adultos hombres 80 a 180 $\mu\text{g}/\text{dL}$.
- Niveles normales de Hierro en adultos mujeres 60 a 160 $\mu\text{g}/\text{dL}$.
- Niveles normales de Hierro en niños 50 a 120 $\mu\text{g}/\text{dL}$.

Cromo.

En principio, se considera al cromo (en su estado de oxidación +3) un elemento esencial, aunque no se conocen con exactitud sus funciones. Parece participar en el metabolismo de los lípidos, en el de los hidratos de carbono, así como otras funciones. La cantidad diaria recomendada para el cromo es de 50-200 $\mu\text{g}/\text{día}$.

Por otra parte, los compuestos de cromo en el estado de oxidación +6 son muy oxidantes y son carcinógenos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda, desde 1958, una concentración máxima de 0.05 mg/litro de cromo (VI) [14].

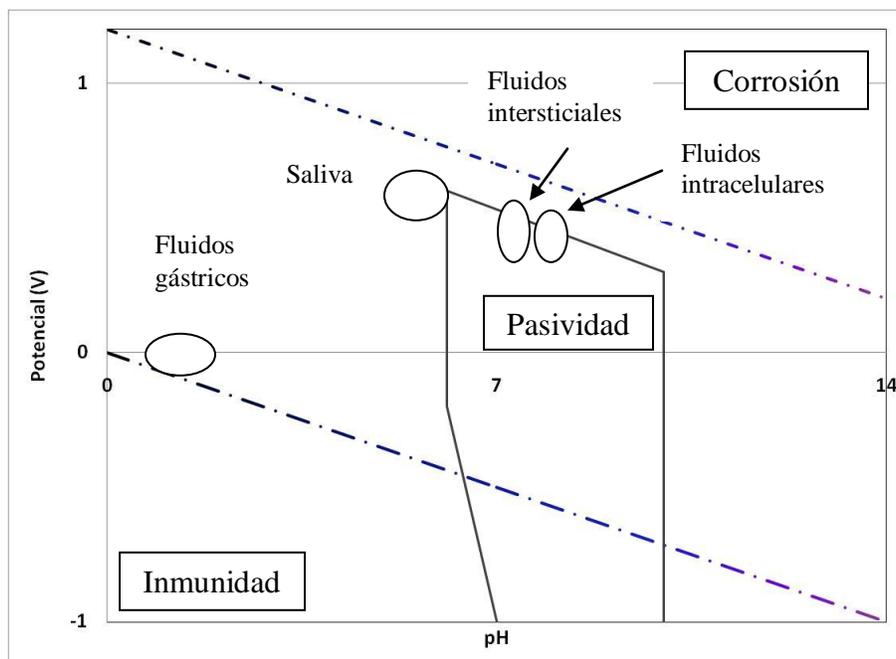


Figura 1.3. Diagrama de Pourbaix para el Cromo, destacando las zonas con diferentes fluidos corporales [15].

Níquel.

La exposición al níquel y sus compuestos solubles no debe superar los 0.05 mg/cm³ medidos en niveles de níquel equivalente para una exposición laboral de 8 horas diarias y 40 semanales. Los vapores y el polvo de sulfuro de níquel se sospecha que sean cancerígenos [16].

Tras su colocación, pequeñas cantidades de níquel van liberándose de manera paulatina, aunque no se acumulan en el organismo al ser rápidamente eliminadas por orina.

Los niveles en sangre humana, plasma y orina son superiores a los de personas sin prótesis metálicas.

Es además el metal que con mayor frecuencia produce sensibilización de contacto, especialmente en mujeres (la clásica dermatitis por bisutería) [17].

Molibdeno.

Es el único elemento de la segunda serie de transición al que se le ha reconocido su esencialidad. Al menos 50 enzimas que contienen molibdeno son conocidas, principalmente en las bacterias. Sin embargo, una alta concentración de molibdeno se invierte la tendencia y puede actuar como un inhibidor en algunos procesos enzimáticos del cuerpo. Las concentraciones de molibdeno también afectan a la síntesis de proteínas, el metabolismo y el crecimiento.

El cuerpo humano contiene alrededor de 0,07 mg de molibdeno por kilogramo de peso. Se presenta en altas concentraciones en el hígado y los riñones y en las vértebras. El molibdeno también está presente en el esmalte de los dientes humanos y puede ayudar a prevenir su deterioro.

La ingestión diaria promedio de molibdeno varía entre 0,12 y 0,24 mg, pero depende del contenido de molibdeno de los alimentos. La toxicidad aguda no se ha visto en los seres humanos, y depende en gran medida del estado químico. Los estudios en animales han demostrado que la ingesta crónica de más de 10 mg/día de molibdeno puede causar diarrea, retraso en el crecimiento, infertilidad, y bajo peso al nacer. También puede afectar a los pulmones, los riñones y al hígado [18].

I.3.2. Aleaciones de Cobalto

Existen diferentes aleaciones de Co-Cr; que se detalla a continuación:

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

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

- 1) Co-Cr-Mo (F75) para moldeo
- 2) Co-Cr-W-Ni (F90) para forja
- 3) Co-Ni-Cr-Mo (F562) para forja
- 4) 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.

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 tanto, estas piezas se fabrican con las aleaciones para forja en caliente.

La resistencia y límite de fatiga de la aleación Co-Cr-Ni-Mo hacen adecuadas para aplicaciones en periodos de tiempo prolongados de servicio bajo solicitaciones de flexión y fatiga como lo es el caso de los vástagos en prótesis de cadera [4].

Considerando la composición química de las aleaciones de Co-Cr según la ASTM se exhibe la siguiente tabla:

Tabla 1.9. Composición química de las aleaciones de Co para implantes [4].

Material	ASTM Designación	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, (máx. 1.0)Fe, (máx. 0.15)Mn

I.3.2.1 Aleación Co-Cr-Mo

Las aleaciones Co-Cr-Mo (ASTM F75) son utilizadas para la manufactura de implantes mediante técnicas de *cera perdida* (investment casting), siendo difíciles de mecanizar este proceso de fabricación permite alcanzar dimensiones cercanas a las finales [19].

La principal característica de estas aleaciones es representada por su resistencia a la corrosión en ambientes de cloruros, 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 [20].

I.3.2.2 Características metalúrgicas y propiedades mecánicas

Aunque el cobalto tiene una estructura cristalográfica (hcp) a temperatura ambiente, a temperaturas mayores de 400°C se transforma a estructura centrada en las caras (fcc). La adición de aleantes como cromo (Cr) y tungsteno (W) elevan dicha temperatura de transformación, mientras que el molibdeno (Mo) aumenta el rango de solidificación, alterando la morfología de los carburos [19].

Tal cual sale de *vaciado* estas aleaciones poseen una microestructura formada por una matriz dendrítica FCC rica en cobalto con presencia de segundas fases, como carburos $M_{23}C_6$, 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 al salir del *vaciado* son: la baja ductilidad y resistencia a la fatiga, porosidad, falta de homogeneidad 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 los carburos que, a su vez, son función de la composición química de la aleación y del procedimiento de colada [20].

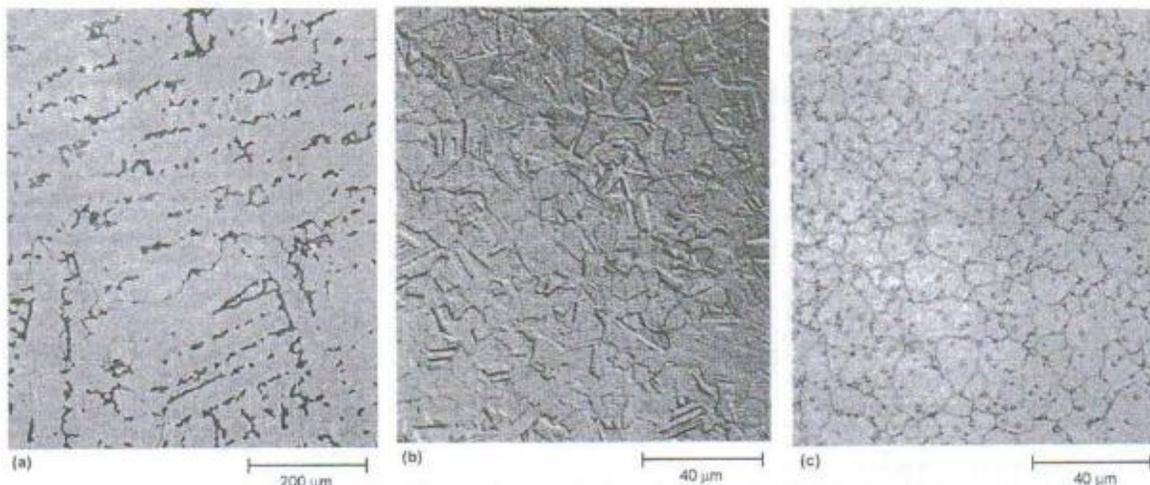


Figura 1.4. Microestructuras de aleaciones Co-Cr-Mo. (a) Modelo de revestimiento con carburos secundarios y tamaño de grano grande (ASTM tamaño 7.5) (b) Alta resistencia de grano fino forjado con refuerzo de nitrógeno (c) Isostáticamente trabajado en caliente a partir de polvo prensado [21].

Tabla 1.10. Propiedades mecánicas típicas de la aleación Co-Cr [4].

Material	ASTM	Condición	M. de Young (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Límite de fatiga* (MPa)
Aleaciones Co-Cr	F75	Fundido/recocido	210	448-517	655-889	207-310
		P/M HIP	253	841	1277	725-950
	F799	Forjado en caliente	210	896-1200	1399-1586	600-896
	F90	Recocido 44%	210	448-648	951-1220	NA
		Trabajado en frío	210	1606	1896	586
	F562	Forjado en caliente	232	965-1000	1206	500
	Trabajado en frío, Envejecido	232	1500	1795	689-793	

I.3.2.3 Comportamiento de las aleaciones Co-Cr-Mo como implante

Al igual que el acero 316L, las aleaciones de Co-Cr-Mo son materiales biotolerantes, como ya se había dicho previamente.

Las partículas metálicas liberadas por el desgaste y la corrosión no pasan al organismo tal cual, sino que son fagocitadas por las células. Su digestión intracelular origina la disolución de las partículas metálicas y su distribución posterior por los fluidos corporales.

Habitualmente los metales se combinan en proporciones variables para formar aleaciones que refuercen sus propiedades. Se asocian en altos porcentajes dos o tres metales, pero pueden existir pequeñas cantidades de otros metales, que a veces son debidas a contaminación del material empleado. Estas trazas deben ser tenidas en cuenta por que mantienen su potencial sensibilizante [17].

Es importante observar que las aleaciones pueden contener cantidades significativas de metales con poder sensibilizante, no siempre evidente por el nombre de la aleación.

El cobalto, cromo y níquel son los que con más frecuencia producen dermatitis alérgica de contacto, por lo que no es raro que se sospeche la posibilidad de que una reacción de hipersensibilidad a uno de estos metales pueda ser causa de aflojamiento aséptico. En varios estudios posteriores se ha confirmado la presencia en diversos fluidos (líquido sinovial, sangre humana total, suero, orina) de iones de estos tres metales [17].

Cobalto

Muy utilizado por su gran dureza y resistencia a la corrosión, también se libera y se excreta fácilmente por la orina. Sin embargo, podría acumularse en pacientes con insuficiencia renal crónica, por lo que no es aconsejado por algunos autores. La sensibilización a éste metal en la población general es frecuente y en muchos casos es coincidente con la sensibilización a níquel (cosensibilización) [17], el comportamiento de otros aleantes metálicos (Cr, Mo, Ni) ya ha sido analizado previamente (pags.19-20).

I.3.3. Aleaciones de Titanio

La aplicación del titanio para la fabricación de implantes data de los años 60. La baja densidad del titanio 4.5g/cm^3 , en comparación con los 7.9g/cm^3 del acero inoxidable, los 8.3g/cm^3 del Co-Cr-Mo moldeado y los 9.2g/cm^3 Co-Ni-Cr-Mo forjado, junto con sus buenas propiedades mecánicas y electroquímicas, son las características más sobresalientes de este material con vistas a su aplicación para la fabricación de implantes ostearticulares.

El contenido de impurezas como el oxígeno, hidrógeno y nitrógeno debe controlarse cuidadosamente, puesto que el oxígeno en particular ejerce gran influencia sobre las propiedades mecánicas.

El titanio es un material alotrópico y la adición de elementos aleantes le confiere la posibilidad de modificar sus propiedades en un amplio intervalo. El módulo elástico (105-110GPa) del Ti y sus aleaciones es aproximadamente la mitad de los aceros inoxidables y de las aleaciones Co-Cr-Mo, sin embargo, su ductilidad es menor, así como su resistencia al esfuerzo cortante y al desgaste. Su elevada resistencia a la corrosión se debe a la

formación de una delgada capa de óxido, compacta y adherente, que pasiva el material y que bajo condiciones fisiológicas determina una velocidad de corrosión muy baja.

Tabla 1.11. Composición química de las aleaciones de Ti para implantes [4].

Material	ASTM Designación	Nombres Comerciales	Composición (peso%)
Ti Puro, grado 4	F67	CP Ti	(98.9-99.6)Ti, (máx. 0.5)Fe, (máx. 0.1)C, (máx. 0.05)N, (máx. 0.4)O, (0.0125-0.015)H
Ti-6Al-4V ELI	F136	Ti-6Al-4V	(88.3-90.8)Ti, (5.5-6.5)Al, (3.5-4.5)V, (máx. 0.25)Fe, (máx. 0.08)C, (máx. 0.13)O, (máx. 0.05)N, (máx. 0.0125)H

I.3.3.1. La aleación Ti-6Al-4V

La aleación Ti-6Al-4V (ASTM F136) intersticial extra-baja (ELI, extra-low interstitial) y el titanio comercialmente puro (Ti c.p., ASTM F67) son los biomateriales metálicos más ampliamente utilizados en la actualidad. Las aplicaciones principales son prótesis articulares (cadera, rodilla, hombro, etc.) e implantes dentales. El hecho de que la aleación Ti-6Al-4V y el Ti c.p. cumplan de manera eficiente con las condiciones básicas para la utilización de un biomaterial en el reemplazo de hueso, es la razón para su amplia aceptación a nivel clínico [7].

I.3.3.2 Características Metalúrgicas y propiedades mecánicas

La aleación Ti-6Al-4V es una del tipo alfa+beta ($\alpha + \beta$) y su microestructura depende del tratamiento térmico y de la conformación mecánica previa. Actualmente, es la aleación de titanio de mayor uso y más del 50% del titanio producido en el mundo se dedica a su fabricación. Cuando esta aleación es calentada por encima de 1000°C en el campo de la fase β bcc (Figura 1.5), donde esta es la fase termodinámicamente estable, y luego enfriada lentamente a temperatura ambiente, se produce una estructura Widmanstätten de dos fases. La fase α hcp, rica en aluminio y pobre en vanadio, precipita como placas ó

agujas con una orientación cristalográfica específica dentro de los granos de la matriz β . De otro lado, si el enfriamiento desde la fase β es más rápido (ej. en aceite), se produce una microestructura tipo acicular debida a la transformación martensítica o bainítica.

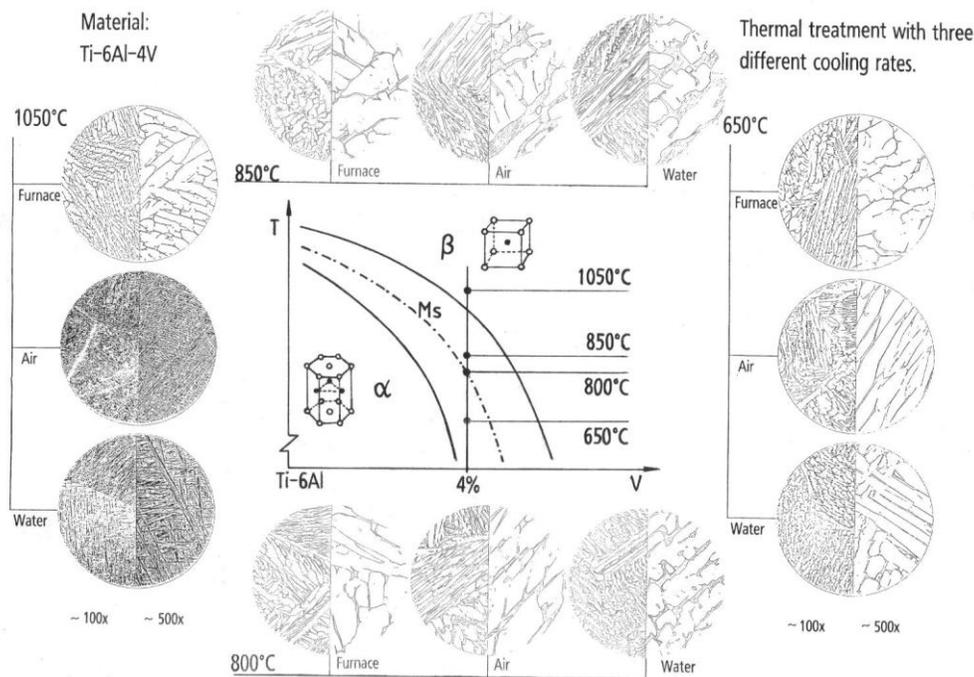


Figura 1.5 Evolución microestructural de la aleación Ti-6Al-4V en función de la temperatura máxima y la velocidad de enfriamiento [22].

La aleación Ti-6Al-4V más utilizada para el reemplazo de hueso es la que tiene una microestructura del tipo *laminado recocido* (mil annealed), como se muestra en la figura 1.6 y que consiste en granos equiaxiales y placas de Widmanstätten α , en una matriz β no transformada. Esta microestructura es el resultado de calentar y deformar en la región $\alpha + \beta$ y enfriar luego lentamente, permitiendo la transformación de β a α . Este tipo de microestructura permite obtener una excelente combinación de resistencia mecánica, tenacidad, ductilidad y resistencia a fatiga. Concretamente, su límite elástico, resistencia a tracción, porcentaje de alargamiento y estricción son superiores a los que presenta la aleación con microestructura tipo Widmanstätten (Tabla 1.6). Además, la velocidad de propagación de fisuras por fatiga es mayor en la aleación con microestructura tipo Widmanstätten con respecto al laminado recocido [7].

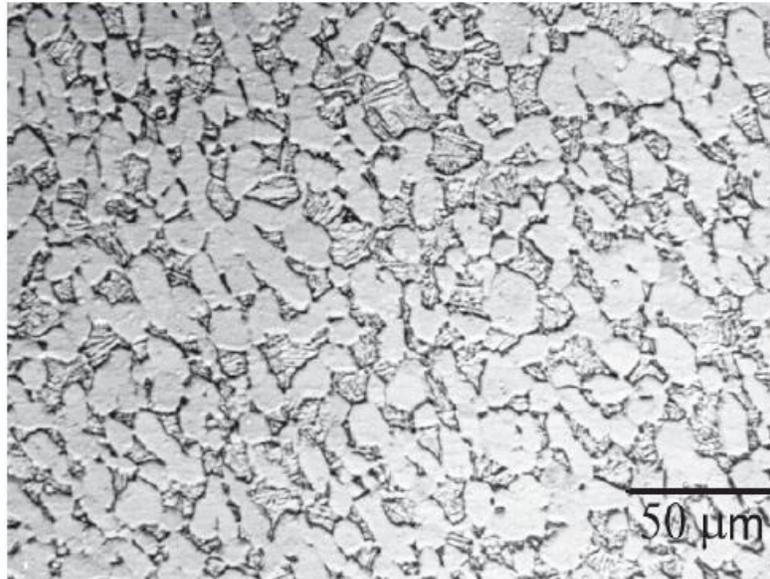


Figura 1.6 Microestructura típica de la aleación Ti-6Al-4V laminado recocido de grado médico [8].

Tabla 1.12. Propiedades mecánicas típicas de la aleación Ti-6Al-4V [4].

Material	ASTM	Condición	M. de Young (GPa)	Límite elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Límite de fatiga* (MPa)
Aleaciones de Ti	F67	30% trabajado en frío G4	110	485	760	300
		Forjado recocido	116	896	965	620
	F136	forjado, Tratado térmicamente	116	1034	1103	620-689

La resistencia mecánica del Ti c.p. y de la aleación Ti-6Al-4V es menor que la del acero inoxidable 316L y de la aleación Co-Cr-Mo (Tablas 1.8 y 1.10). Sin embargo, cuando se compara la resistencia específica (relación resistencia mecánica/densidad), tanto el Ti c.p. como la aleación Ti-6Al-4V superan a las otras aleaciones antes mencionadas.

Biomecánicamente, la ventaja más importante de ambos materiales frente al 316L y al CoCrMo, es su menor módulo de elasticidad, 110 – 120 GPa, contra 200 GPa y 220 GPa para el 316L y el CoCrMo, respectivamente. Teniendo en cuenta que el módulo de elasticidad del hueso cortical varía entre 12 y 20 GPa dependiendo de la dirección, el titanio es más compatible elásticamente que el 316L y el Co-Cr-Mo [7].

Tabla 1.13. Propiedades mecánicas a tracción de la aleación Ti-6Al-4V [4].

Microestructura	Límite elástico(MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Elongación (%)	Estricción (%)
Mill-annealed	880	945	18	34
Widmanstätten	750	885	15	18
Martensita	840	1070	7	14

1.3.3.3. Comportamiento del titanio como implante

La etapa final del proceso curativo de respuesta al implante de un biomaterial bioinerte como la aleación Ti-6Al-4V es la fibrosis ó encapsulación fibrosa compuesta de colágeno y fibroblastos. A esta etapa final le preceden una secuencia de eventos previos (Tabla 1.14), más o menos bien caracterizados, que determinan las características definitivas de la capa de tejido fibroso y, por lo tanto, de la interfase general tejido receptor-implante. En este apartado, sólo se hace una breve descripción de dichos eventos.

El primer evento que sucede, casi inmediatamente después de implantar el biomaterial, es la adsorción de proteínas, tal que, en pocos minutos, se forma una monocapa de ellas en la superficie. Las propiedades fisicoquímicas de la superficie implantada determinan la naturaleza de las proteínas adsorbidas. En vista de que esta adsorción ocurre mucho antes de que las células lleguen a la superficie del material, las proteínas es lo primero que las células se encuentran. El resultado de los procesos celulares originados por la naturaleza de las proteínas adsorbidas es lo que se conoce generalmente como “reacción a cuerpo extraño”, que es una forma especial de inflamación no específica. La etapa posterior de reacción a cuerpo extraño está determinada fundamentalmente por la forma y la topografía de la superficie del biomaterial [7].

Finalmente, aún en materiales altamente inertes como el Ti c. p. y Ti-6Al-4V, la fibrosis (i. e. cápsula de tejido fibroso) rodea el implante con el tejido resultante de la reacción a cuerpo extraño, aislándolo del tejido local. Las características de la fibrosis dependen de una serie de factores que no están totalmente clarificados: la naturaleza

fisicoquímica de la superficie, las condiciones de carga, las condiciones del tejido receptor, la extensión de la lesión creada durante la implantación y la cantidad de matriz provisional generada.

Tabla 1.14. Secuencia de reacciones en el tejido receptor después de la implantación [7].

Herida
Interacciones material-sangre
Formación de la matriz provisional
Inflamación aguda
Inflamación crónica
Granulación del tejido
Reacción a cuerpo extraño
Desarrollo de la cápsula fibrosa (Fibrosis)

Como se ha mencionado antes, el Ti c.p. y el Ti-6Al-4V no se pueden considerar totalmente bioinertes ya que existe evidencia de la liberación de iones de Ti, Al y V, en concentraciones de ppm, y de presencia de partículas en la cápsula de tejido fibroso circundante. En general, se asocia el carácter casi inerte del Ti c.p. y el Ti-6Al-4V a su elevada resistencia a la corrosión en el ambiente fisiológico, debida a la capa protectora de TiO₂ que se forma en la superficie por su alta reactividad con el oxígeno del aire. Sin embargo, se cree que deben existir otros factores, además de la resistencia a la corrosión, que favorezcan dicho comportamiento tales como la topografía de la superficie, la interacción de las proteínas con dicha superficie y con las células del medio, condiciones de carga en la interfase tejido-implante, etc. [7].

La gran osteointegración del titanio, especialmente referida a los implantes dentales, es una consecuencia directa de su alta biocompatibilidad y, por lo tanto, de su carácter bioinerte o casi inerte.

I.3. Desventajas de los biomateriales metálicos

Entre los problemas que preocupan a los investigadores se encuentra la superficie articulante de la prótesis y de los efectos derivados de la fricción entre las superficies de los materiales que están en contacto.

Se sabe que todo deslizamiento entre dos superficies en contacto produce un desgaste que no es más que la pérdida de material de una superficie como resultado de una acción mecánica. Y la verdadera superficie de contacto aumenta con el valor de la carga aplicada P , en los materiales dúctiles y elásticos. Los materiales dúctiles pueden presentar zonas aplastadas e incluso soldadas plásticamente debido a la presión de contacto. Su resistencia al corte es la que origina la fuerza de rozamiento.

En el caso de la prótesis de cadera, el desgaste se produce en la superficie esférica del contacto entre la cabeza y el acetábulo.

Los biomateriales metálicos usados como implantes son capaces de pasivarse, es decir, formar sobre su superficie una capa fina, delgada y firmemente adherida al sustrato metálico. Esta capa hace que la cinética de esta liberación de iones sea muy baja, pero es inevitable que día tras día y año tras año, el metal sea liberado, y termine incorporándose a los tejidos y fluidos del cuerpo. Por un lado, estos iones entran en contacto directo con las células y tejidos adyacentes, pero también pueden ser distribuidos a otros órganos distantes a través de los fluidos orgánicos [3].

La acción sinérgica corrosión-desgaste aparece como consecuencia de la actividad electroquímica del material metálico. Cuando la acción de deslizamiento hace que se desprendan los productos de corrosión que derivan de proteger superficialmente a la aleación (capa de pasivado) del ataque posterior, da como resultado la aceleración del proceso.

El desgaste bajo condiciones de fatiga se produce debido a la formación de grietas superficiales que originan un desprendimiento de partículas bajo repetidos ciclos de carga y deslizamiento.

Hay también dos situaciones extremas que perjudican la estabilidad del tejido circundante a la prótesis pudiendo dar lugar al aflojamiento del implante. La primera situación es la de remodelación ósea por protección contra las cargas (stress shielding), es un fenómeno de índole mecánica que depende fundamentalmente de la rigidez del implante. Si este es excesivamente rígido (alto módulo elástico) absorberá la mayor parte de las sollicitaciones mecánicas dejando al hueso sin carga; este responderá con una progresiva atrofia ósea por desuso. El otro extremo es que existían puntos en que produzca una sobrecarga en el tejido óseo, en este caso, se tendrían también en proceso de osteolisis, que conducirá a un fracaso, a medio plazo, de la operación quirúrgica de sustitución.

Para evitar la resistencia a la fricción y al desgaste, se utilizan técnicas como la implantación iónica, la proyección por plasma, depósitos físicos y químicos en fase de vapor, anodización, nitruración; con el fin de obtener elementos, compuestos o recubrimientos en superficie con elevada resistencia a la fricción y al desgaste. El resultado de estas modificaciones, no ha sido satisfactorio, incluso llegan a ser perjudiciales cuando se consideran tiempos de ensayo intermedio o elevados.

Otra posibilidad son aleaciones de Co-Cr endurecidas por precipitación de carbono, pero presentan problemas como la corrosión, la respuesta inflamatoria de los tejidos, y todas las derivaciones tóxicas locales o sistémicas que se pueden crear por la presencia de los iones metálicos.

En algunas ocasiones se han recubierto estas aleaciones de Co-Cr de polisulfona dada su elevada biocompatibilidad y baja toxicidad. Sin embargo, a largo plazo, hay una tasa de fallos por aflojamiento de un 36% [4].

I.4. Solicitaciones mecánicas sobre los implantes

Los campos de tensiones inducidos en el hueso generan, a su vez, tensiones de tracción, cizalladura y compresión que actúan en toda la interfase del implante con el hueso. Es, por lo tanto, fundamental el conocimiento del estado de tensiones en esta interfase ya que esto estará estrechamente relacionado con la estabilidad mecánica del implante. El reto biomecánico de reemplazar la cadera, es, sin duda, la principal problemática asociada a este tipo de prótesis ya que las sollicitaciones son básicamente de cargas dinámicas, superiores al peso del cuerpo, aplicadas durante años.

La predicción sobre el estado de tensiones en la interfase entre la prótesis de cadera y el hueso está claramente influenciada por la presencia del cemento óseo (polimetil-metacrilato, PMMA) utilizado para su fijación ó del tejido fibroso intermedio, cuando no se utiliza el cemento óseo.

En 2003 El'Sheikh en su artículo "Simulación por elementos finitos de la articulación de la cadera durante un tropiezo: una comparación entre carga estática y dinámica" realizó una comparación entre las tensiones inducidas bajo condiciones estáticas y dinámicas, con ello indicaron la importancia de considerar las cargas dinámicas para representar de manera más real el efecto de la actividad del paciente en el mejor diseño y durabilidad de la prótesis. Para ello, realizaron simulaciones de una prótesis bajo carga dinámica debido a un tropiezo bajo carga estática máxima durante la actividad normal de un paciente. En la Figura 1.7 aparecen los contornos de tensiones máximas y mínimas en la prótesis, bajo carga estática y dinámica. En ella se puede observar como la concentración de tensiones en la superficie de la prótesis es de compresión en ambos casos, localizada cerca del cuello de la misma, siendo ligeramente mayor en el caso de carga estática. Se observa también como en el resto de la superficie, las tensiones están distribuidas de manera uniforme.

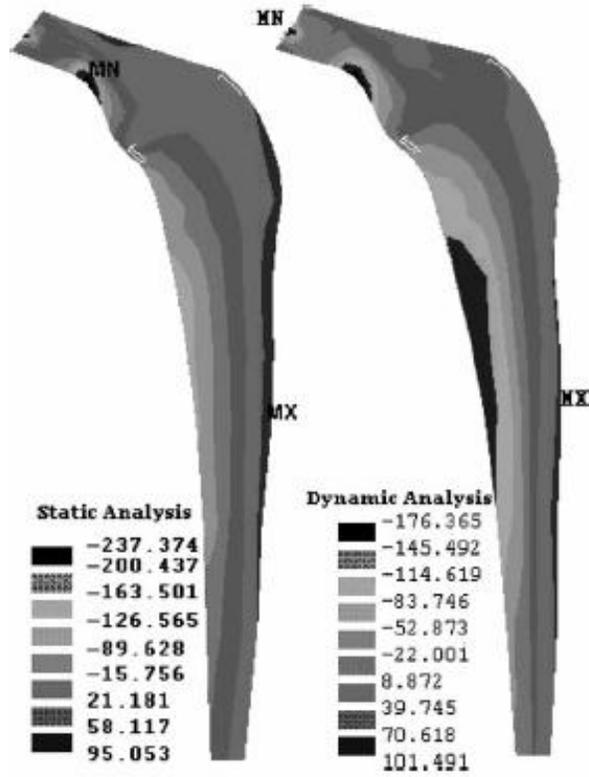


Figura 1.7. Comparación de las tensiones de tracción axiales máximas y mínimas en una prótesis de cadera en condiciones estática y dinámica [23].

Capítulo II

MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

El desarrollo experimental de este trabajo se realizó mediante la siguiente metodología:

1. Caracterización de aleaciones comerciales y fabricación de las probetas
2. Preparación de medios biológicos artificiales
3. Acondicionamiento de dispositivos experimentales y realización de la pruebas electroquímicas

II.1. Caracterización de aleaciones comerciales y fabricación de las probetas

Se elaboraron probetas de aleaciones de Titanio (Ti-6Al-4V), Cobalto (Co-Cr-Mo) y acero inoxidable 316L, materiales que se utilizan como biomateriales como prótesis de cadera, que se utilizan como para ser utilizadas como electrodos de trabajo y ser evaluadas electroquímicamente.

Primero se realizaron cortes mediante un disco de diamante como se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1. Cortes de las probetas con disco de diamante.

Posteriormente se preparó la superficie de las probetas según la norma ASTM A262 y 89; desbastando con lijas del número 240, 3290, 400 y 1200 respectivamente, para después realizar un pulido en un paño grueso con alúmina de 0.5 [micras] dejando un acabado superficial de espejo, se lavaron con agua destilada y secadas con aire.

Con un paño con alcohol se frotó suavemente cada superficie pulida, y se procedió a cubrir cada probeta con algodón seco, hasta su uso.

Para la caracterización metalográfica se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL. Al tener la probeta con un acabado espejo se realizó el ataque

químico con NITAL, durante un tiempo de 8s, seguido de un enjuague con agua destilada y secado con aire. Posteriormente fue observada bajo el microscopio electrónico de barrido.

El análisis químico de las aleaciones se realizó mediante la técnica de espectrofotometría de emisión óptica por chispa, para obtener la composición química en porcentaje en peso de las aleaciones (los resultados se mostraran en el cap. III de esta tesis).

II.2 Preparación de las soluciones iónicas o medios biológicos

La preparación de las soluciones iónicas para simular los fluidos corporales se realizó en la Facultad de Química, Edificio D, en el Laboratorio de Corrosión. Las composiciones de las soluciones iónicas utilizadas se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición de las soluciones iónicas

Solución	Composición		
Isotónica	NaCl	9.0	g/l
Ringer A	NaCl	8.6	g/l
	CaCl ₂	0.33	"
	KCl	0.3	"
Ringer B	NaCl	6.3	g/l
	KCl	0.374	"
	NaHCO ₃	2.44	"
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.203	"
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.123	"
	Na ₂ HPO ₄	0.071	"
	NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	0.069	"
Tyrode	NaCl	8.0	g/l
	CaCl ₂	0.2	"
	KCl	0.2	"
	NaHCO ₃	1.0	"
	MgCl ₂	0.1	"
	NaH ₂ PO ₄	0.05	"

II.3 Acondicionamiento de los dispositivos experimentales

El instrumental utilizados en esta etapa, aparte de estar limpios de impurezas (grasa o residuos de sustancias) que puedan interferir en crecimiento bacteriano, se esterilizaron por calor húmedo, utilizando una autoclave a 15 Psig durante 15 minutos a 121°C para evitar la contaminación de otros microorganismos ajenos al sistema en estudio.

II.4. Ensayos electroquímicos

La evaluación electroquímica de las aleaciones estudiadas se realizó utilizando un potenciostato ACM Gill instruments y una celda electroquímica mostrada en la figura 2.2., donde el electrodo de trabajo es el biomaterial a evaluar, el electrodo de referencia es de calomelanos y como contraelectrodo se utilizó un electrodo de platino.

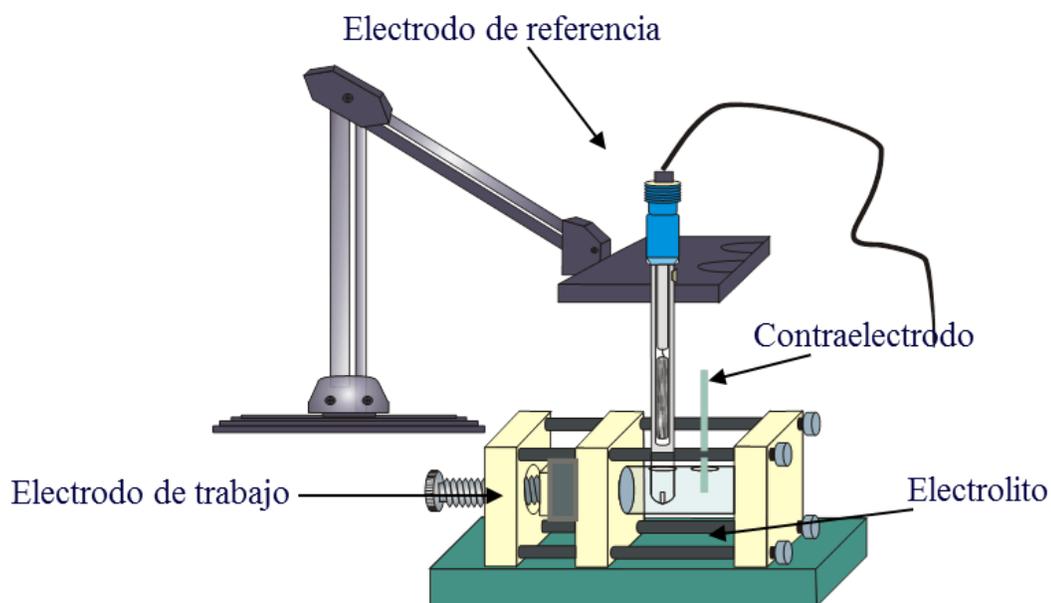


Figura 2.2. Celda electroquímica.

II.4.1. Potencial a circuito abierto.

Se midió el potencial a circuito abierto (OCP) por sus siglas en inglés, durante 55 minutos aproximadamente para cada aleación inmersa en cada medio corrosivo. Previo a las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica, se obtuvieron curvas de polarización (velocidad de barrido de 10 mV/min) con el propósito de observar la región de linealidad necesaria en impedancia a potencial de corrosión

II.4.2. Espectroscopia de Impedancia electroquímica.

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) por sus siglas en inglés, se realizaron en un intervalo de barrido en frecuencia de 10 kHz a 100 mHz con una señal de perturbación de 9 mV, una integración de 40 puntos y una presentación de 7 puntos por década.

II.4.3. Curvas de Polarización.

Para las Curvas de Polarización (CP) se aplicó un potencial de -300 mV catódicos y 800 mV anódicos referidos a E_{corr}

Capítulo III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

HIPÓTESIS

Una de las maneras para establecer una correlación entre la biocompatibilidad de un biomaterial metálico y un medio fisiológico en función del tiempo, es realizar la caracterización mediante técnicas electroquímicas, estableciendo con ello los mecanismos que suscitan en estos sistemas.

OBJETIVO GENERAL

Establecer la conducta electroquímica de biomateriales metálicos comerciales para generar correlaciones entre la aleación y el medio corrosivo en función del tiempo.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Obtención del análisis químico, así como identificar las fases que constituyen las aleaciones metálicas empleadas como biomateriales en este trabajo de investigación.
- Determinar el comportamiento electroquímico en función del tiempo de aleaciones comerciales utilizadas como biomateriales (Ti-6Al-V, Co-Cr-Mo y acero inoxidable 316L), utilizando soluciones que simulan el medio corporal.
- Estimar la velocidad de corrosión generada en los sistemas de estudio y determinar el mecanismo controlante.
- Establecer criterios que determinen una relación directa de la evaluación electroquímica de biomateriales con la biocompatibilidad.

3.1 Análisis químico de aleaciones comerciales utilizadas como biomateriales

Los resultados de la composición química obtenidos mediante la técnica de espectrofotometría de emisión óptica se muestran en las tablas 3.1, 3.2 y 3.3.

Tabla 3.1 Composición química del acero inoxidable 316L.

Elemento	316L ^{ASTM F745}	Análisis Químico
Hierro (Fe)	60-69%	63.43%
Carbono (C)	Máx. 0.06%	0.04 %
Cromo(Cr)	17-20%	17.8%
Manganeso(Mn)	Máx. 2.0%	3.1%
Molibdeno(Mo)	2-3%	2.09%
Níquel(Ni)	11-14%	12.9%
Silicio(Si)	Máx. 0.1%	0.5%
Fósforo(P)	Máx. 0.045%	0.04%

Tabla 3.2 Composición química de la aleación Co-Cr-Mo

Elemento	Co-Cr-Mo ^{ASTM 799}	Análisis Químico
Cobalto	58-59%	57.3%
Cromo (Cr)	26-30%	26.2%
Molibdeno (Mo)	5-7%	6.1%
Manganeso (Mn)	Máx. 1.0%	0.3%
Silicio(Si)	Máx. 0.1%	0.1%
Hierro (Fe)	Máx. 1.5%	-----
Nitrogeno (N)	Máx. 0.25%	-----
Carbono (C)	Máx. .0.35%	-----

Tabla 3.3 Composición química de la aleación Ti-6Al-4V

Elemento	Ti-6Al-4V ^{ASTM F136}	Análisis Químico
Titanio (Ti)	88.3 - 90.8%	89.28%
Aluminio (Al)	5.5 - 6.5%	5.3%
Vanadio(V)	3.5 - 4.5%	4.8%
Hierro (Fe)	Máx. 0.25%	0.52%
Oxígeno(O)	Máx. 0.13%	-----

De acuerdo a los estándares ASTM F799 para la aleación de Cobalto, ASTM F145 para acero inoxidable y ASTM F136 para la aleación de Titanio, las aleaciones evaluadas cumplen con los requisitos establecidos.

3.2 Análisis metalográfico

En la figura 3.1 se muestran las micrografías de las aleaciones utilizadas en este trabajo de investigación.

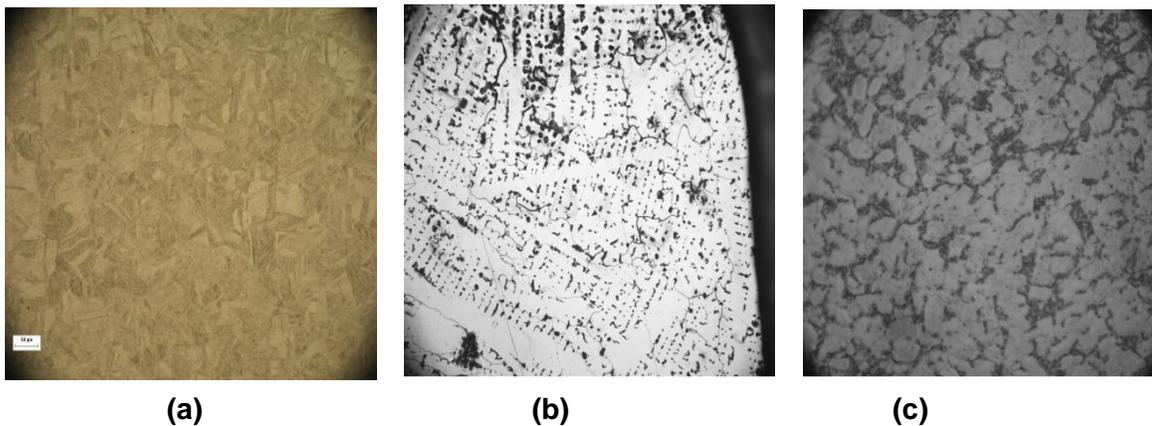


Figura 3.1. a. 316L MEB 200X, b. Aleación Co-Cr-Mo MEB 200X, c. Aleación Ti-6Al-4V MEB 200X

En la figura 3.1(a) se observa una sola fase, gamma (austenita, γ). Los granos son equiaxiales y presentan un tamaño promedio de 50 μm . Estas características son representativas del acero inoxidable 316L, cuando se fabrican cilindros sólidos.

En la Figura 3.1(b) se aprecia la microestructura de la aleación Co-Cr-Mo de una sección de corte inferior con una magnificación de 200X. La microestructura es dendrítica, la cual, es una característica al salir del *vaciado*, con partículas de carburos dispersas en las regiones interdendríticas de la matriz FCC de cobalto, también se aprecia en la región inferior de las dendritas a los carburos que forman una red; mientras que en la región superior las dendritas se han vuelto más pequeñas, evidenciando que la velocidad de enfriamiento fue mayor. Esta solidificación es característica del procedimiento de colada de cilindros sólidos.

En la figura 3.1(c) se muestra la micrografía de la aleación Ti-6Al-4V, donde se puede observar que en el sustrato se ha generado un ataque generalizado, provocado por el reactivo Krolls. Cabe mencionar que el límite de grano queda marcado con una fase

oscura la cual al parecer no fue atacada por el reactivo. Los granos son equiaxiales presentando un tamaño de grano entre 10 y 15 μ m. la morfología presentada es característica de este tipo de aleaciones fabricadas por colada.

3.3 Caracterización electroquímica

En este trabajo la evaluación electroquímica de los biomateriales metálicos comerciales se realizó mediante técnicas de Potencial a Circuito Abierto, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización.

3.3.1. Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto (Open Circuit Potential, OCP) registrado para la aleación de cobalto, acero inoxidable 316L y la aleación de titanio inmerso en diferentes medios biológicos que simulan fluidos corporales (Isotónica, Ringer A, Ringer B y Tyrode) se muestran en las figuras 3.2(a), 3.2(b) y 3.2(c) respectivamente. Las pruebas se realizaron en estado estacionario durante un periodo de 28 días a una temperatura de 37°C. Cabe señalar que la medición de OCP, se realizó cada semana por un periodo de 55 min.

En la figura 3.2(a) los valores de OCP registrado para Co-Cr-Mo al ser expuestos a los fluidos corporales artificiales, en las tres semanas de exposición, los valores tienden a ser más anódicos con respecto a los valores iniciales, mientras que en la última semana presentan una ligera disminución de potencial excepto en la solución HB que presenta un ligero aumento.

En el caso del acero inoxidable 316L el OCP (figura 3.2(b)) inicialmente no hay cambios considerables, aun cuando son distintas soluciones, sin embargo, al transcurrir el tiempo de exposición se observan perturbaciones, las cuales en la última semana muestran potenciales más catódicos que los registrados inicialmente. Para Ti-6Al-4V (figura 3.2(c)) el OCP presenta un intervalo amplio desde el inicio de cada prueba hasta al final. Es importante señalar que en las semanas donde hay una disminución de potencial, en todos los experimentos presentan este comportamiento, lo mismo sucede en las semanas cuando se presenta un aumento.

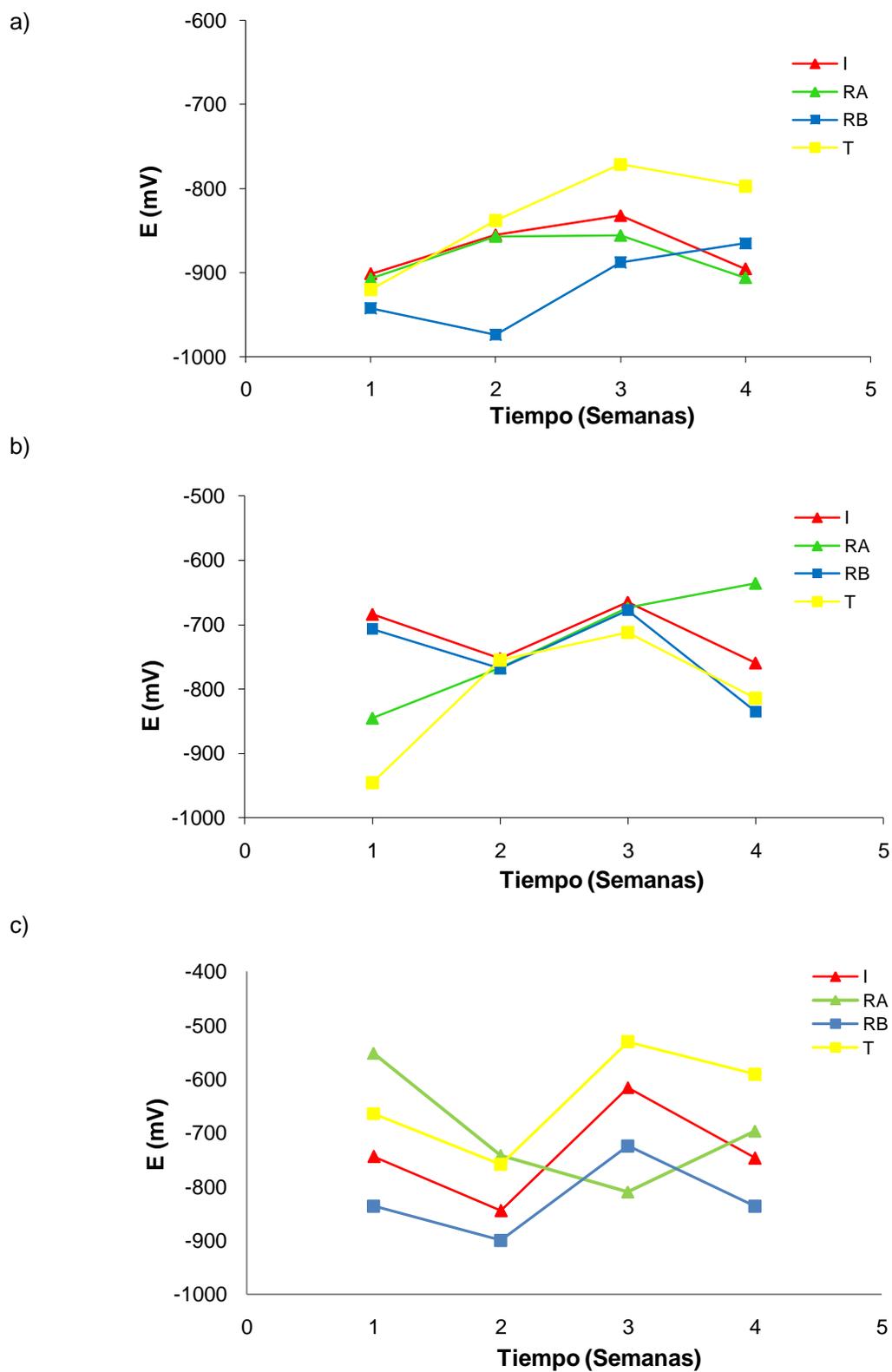


Figura 3.2. Diagramas de OCP, a) Co-Cr-Mo, b) 316L y c) Ti-6Al-4V en las diferentes soluciones Isotónica, Ringer A, Ringer B y Tyrode a 37°C en condiciones estáticas

Los resultados obtenidos muestran que en los sistemas de estudio existen modificaciones en la interfase metal–electrolito, provocado por la modificación ya sea de la reacción anódica o catódica que se suscitan en los sistemas, como se muestra en la figura 3.3

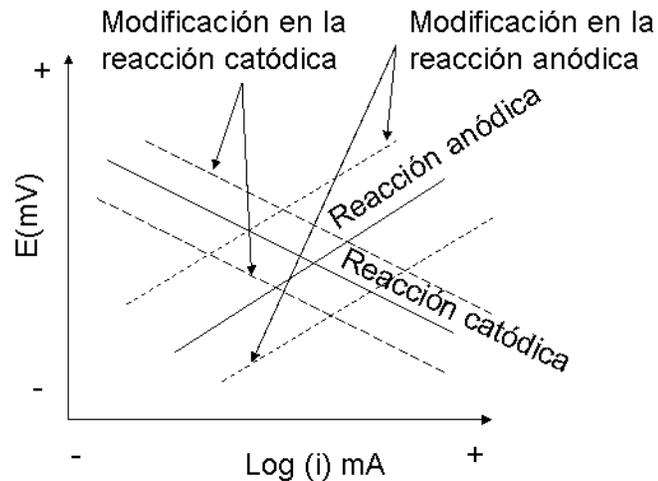


Figura 3.3. Cambio del OCP debida a la modificación de la reacción anódica o catódica de los sistemas en estudio.

La modificación de las reacciones anódicas y catódicas en estas aleaciones, ocasiona que el OCP se desplace ya sea hacia potenciales más positivos o negativos. Esto dependerá al tipo modificación que se genere en el sustrato metálico, debido a la película de resistividad más alta formada sobre la superficie del metal, la cual ocasiona la evolución de potenciales, que pueden estar acompañados por una disminución o aumento de la velocidad de corrosión. Bajo estas circunstancias no se puede decir si el proceso corrosivo de la aleación está bajo control anódico o catódico, y proponer con ello una velocidad de disolución metálica para cada aleación y que mecanismo controla el proceso global en estos sistemas.

En general, el efecto del tiempo de exposición en estos sistemas, origina variaciones de potencial en la interfase metal-electrolito que podrán estudiarse de mejor manera al realizar pruebas de EIS y CP.

3.3.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para determinar el desempeño respecto al tiempo de exposición de los biomateriales comerciales evaluados, se utilizó la técnica de EIS. Las pruebas se realizaron en presencia de diferentes medios artificiales que simulan fluidos corporales, durante un tiempo de exposición de 4 semanas a una temperatura de $37^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$. La preparación del material, dispositivos de control de temperatura, programación del potencióstato, así como los parámetros requeridos para la realización de estas pruebas están indicados en el capítulo anterior.

En los diagramas de Nyquist y Bode (ver figuras 3.4 - 3.15) obtenidos en estas aleaciones, los resultados muestran que solamente en la aleación de Titanio en los medios Tyrode, Isotónica y Ringer A se empezaba a formar una película protectora de la corrosión (película pasiva) sobre el sustrato metálico, esto es debido al oxígeno presente en los fluidos corporales, sin embargo para la aleación Co-Cr-Mo y el acero inoxidable 316L, el oxígeno presente no fue suficiente para formar esta película.

A continuación se describe el comportamiento electroquímico evaluado por EIS de las aleaciones de estudio en los diferentes medios fisiológicos artificiales:

Para la aleación Co-Cr-Mo y el acero inoxidable 316L (ver figura 3.4 y 3.5) en solución Tyrode, los valores de impedancia se incrementan en función del tiempo en las tres semanas presentando una misma tendencia, por lo que existe una modificación en la interfase entre el sustrato y el electrolito, pero no es muy significativo, ya que los valores no representan la formación de una película pasivante. En la cuarta semana los valores de impedancia disminuyen a su estado inicial (estacionario), este comportamiento se asocia con el establecimiento de un equilibrio dinámico entre la modificación de la interfase y su disolución; de esta manera, el proceso de corrosión se mantiene aparentemente constante.

En los diagramas de Bode solamente se observa la modificación que se suscita en la interfase generada entre el metal y el medio.

En el caso de Ti-6Al-4V (ver figura 3.6) se observa la formación de una capa pasiva, producto de la reactividad del titanio con el oxígeno presente en los medios fisiológicos. Cabe señalar que en la primera semana no hay una modificación en la interfase, pero al incrementar el tiempo de exposición ésta se va modificando hasta presentar en la cuarta semana la formación de una película pasiva (comportamiento más

capacitivo). En los diagramas de Bode se observa con claridad cómo va evolucionando la formación de esta película pasiva y la estabilidad de la misma.

En solución Isotónica las aleaciones de cobalto y el acero inoxidable 316L (figuras 3.7 y 3.8), los valores de impedancia son mayores que en la solución Tyrode, pero sin que se forme una película pasiva en el sustrato metálico. Además, el aumento de impedancia se realiza en la semana dos, el cual nuevamente disminuye, por lo cual se ratifica que existe una modificación en la interfase inicialmente, pero al final el proceso de corrosión se mantiene constante. En el caso de la aleación de titanio (figura 3.9), inicialmente en el ensayo no hay modificaciones considerables, sino que hasta la cuarta semana se observa la aparición de una película pasiva sobre el sustrato metálico.

En solución Ringer A, la aleación de cobalto y el acero inoxidable 316L (figuras 3.10 y 3.11), las modificaciones en el sustrato siguen suscitándose, pero sin llegar a formar una película pasiva, sin embargo en la semana cuatro para el 316L se observa la difusión de una especie sobre el sustrato metálico que puede ser el ión cloro presente en el medio. Para la aleación de titanio (figura 3.12) en la cuarta semana se forma la capa capacitiva que protege de la corrosión a esta aleación.

Las tres aleaciones al estar expuestas al medio Ringer B (figuras 3.13, 3.14 y 3.15) no presentan la formación de una película pasiva, sin embargo, los valores de impedancia son más pequeños, lo que implica que el proceso de corrosión avance a una velocidad mayor en estas condiciones. Cabe señalar que la aleación de titanio (figura 3.15) en estos sistemas, presenta los valores más grandes y se observa cómo cambia el ángulo de fase en la cuarta semana lo que implica que el mecanismo controlante del sistema ha cambiado del original (formación de la película pasiva).

La técnica de EIS proporciona información para entender los fenómenos que ocurren en una interfase metal/electrolito en función del tiempo debido a la pequeña perturbación que se emplea. Una de tantas ventajas de EIS es la de conocer distintas resistencias que existen en un sistema. En nuestro caso, en las soluciones utilizadas la resistencia del electrolito (RE) es casi cero, en cambio, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) se va modificando en función del tiempo, ya sea ésta aumente o disminuya, éste comportamiento se ve reflejado en mayor grado en la aleación de cobalto y el acero inoxidable 316L. Cabe señalar que la aleación de titanio en las soluciones Tyrode, Isotónica y Ringer A, en las primeras semanas tienen este comportamiento, sin embargo en la última semana la aleación tiende a pasivarse. No así para esta aleación inmersa en Ringer B, la cual no se pasiva en el periodo de evaluación.

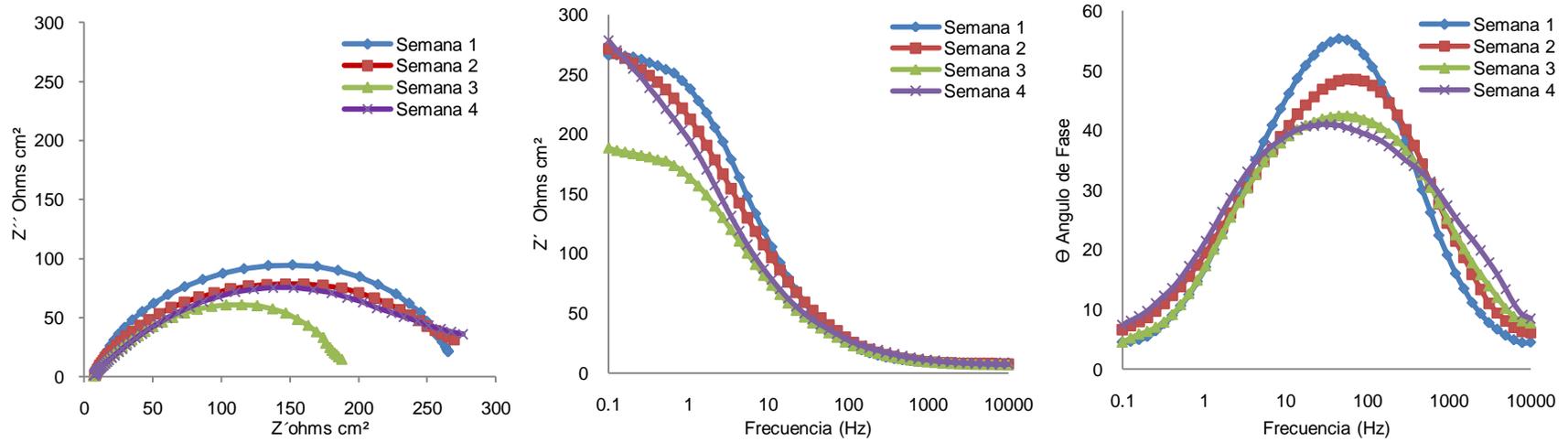


Figura 3.4. Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Co-Cr-Mo en solución Tyrode a 37°C en condiciones estáticas.

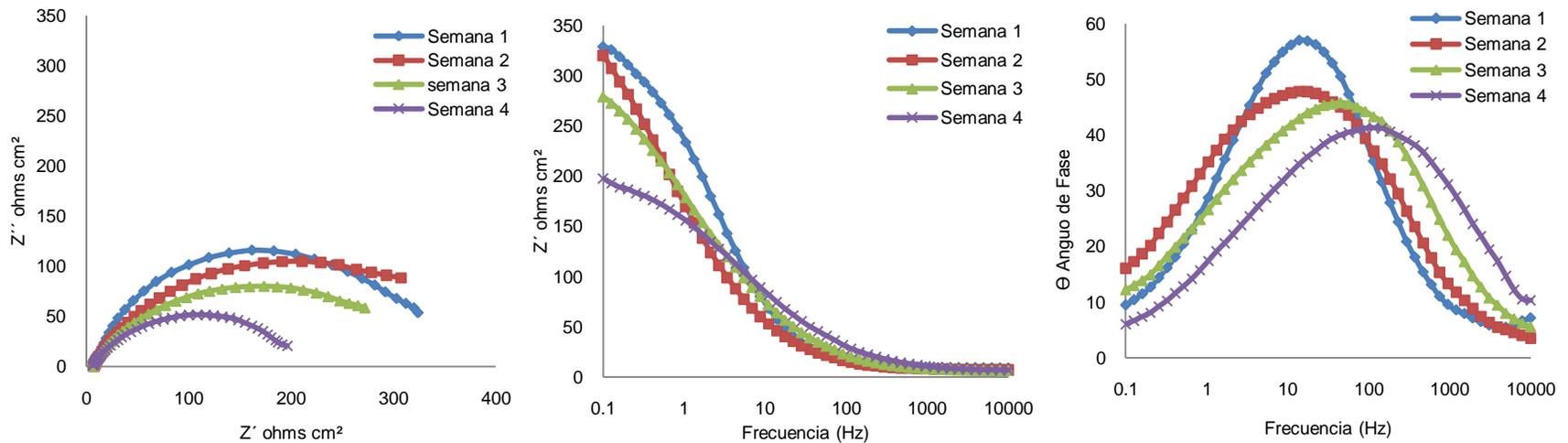


Figura 3.5. Diagrama de Nyquist y Bode del acero inoxidable 316L en solución Tyrode a 37°C en condiciones estáticas.

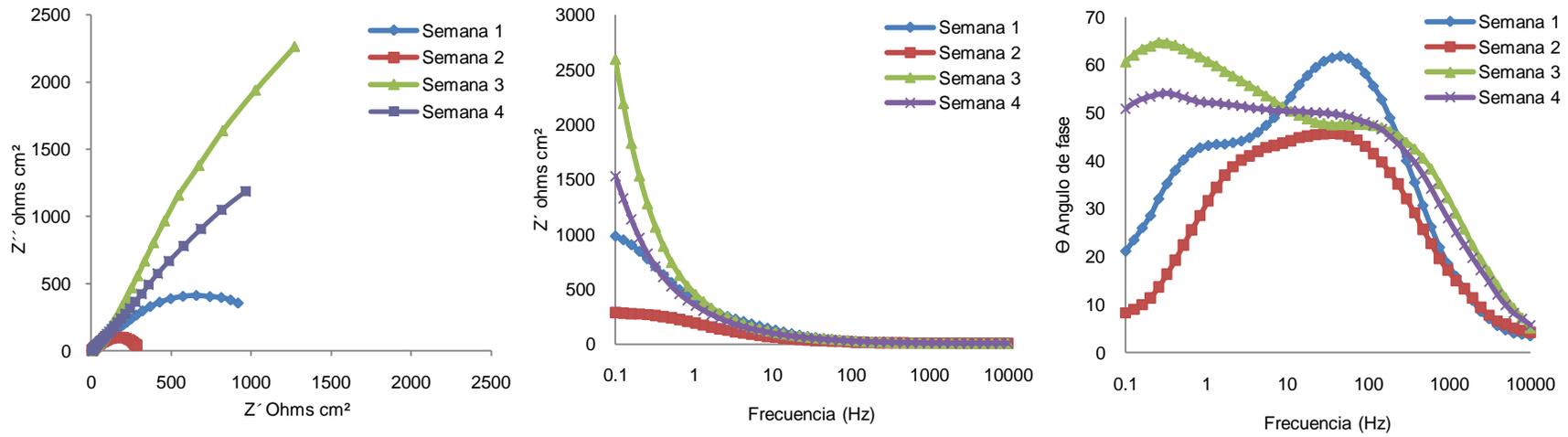


Figura 3.6. Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Ti-6Al-4V en solución Tyrode a 37°C en condiciones estáticas.

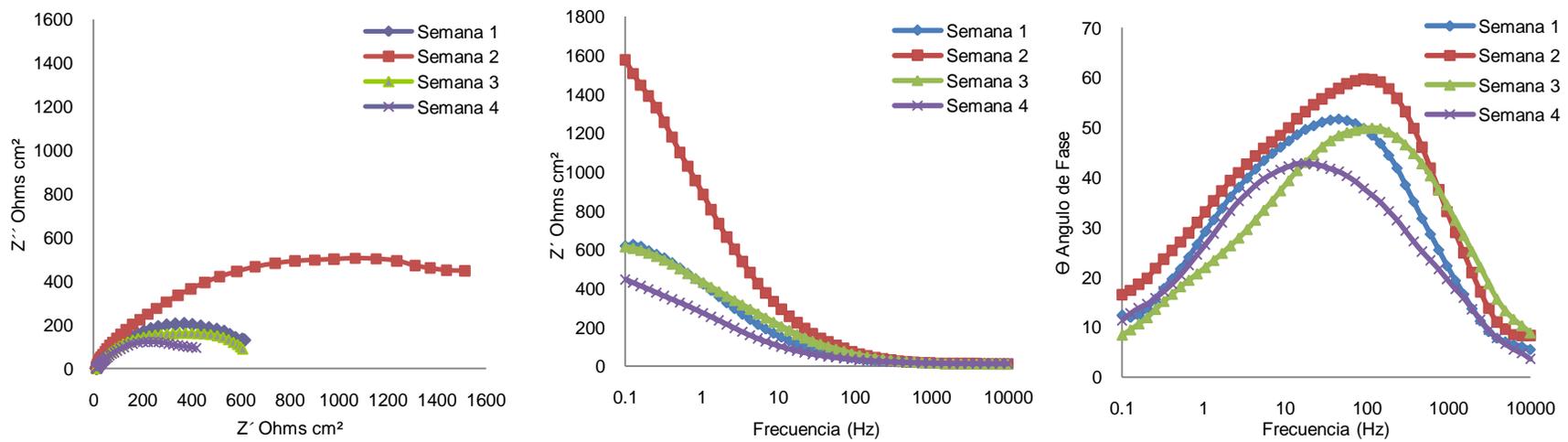


Figura 3.7. Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Co-Cr-Mo en solución Isotónica a 37°C en condiciones estáticas.

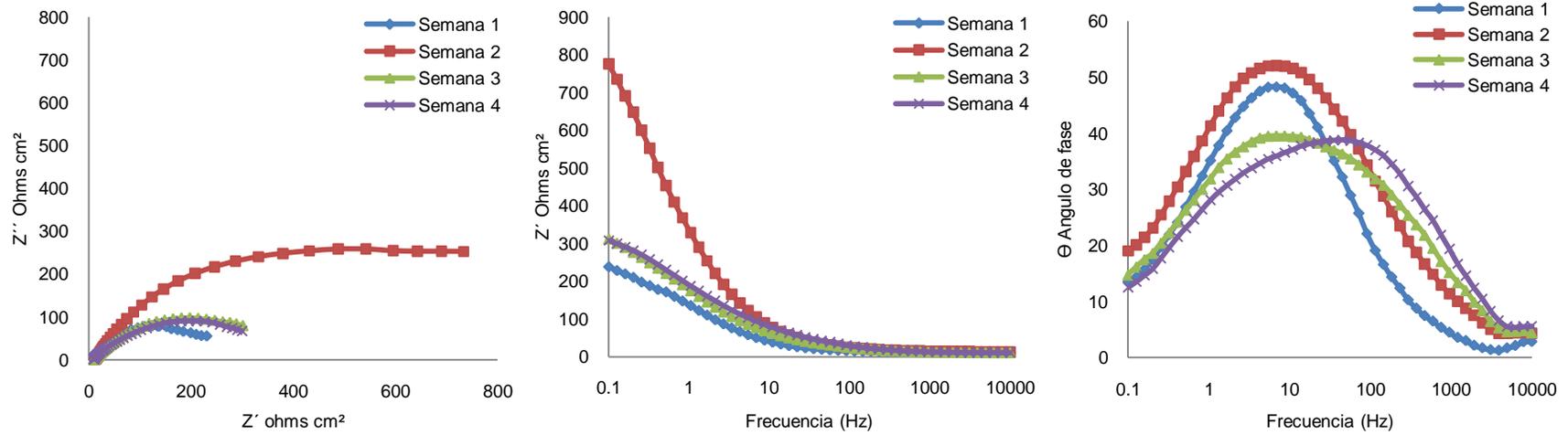


Figura 3.8 Diagrama de Nyquist y Bode del acero inoxidable 316L en solución Isotónica a 37°C en condiciones estáticas.

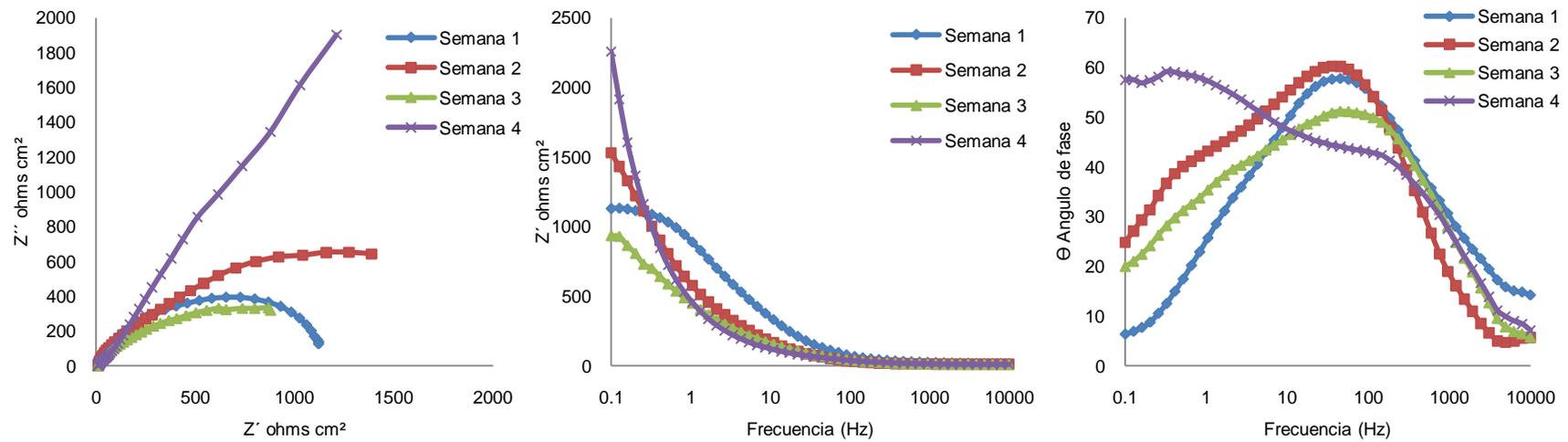


Figura 3.9 Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Ti-6Al-4V en solución Isotónica a 37°C en condiciones estáticas.

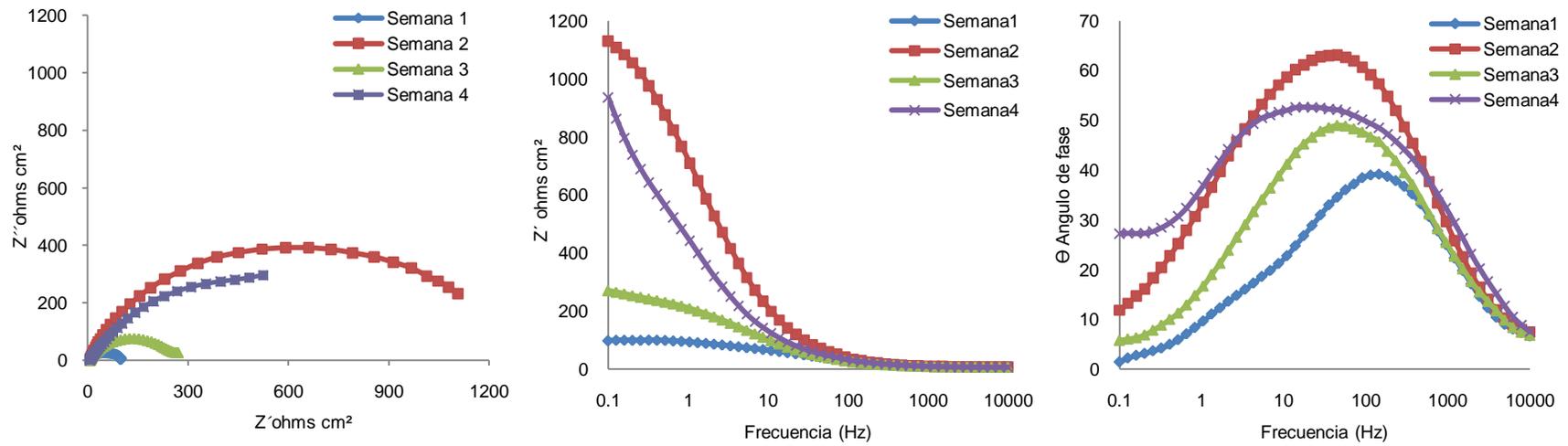


Figura 3.10. Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Co-Cr-Mo en solución Ringer A a 37°C en condiciones estáticas.

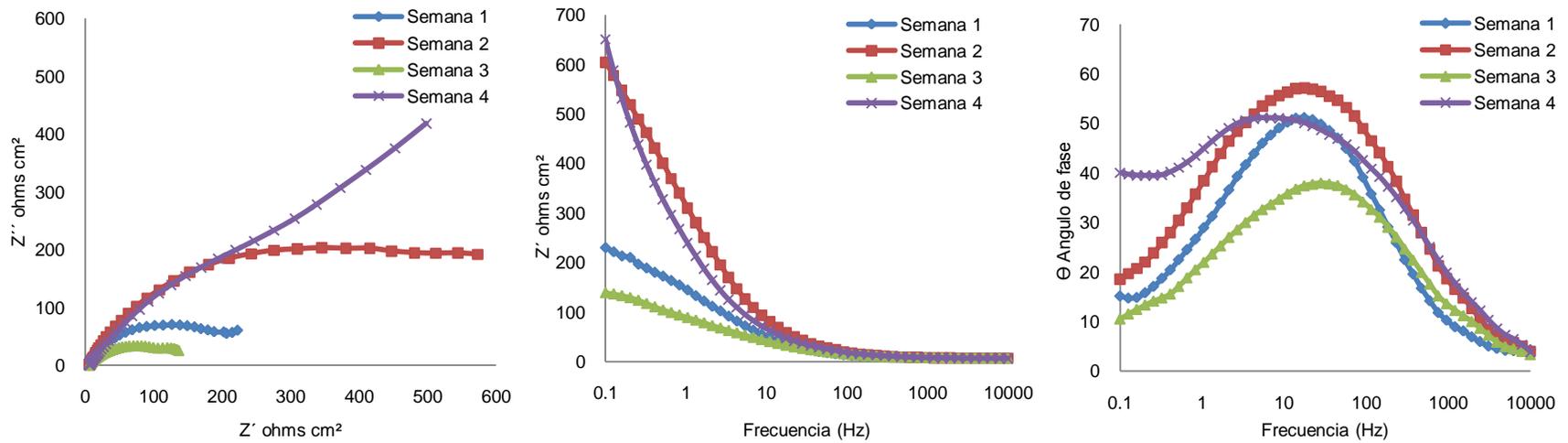


Figura 3.11 Diagrama de Nyquist y Bode del acero inoxidable 316L en solución Ringer A a 37°C en condiciones estáticas.

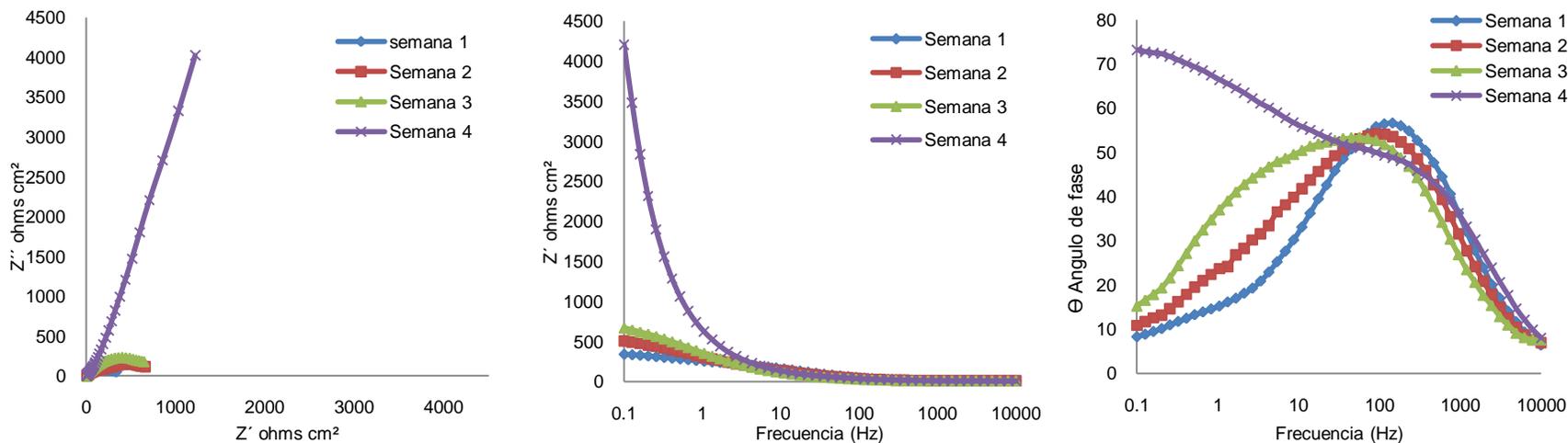


Figura 3.12. Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Ti-6Al-4V en solución Ringer A a 37°C en condiciones estáticas.

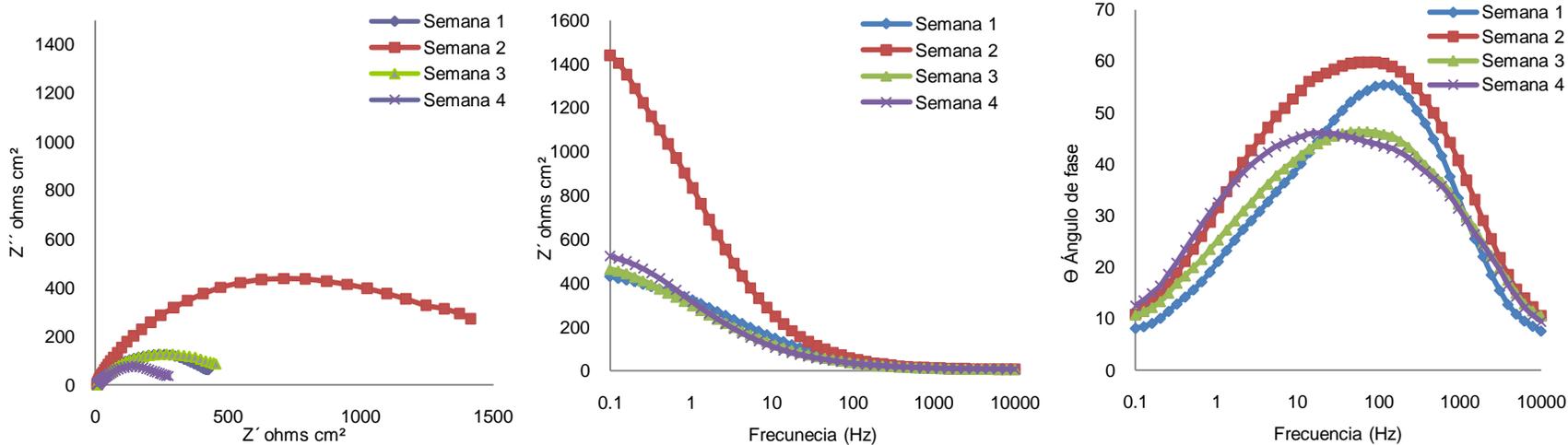


Figura 3.13. Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Co-Cr-Mo en solución Ringer B a 37°C en condiciones estáticas.

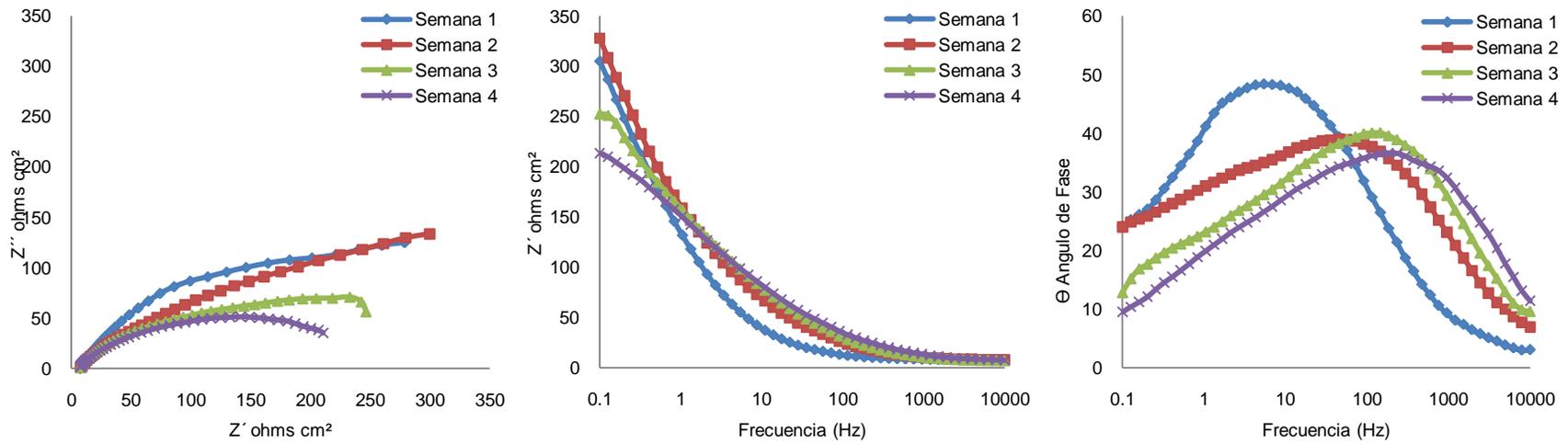


Figura 3.14 Diagrama de Nyquist y Bode del acero inoxidable 316L en solución Ringer B a 37°C en condiciones estáticas.

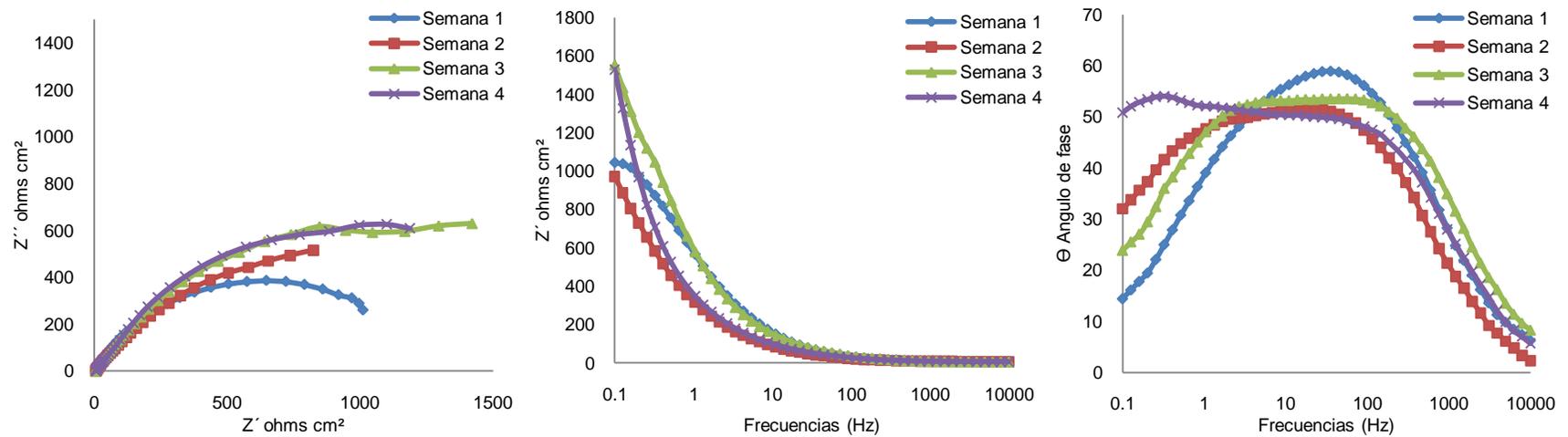


Figura 3.15. Diagrama de Nyquist y Bode de la aleación Ti-6Al-4V en solución Ringer B a 37°C en condiciones estáticas.

3.3.2.1 Velocidad de corrosión obtenida por EIS

Las velocidades de corrosión (V_{corr}) obtenidas por la técnica de EIS, para la cual se calculó suponiendo que la Resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) es igual a la Resistencia a la polarización (R_p), para ello, primeramente se determinó las i_{corr} a partir de la siguiente expresión:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_{tc}A} \quad \text{donde } B = 0.026V$$

$A = \pi r^2$, como $r = 0.25\text{cm}$, $A = \pi(0.25\text{cm}^2) = 0.1963\text{cm}^2$ para cada probeta

En la tabla 3.4 se muestra la i_{corr} de las aleaciones comerciales inmersas en medios artificiales que simulan fluidos corporales a 37°C.

Tabla 3.4. Densidad de corriente obtenida por EIS de las aleaciones comerciales expuestas en diferentes fluidos artificiales a diferentes tiempos.

Solución	Semana	Densidad de corriente (mA/cm^2)		
		Co-Cr-Mo	Acero 316L	Ti-6Al-4V
Tyrode	1	4.730E-04	3.679E-04	9.461E-05
	2	4.567E-04	2.879E-04	4.415E-04
	3	6.971E-04	3.396E-04	----
	4	4.139E-04	5.759E-04	----
Isotónica	1	1.743E-04	4.730E-04	1.152E-04
	2	6.971E-05	3.486E-04	5.298E-05
	3	1.892E-04	3.154E-04	8.278E-05
	4	1.948E-04	3.396E-04	----
Ringer A	1	1.892E-04	5.298E-04	6.623E-04
	2	1.019E-04	1.472E-04	2.649E-04
	3	4.567E-04	7.358E-04	2.208E-04
	4	1.325E-04	----	-----
Ringer B	1	3.784E-04	1.892E-04	1.152E-04
	2	1.892E-04	1.656E-04	4.415E-05
	3	2.208E-04	2.649E-04	3.486E-05
	4	2.547E-04	4.730E-04	2.943E-05

Las densidades de corriente obtenidas muestran que tanto la aleación de Cobalto, así como el acero inoxidable 316L son mayores (del Orden de 10^{-4}) registradas por la aleación de Titanio (del Orden 10^{-5}). A su vez, es importante señalar que las probetas de la aleación de titanio en las soluciones Tyrode, Isotónica y Ringer A, se pasivaron en las últimas semanas de exposición, mientras que una de las probetas de acero 316L,

presenta el fenómeno de difusión de cloruros, el cual se puede observar en la figura 3.11 en el diagrama de Nyquist.

Para el cálculo de la V_{corr} se utilizó una serie de conversiones, las cuales se muestran en el siguiente ejemplo para el acero:

$$V_{corr} = 3.7E^{-4} \frac{A}{cm^2} \left[\frac{1cm^3}{7.86g} \right] \left[55.85 \frac{g}{mol} \right] \left[\frac{1mol}{2eq} \right] \left[\frac{1eq}{96500As} \right] \left[\frac{0.397plg}{1cm} \right] \left[\frac{1000mp}{1plg} \right] \left[\frac{3600s}{1h} \right] \left[\frac{24h}{1dia} \right] \left[\frac{365dias}{1año} \right]$$

$$V_{corr}=167.56mpy$$

En la tabla 3.5 se muestra la velocidad de corrosión (V_{corr}) para cada caso de estudio, las unidades son milipulgadas por año (mpy)

Tabla 3.5. Velocidad de corrosión obtenida por EIS de las aleaciones comerciales expuestas en diferentes fluidos artificiales a diferentes tiempos.

Solución	Semana	Velocidad de corrosión (mpy)		
		Co-Cr-Mo	Acero 316L	Ti-6Al-4V
Tyrode	1	217.8679	166.6186	62.54642
	2	210.3552	130.3972	291.8833
	3	321.0684	153.8018	----
	4	190.6344	260.7944	----
Isotónica	1	80.26711	214.2239	76.14347
	2	32.10684	157.8492	35.026
	3	87.14714	142.816	54.72812
	4	89.7103	153.8018	----
Ringer A	1	87.14714	239.9308	437.825
	2	46.92539	66.64745	175.13
	3	210.3552	333.2372	145.9417
	4	61.003	-----	----
Ringer B	1	174.2943	85.68958	76.14347
	2	87.14714	74.97838	29.18833
	3	101.6717	119.9654	23.04342
	4	117.3135	214.2239	19.45889

Para la aleación de Titanio inmersa en solución Tyrode, durante las 4 semanas se genera un incremento continuo en la velocidad de corrosión, en cambio para las otras dos aleaciones, presentan una misma secuencia de decrementos en las primeras semanas, mientras que en las dos últimas hubo primeramente un incremento y al final un decremento de V_{corr} .

En solución Isotónica el cambio más significativo se lleva a cabo en la aleación de Titanio ya inicialmente V_{corr} es grande y posteriormente ésta disminuye.

En Ringer A y Ringer B las tres aleaciones evaluadas la V_{corr} es similar, sin embargo, la magnitud de los cambios en los incrementos y decrementos son más significativos para la solución Ringer A.

Los diagramas de Nyquist y Bode establecen que para el caso de la aleación de Co-Cr-Mo y el acero inoxidable 316L se generan formaciones de óxido inestable, lo cual ocasiona que estas películas se rompan y que nuevamente comience la formación de la película de óxido, por ello las velocidades de corrosión aumentan y disminuyen en función del tiempo de exposición.

Para la aleación de titanio se forma la capa pasiva estable por lo que el comportamiento es más capacitivo, indicando que la velocidad de corrosión es menor que en las otras dos aleaciones.

En relación a las secuencias y magnitudes de V_{corr} obtenidos por EIS, la mayor reactividad de la solución es el siguiente: Ringer A, Tyrode, Isotónica y Ringer B, provocado por la cantidad de cloruros presentes.

En la figura 3.16 se graficaron las velocidades de corrosión obtenidas por EIS, donde se observa que la aleación de titanio es la que menos se corroe, seguida del acero inoxidable 316L y por último la aleación de Co-Cr-Mo. Cabe señalar que en las últimas semanas para la aleación de Titanio se forma una capa pasiva, la cual ocasiona que la V_{corr} disminuya en mayor intensidad, por lo que en los diagramas de Nyquist no se puede calcular la R_{tc} , por la cual no se registra la velocidad de corrosión en estas condiciones.

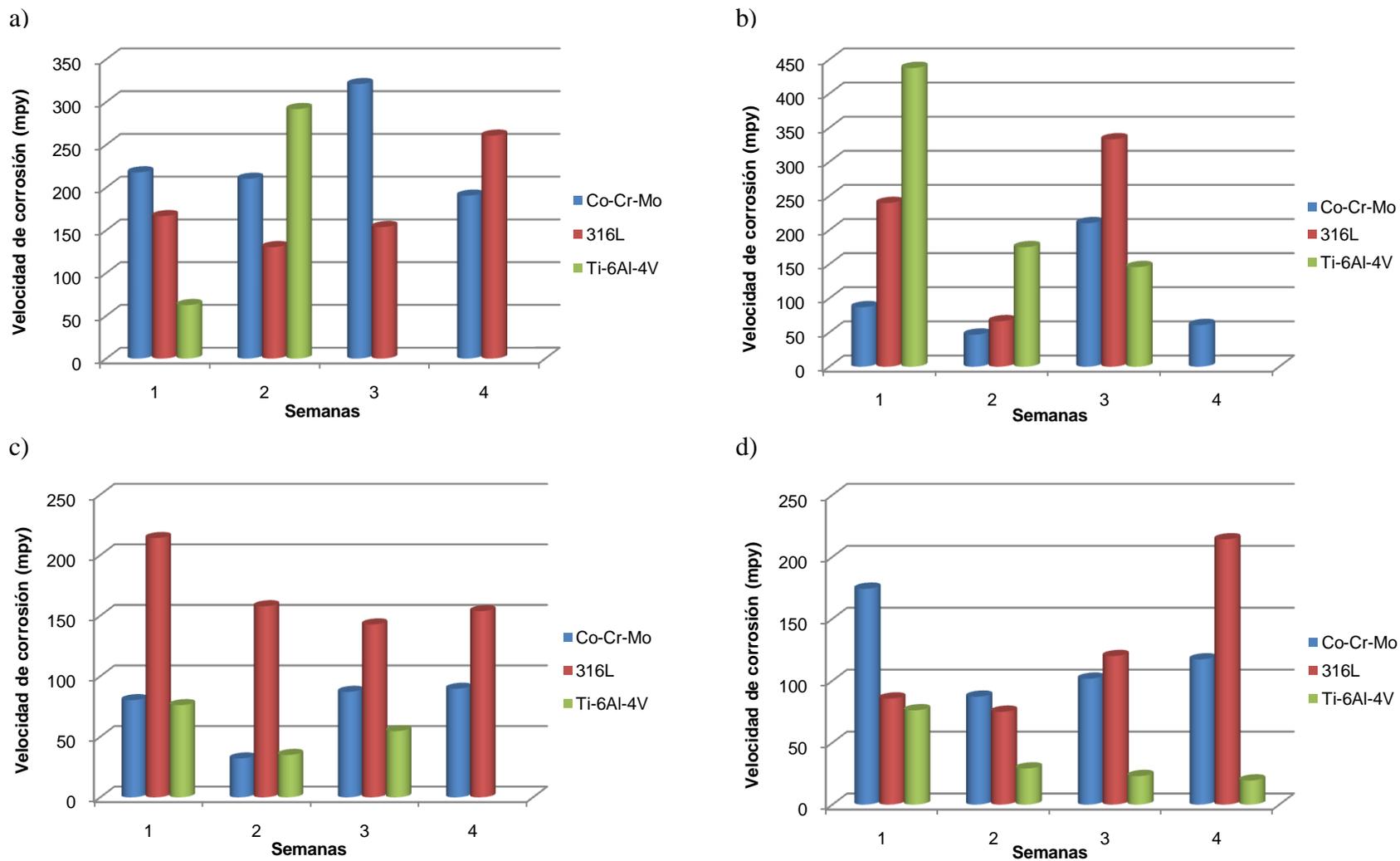


Figura. 3.16. Gráficas de Velocidad de corrosión (mpy) en función del tiempo para las aleaciones Co-Cr-Mo, acero 316L y Ti-6Al-4V, en las diferentes soluciones; a) Tyrode , b) Isotónica, c) Ringer A y d) Ringer B

3.3.2.2. Velocidad de corrosión obtenida por Curvas de Polarización

Velocidades de corrosión (V_{corr}) obtenidas por la técnica de Curvas de Polarización (CP). Primeramente se determinó las pendientes anódicas y catódicas, para que a partir de la siguiente expresión se calcule I_{corr} y posteriormente V_{corr} .

$$i_{corr} = \frac{Ba*BC}{2.3(Ba+Bc)}$$

Ba= Pendiente anódica

Bc= Pendiente anódica

En la figura 3.17 se muestran Curvas de Polarización, obtenidas para el acero 316L, y las aleaciones de Co-Cr-Mo y Ti-6Al-4V en las diferentes soluciones Isotónica, Ringer A, Ringer B y Tyrode a 37°C en condiciones estáticas.

En la tabla 3.6 se muestra los valores de i_{corr} y V_{corr} obtenida por CP de las aleaciones comerciales inmersas en medios artificiales que simulan fluidos corporales a 37°C.

Tabla 3.6. Pendientes anódicas (Ba) y catódicas (Bc), I_{corr} y V_{corr} obtenidas por Curvas de Polarización de las aleaciones comerciales expuestas en diferentes fluidos en condiciones estáticas a 37°C.

Biomaterial	Biofluido	Ba	Bc	I_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (MPY)
Inoxidable 316L	Isotónica	67.11	-25.63	3.47E-02	15990.17
	Tyrode	62.09	-27.12	4.39E-02	20203.75
	Ringer A	47.81	-30.35	7.09E-02	32668.1
	Ringer B	77.79	-22.94	2.78E-02	12788.84
Co-Cr-Mo	Isotónica	60.56	-77.39	8.34E-02	37772.94
	Tyrode	29.88	-29.052	9.13E-02	41356.94
	Ringer A	37.97	-30.40	1.30E-01	58936.42
	Ringer B	31.17	-32.56	1.89E-01	85626.69
Ti-6Al-4V	Isotónica	58.57	-24.53	3.60E-03	2381.514
	Tyrode	60.38	-23.56	3.30E-03	2179.99
	Ringer A	66.21	-18.93	2.26E-03	1495.776
	Ringer B	47.95	-33.87	9.84E-03	6508.353

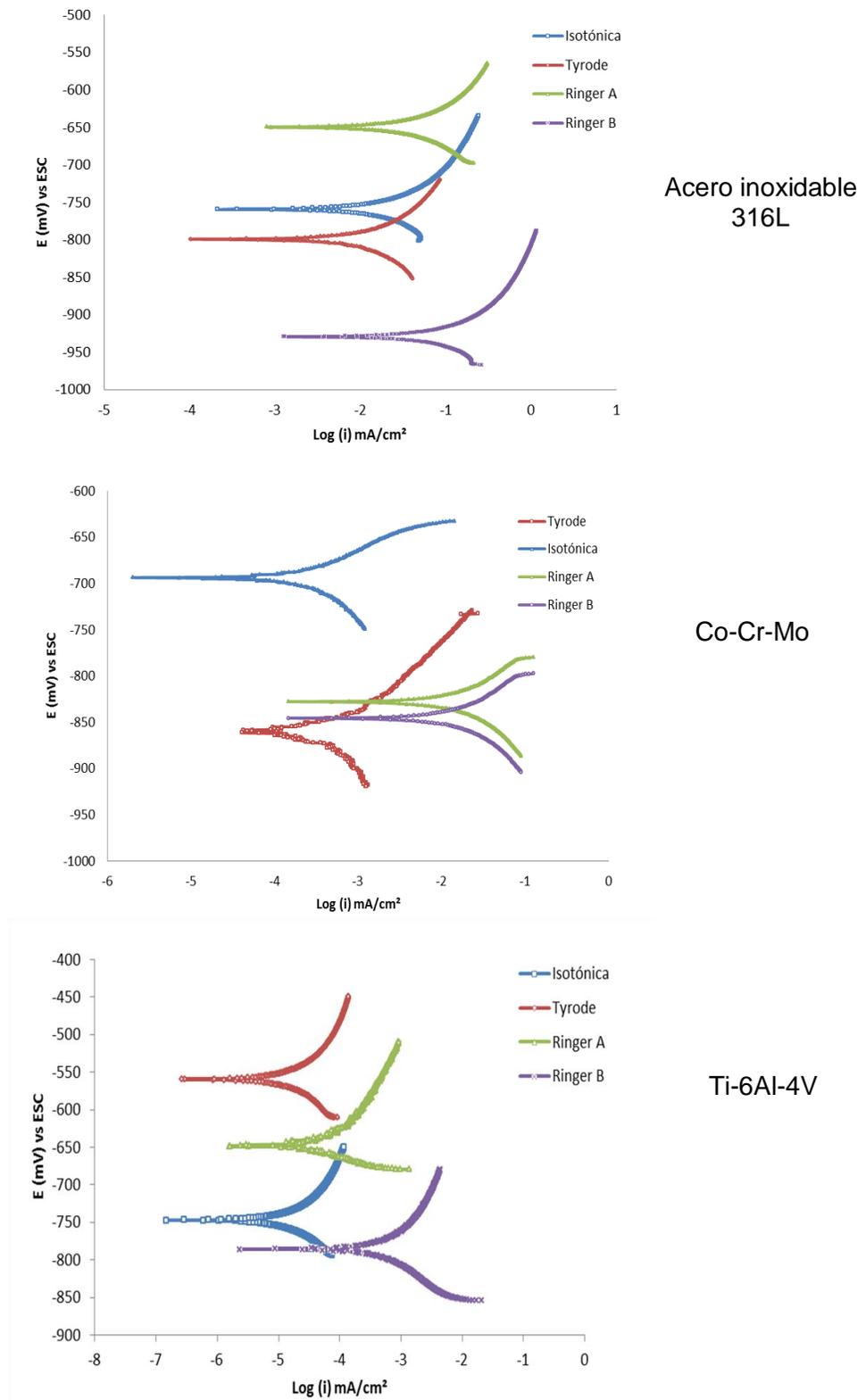


Figura 3.17. Curvas de Polarización, a) 316L b) Co-Cr-Mo y c) Ti-6Al-4V en las diferentes soluciones Isotónica, Ringer A, Ringer B y Tyrode a 37°C en condiciones estáticas

Las velocidades de corrosión obtenidas por CP se muestran en la figura 3.18 donde se puede establecer que la aleación de Titanio en todas las soluciones presenta la menor velocidad de corrosión, seguida del acero inoxidable y por último la aleación de Cobalto.

De acuerdo a los resultados de V_{corr} , la solución más agresiva es la Ringer B debido a la alta concentración de cloruros, sin embargo el acero inoxidable tiene un buen comportamiento en ésta solución.

La aleación de cobalto presenta los valores más altos de V_{corr} , no obstante todavía es aceptable la respuesta obtenida en las curvas de polarización para que ésta funcione como biomaterial.

Las velocidades de corrosión obtenidas por CP presentan uno o dos ordenes de magnitud por arriba de las obtenidas por EIS, este comportamiento no significa que este mal la técnica ya que los resultados tienen la misma tendencia. Es importante señalar que las curvas de polarización se obtuvieron al finalizar la prueba, debido a que es una prueba destructiva, en cambio las obtenidas por EIS al ser una técnica de bajo campo alcanza monitorearse en todo el tiempo de exposición de la prueba.

En el caso de Ti-6Al-4V se observa con claridad que al finalizar la prueba, ésta aleación ya presenta una película pasiva lo que origina que se obtenga velocidades de corrosión muy bajas en comparación con las otras dos aleaciones, las cuales no presentaron este fenómeno.

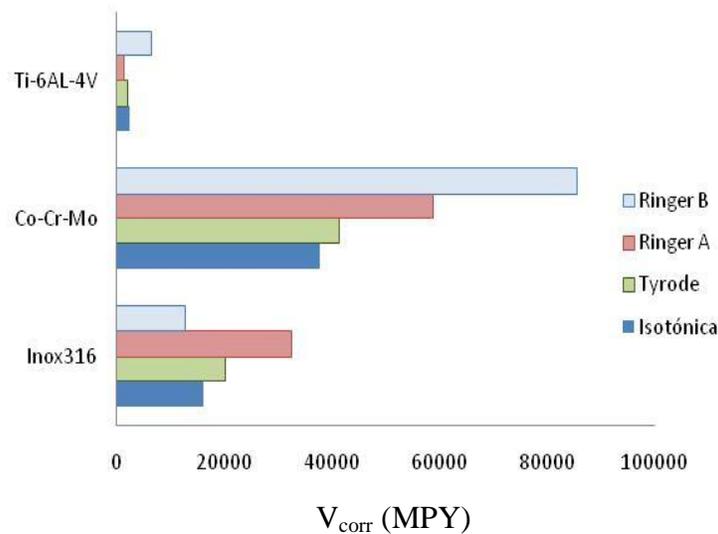


Figura 3.18. Velocidades de corrosión del acero 316L, aleaciones de Co-Cr-Mo y Ti-6Al-4V en solución Isotónica, Tyrode, Ringer A y Ringer B a 37°C

Conclusiones

En este trabajo de investigación se compararon las aleaciones de Co-Cr-Mo, el acero inoxidable 316L y Ti-6Al-4V, donde se determinó que las aleaciones presentan un comportamiento idóneo para ser usadas como implantes médicos presentando bajas velocidades de corrosión (del mismo orden de magnitud).

1. El OCP muestra la modificación de reacciones anódicas y catódicas ocasionando desplazamientos de potencial, que dependerá de las interacciones que se generen en el sustrato metálico.
2. Mediante el seguimiento mediante la técnica de EIS se puede establecer cómo cambian las interacciones del fluido con la superficie metálica de los biomateriales en función del tiempo.
3. La aleación de Ti-6Al-4V al estar en contacto con los fluidos fisiológicos inicialmente presenta una etapa resistiva que en función del tiempo ésta se vuelve capacitiva, estableciendo la formación de una película pasiva estable. Por lo que la reacción química (formación de óxido de titanio) que puede causar un efecto favorable sobre el hueso neoformado.
4. La evaluación electroquímica de materiales que se utilicen como prótesis, es indispensable que se realice antes de ser insertada, debido a que puede inferir problemas de corrosión localizada o generalizada por problemas de pasivación.
5. El desarrollo de materiales metálicos para lograr la reparación funcional y de reconstrucción de tejido óseo, debe prestar especial atención a la caracterización de superficies de los sustratos, para su aplicación en el desarrollo de plataformas utilizables en la ingeniería biomecánica así como en la interacción de entidades biológicas.

ANEXO

A-1 Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión

A-1.1. Potencial a Circuito Abierto

La técnica de potencial a circuito abierto mide la diferencia de potencial del metal cuando éste se encuentra sumergido en un medio corrosivo. Este potencial está en función de parámetros del sistema (temperatura, pH, composición química del electrolito y del metal en estudio, etc.). Es una prueba sencilla de realizar, a su vez suministra la menor cantidad de información mecanística, puesto que la interpretación de los datos obtenidos sólo se basa en el potencial medido al sistema (E_{corr}). Es por ello que se recomienda realizar conjuntamente alguna otra técnica electroquímica para monitorear al mismo tiempo los cambios que se registran en el sistema.

A-1.2. Curvas de polarización

Mediante el uso de las curvas de polarización de cada una de las reacciones del sistema electroquímico es posible determinar las velocidades de corrosión. De ahí la importancia de su utilización en los estudios de corrosión. Las curvas de polarización pueden ser galvanostáticas o potencioestáticas. Las primeras se obtienen imponiendo una corriente constante y midiendo el potencial a través de un electrodo de referencia (ER), la curva de polarización completa se encuentra realizando el mismo ejercicio para diferentes valores de corriente. En el caso de las segundas, se utiliza un circuito electrónico que mantiene el potencial constante y que tiene al mismo tiempo una gran velocidad de respuesta. La curva de polarización en este caso se obtiene a partir de valores de corrientes medidos para cada potencial.

Si la probeta muestra una resistencia positiva en todo el intervalo de corrientes, la curva galvanostática será igual a la potencioestática. Sin embargo, si el sistema presenta un intervalo de resistencia negativa, tal como sucede durante la pasivación, la curva galvanostática presentará una discontinuidad en su trazado. Esta es la razón por la cual son más utilizadas las curvas de tipo potencioestáticas. En la tabla I-1 se hace una comparación entre ambos tipos de curvas de polarización [24].

Tabla I-1: Comparación entre curvas polarización galvanostáticas y potencioestáticas [24].

Curvas galvanostáticas	Curvas potencioestáticas
Equipo experimental más sencillo y de menor costo	Equipo electrónico más complejo y costoso
No es posible tener toda la curva para un metal pasivable	Es posible obtener la curva para cualquier material
Son poco utilizadas debido a sus limitaciones	Son utilizadas con mayor frecuencia dado que es posible evaluar cualquier metal sin tener discontinuidad alguna en la lectura

A-1.3. Extrapolación de Tafel

La técnica de extrapolación de Tafel está fundamentada en la aplicación de curvas de polarización de tipo potencioestáticas para obtener velocidades de corrosión de un metal sumergido en una solución. Para explicar la aplicación del método, se utilizará la curva de polarización del hierro en un medio ácido que se muestra en la figura I-1. En cuanto el metal se sumerge en la solución, tras el sistema haber alcanzado el estado estacionario, la lectura del potencial en la superficie a circuito abierto (E_{corr}) es registrada mediante un potencioestato. A este potencial todos los electrones generados en la oxidación del metal son consumidos en reacciones de reducción simultáneamente. Nótese que a este potencial la velocidad de corrosión no es cero, sin embargo, no es posible medir la corriente de corrosión debido a que la corriente neta es cero ($i_{tot} = i_a + |i_c|$). Al aplicar una corriente anódica ($i_{app} = i_a - |i_c|$) a partir de E_{corr} se obtiene la parte anódica de la curva de polarización. El incrementar la corriente anódica disminuye la reacción de reducción en la superficie al ser ésta polarizada en sentido positivo. A corrientes anódicas aplicadas superiores, la corriente catódica es insignificante respecto de la corriente anódica, por lo tanto, la corriente aplicada (i_{app}) es virtualmente igual a la densidad de corriente anódica. En estas condiciones es posible obtener la pendiente de Tafel. La obtención de la parte catódica de la curva de polarización se realiza de manera similar [25].

Las líneas de Evans mostradas en la figura I-1 son la clave para el método de extrapolación de Tafel. A potenciales alejados de E_{corr} , las densidades de corriente aplicadas reflejan la cinética de sólo una de las dos reacciones. Extrapolando las regiones lineales de la curva de polarización que se encuentran alejadas de E_{corr} lleva a una

intersección con E_{corr} . A esta intersección corresponde i_{corr} , la corriente de corrosión. Asumiendo corrosión de tipo uniforme en la superficie, las leyes de Faraday pueden ser utilizadas para convertir i_{corr} a velocidades de penetración para propósitos de diseño. Nótese que pueden obtenerse las densidades de corriente de corrosión para las dos reacciones [25].

Precauciones al utilizar extrapolación de Tafel

Es muy común que se presenten la graficas del método en escala semilogarítmica como se presenta en la figura I-1 Desafortunadamente, esta escala magnifica los errores en la extrapolación. Para tener una mayor precisión, al menos una de las ramas debe exhibir un comportamiento lineal a lo largo de al menos una década. Además, la extrapolación debe empezar entre 50 y 100 mV a partir de E_{corr} . Estas dos reglas mejoran la estimación de i_{corr} . También es posible manejar paquetes de cómputo de electroquímica que aplican algoritmos para manejar los datos y tener una mejor precisión.

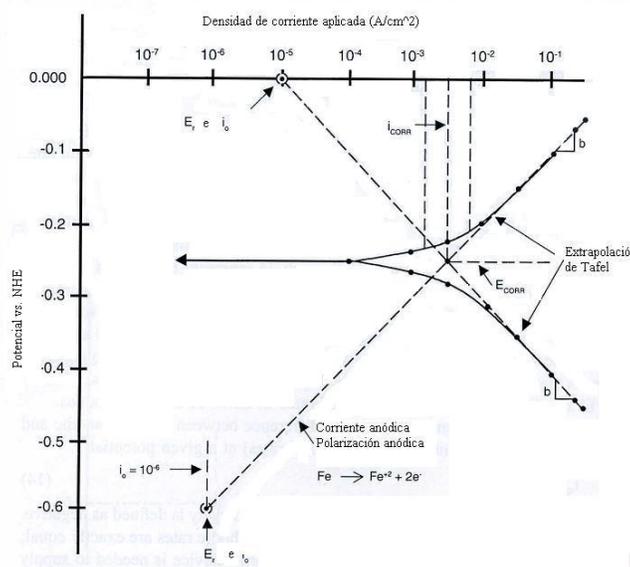


Figura I-1: Extrapolación de Tafel para predecir velocidades de corrosión [25].

Otro error común que se comete es asumir corrosión uniforme a lo largo de la superficie en casos donde se tiene corrosión localizada. El utilizar el método en este caso puede llevar a conclusiones erróneas [25].

También existen factores que llevan a un comportamiento no lineal. En polarizaciones catódicas es posible que dicha reacción sea controlada difusionalmente lo que llevaría a un comportamiento no lineal que impediría obtener la pendiente de Tafel.

Otro factor importante son las caídas óhmicas en la solución que pueden afectar la curvatura de a región de Tafel, lo que puede llevar a cometer errores al estimar altas velocidades de corrosión si es que no son compensadas [25].

A-1.4. Resistencia a la polarización

En 1957, Stern y Geary definieron a la resistencia a la polarización de un material como la tangente a la curva potencial- densidad de corriente $\left(\frac{\Delta E}{\Delta i}\right)$ evaluada muy cerca del potencial de corrosión. El uso más importante de esta técnica es la información que da acerca de la velocidad de corrosión uniforme del sistema.

La técnica de Resistencia a la polarización, permite la determinación de velocidades de reacción interfacial instantáneas como velocidades de reacción e intercambio de densidades de corriente de un sistema [26].

La siguiente relación se observa experimentalmente entre la densidad de corriente aplicada y el potencial para un electrodo corroyéndose en la ausencia de reacciones paralelas de óxido-reducción. La aplicabilidad de esta simple relación cuenta con la presencia de una particular reacción catódica y otra anódica, ambas controladas por la transferencia de carga [24].

$$j = j_a + j_c = i_{corr} \left[e^{\frac{2,3(E-E_{corr})}{b_a}} - e^{\frac{-2,3(E-E_{corr})}{b_c}} \right]$$

Donde b_a y b_c son los parámetros anódicos y catódicos de Tafel, dados por las pendientes de las curvas de polarización en los regímenes anódico y catódico de Tafel, respectivamente.

Muchos investigadores han observado experimentalmente que la $i_{aplicada}$ es aproximadamente lineal con relación al sobrepotencial aplicado, dentro de unos pocos milivoltios de polarización desde E_{corr} . Stern y Geary simplificaron la expresión cinética para proveer una aproximación con la cinética de la reacción controlada por la transferencia de carga dada por la ecuación anterior para el caso de pequeños sobre potenciales con respecto a E_{corr} . La ecuación anterior, puede ser linealizada

matemáticamente por medio de series de expansión y mediante la eliminación de altos términos cuando $\frac{\Delta E}{\beta} < 0,1$. Esta relación simplificada tiene la siguiente forma: [26]

$$R_p [\Omega \cdot \text{cm}^2] = \left[\frac{\Delta E}{\Delta i_{\text{aplicada}}} \right]_{E-E_{\text{corr}} \rightarrow 0} = \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right)$$

Rearreglando

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3 R_p} \cdot \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p}$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización dada por $\left[\frac{\delta E}{\delta i_{\text{aplicada}}} \right]_{t=0}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] y B es una constante de proporcionalidad. De la ecuación anterior se deduce que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la Resistencia a la polarización. Cuando la transferencia de carga es asumida en la ecuación anterior, la R_p es igual a la transferencia de carga (R_{tc}). Las unidades de R_p son ohms obtenidos de los datos de $E - i_{\text{aplicada}}$ cuando la corriente aplicada no está normalizada por el área del electrodo. Tales datos deben ser multiplicados por el área del electrodo para obtener $R_p [\Omega \cdot \text{cm}^2]$. Lo que indica que la velocidad de corrosión por unidad de área es independiente del área del electrodo.

El factor B es dominado por las pendientes anódica y catódica de Tafel (β_a, β_c) en igual proporción. Por lo anterior, el control catódico de transferencia de masa, tal como resulta en $B = \beta_c / 2,3$. Similarmente, el control anódico de transporte de masa resulta en $B = \beta_a / 2,3$.

El conocimiento de β_a, β_c y R_p permiten la determinación directa de la velocidad de corrosión en cualquier tiempo usando la última ecuación. La i_{aplicada} con frecuencia es aproximadamente lineal con el potencial dentro 5 mV a 10 mV de E_{corr} .

A-1.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) basa su funcionamiento en la respuesta de un electrodo (metal en corrosión) a señales de potenciales de baja amplitud de corriente alterna a una amplia variedad de frecuencias. EIS puede determinar en principio una cantidad de parámetros fundamentales relacionados a la cinética electroquímica y ha sido sujeto a mucha investigación. En estudios de corrosión ha sido posible generar los espectros medidos mediante esta

técnica por medio de circuitos eléctricos equivalentes compuestos de elementos tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. [27, 28].

La respuesta en corriente dependiente del tiempo $I(t)$ de una superficie de electrodo a una señal sinusoidal de potencial alterno $V(t)$ ha sido expresado como una impedancia dependiente de la frecuencia $Z(\omega)$, a la relación de impedancias y frecuencias es la que se le conoce como “espectro de impedancias” donde $Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)}$, $t = tiempo$, $V(t) = \sin \omega t$, $I(t) = I_0 \sin \omega t + \theta$ y $\theta = \text{ángulo de fase entre } V(t) \text{ y } I(t)$.

Diversos procesos en la superficie absorben energía eléctrica a frecuencias discretas, causando un retraso y provocando un ángulo de fase cuantificable, entre la señal de entrada y la respuesta del sistema. Estos procesos han sido simulados por circuitos resistivo-capacitivos [27].

La impedancia, $Z(\omega)$, puede ser expresado en términos de su componente real, $Z'(\omega)$, e imaginaria, $Z''(\omega)$ de acuerdo a la siguiente expresión.

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega)$$

El comportamiento de la impedancia de un electrodo puede ser visualizado en un grafico $Z''(\omega)$ como función de $Z'(\omega)$ en el llamado diagrama de Nyquist o en diagramas del $\log |Z|$ y contra la frecuencia, ω , en ciclos por segundo (hz) donde $\omega = 2\pi f$.

Estos diagramas se muestran esquemáticamente en la figura I-3 para un circuito resistivo-capacitivo comúnmente empleado como equivalencia para una superficie que es corroída en un proceso bajo control activacional. En la figura I-2 (a) se distinguen los parámetros R_Ω y R_p en el diagrama de Nyquist, la primera se obtiene a altas frecuencias mientras que la segunda se obtiene a bajas frecuencias. R_p , que es posible obtenerlo de la figura (a) es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, R_ω es un parámetro que está comúnmente relacionado a la resistencia del electrolito y C para este mismo caso se atribuye al valor de la capacitancia de la doble capa [27].

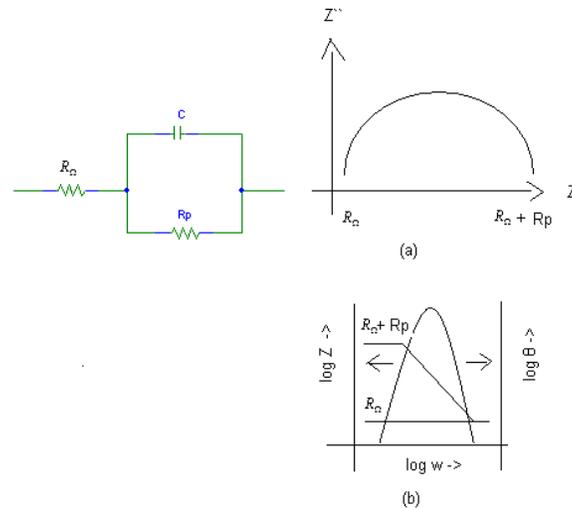


Figura 1-2: Gráficos obtenidos a partir del circuito mostrado que simula un electrodo que es corroído: (a)Gráfico de Nyquist; (b)Gráfico de Bode; ambos esquemáticos [27].

En el caso común de control difusional en el electrolito (polarización por concentración) o de una película sobre la superficie o recubrimiento, se debe incluir un componente resistivo adicional conocido como impedancia de Warburg, W . W se puede visualizar en un diagrama de Nyquist como una línea a 45° entre los dos ejes a bajas frecuencias.

Precauciones al utilizar EIS

Algunos factores que pueden provocar resultados erróneos al utilizar esta técnica son [27, 28]:

La oxidación de alguna otra especie electroactiva además de la corrosión del metal en cuestión, un cambio en el potencial de circuito abierto o en el potencial de corrosión durante el tiempo tomado para efectuar la prueba, el uso potenciales muy altos que invalidan la teoría lineal sobre la que se sustenta EIS, o bien, una resistencia óhmica del electrolito y distribuciones de corriente y potencial no uniforme.

La norma ASTM estándar G 106 es un esfuerzo para la práctica de verificación de algoritmos y equipo por medio de los cuales se realizan las mediciones de EIS.

Además, la norma incluye un apéndice donde se hace una revisión de dicha técnica.

Tabla I-2: Comparación entre EIS y las técnicas de corriente directa (CD) [27, 28].

Espectroscopia de impedancia electroquímica	Técnicas electroquímicas de corriente directa
Es una técnica llamada no destructiva debido a que el electrodo de trabajo se polariza en un rango de 10mV anódicos y catódicos.	Excepto por R_p , tanto Extrapolación de Tafel y curvas de polarización imponen grandes polarizaciones que destruyen la superficie metálica.
Conserva las ventajas de las técnicas de CD y agrega información que no puede ser obtenida con técnicas de CD.	La información que se tiene en estos métodos es limitada. Por ejemplo, en sistemas donde la resistencia del electrolito es muy significativa, R_p no puede ser utilizada al no separar componentes resistivos.
Las reacciones de corrosión suelen ser lentas requiriendo bajas frecuencias que bien pueden ser obtenidas con técnicas de CD sin necesidad de requerir equipo costoso.	La instrumentación es menos complicada, ciertas mediciones se facilitan mediante estos métodos.
Esta técnica puede ser utilizada en el campo	También es posible utilizar estas técnicas en el campo.
Esta técnica requiere sólidos conocimientos tanto de electroquímica como de circuitos de corriente alterna para dar buena interpretación a los resultados.	Los análisis de resultados suelen complicarse menos en relación con EIS.

BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS

[1] AGUILAR Guillermo, *El hombre y los materiales*. Fondo de Cultura Económica, México, 2008.

[2] PIÑA María Cristina; MEDINA Nelly, “Los materiales de implante”, *Materiales avanzados*, [Artículo]. Instituto de Investigaciones en Materiales, Ciudad Universitaria, UNAM, México, 2004.

[3] VALLET-REGÍ María, “Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos”, *Asociación Española de Científicos*, [Artículo]. Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense, Madrid, 2004.

[4] VALLET-REGÍ María; MUNUERA Luis, *Biomateriales aquí y ahora*. Dykinson, Madrid, 2000.

[5] MICHARDI Alexandra, “Nuevo tratamiento de oxidación en aleaciones de NiTi para aplicaciones biomédicas”. *Caracterización superficial y respuesta biológica in vitro*, [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Catalunya, España, Diciembre 2005.

[6] GUELCHER Scott A.; HOLLINGER Jeffrey, “An Introduction to biomaterials”, *The biomedical Engineering Series*. Taylor & Francis Group, USA, 2006.

[7] PAVÓN Juan José, *Fractura y Fatiga por Contacto de Recubrimientos de Vidrio Sobre Ti6Al4V para Aplicaciones Biomédicas*, [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Catalunya, Septiembre 2006.

[8] RODRÍGUEZ Daniel, *Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas*, [Tesis Doctoral]. Universidad Politécnica de Catalunya, Octubre 1999.

- [9] SANZANA Edgardo, *Estudio comparativo de la utilidad de los cementos y vidrios basados en fosfatos de calcio como sustitutivos óseos en defectos cavitarios experimentales*, [Tesis Doctoral]. Universitat de Barcelona, 2004.
- [10] RATNER Buddy; HOFFMAN Allan, *Biomaterials Science An Introduction to Materials in Medicine*, [Artículo]. 2nd Edition. Elsevier Academic Press 2004
- [11] GIL F.J ; GINEBRA M.P; Planell J.A., *Conceptos Básicos en Biomecánica, metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros Biomecánica*, VII, 13 (73-78), [Artículo]. Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, 1999.
- [12] LÓPEZ D.A.; DURÁN A.; CERÉ S., *Caracterización Superficial de Acero Inoxidable AISI 316L En Contacto con Solución Fisiológica Simulada*. [Artículo]. INTEMA. Fac. de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina, 2004.
- [13] Sociedad Vegetariana Británica (Vegetarian Society UK), “El Hierro”, [Artículo]. <http://www.ivu.org/spanish/trans/vsuk-iron.html>. (Mayo 2010).
- [14] DEVLIN T. M. “*Bioquímica*”, [Artículo]. 4^a edición. Reverté, Barcelona, 2004.
- [15] WONG J.Y; BRONZINO, J.D., “*Biomaterials*”, [Artículo]. CRC Press. USA, 2006.
- [16] “Inorganic chemistry”, [Artículo]. Academic Press, (2001).
- [17] GARCÍA J. L.; HERNANDO DE LARRAMENDI C.; MUÑOZ D.; GASTAMINZA G.; *Reacciones alérgicas/inmunológicas a materiales empleados en Cirugía Ortopédica y Traumatología*, Materiales internos, [Artículo]. Benidorm (Alicante), 2004.
- [18] COUGHLAN, M. P. “The role of molybdenum in human biology”. *Journal of Inherited Metabolic Disease* 6. UK, 1983.
- [19] GIACCHI J., MORANDO C., FORNARO O. and H. Palacio. *Análisis Microestructural de Aleaciones Co-Cr-Mo para Implantés*. Artículo. IFIMAT Instituto de Física de Materiales Tandil. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires.

[20] BUNEA D., BOJIN D., ZAMFIR S., MICULESCU F., MICULESCU M. *Experimental Researches Concerning The Co-Cr-Mo Alloys*. Used in Implantology. European Cells and Materials Vol. 5. Suppl. 1. (Politehnica University from Bucharest, Romania 2003.

[21] ASM Handbook. "Metallography and microstructures" Vol 9. 2004

[22] ASM International, "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys", Ed. Boyer, R., Welsh, G. y Collings, E. W., ASM International, OH, 1994.

[23] EL´SHEIKH H.F., MACDONALD B.J., HASHMI M.S. "*Finite element simulation of the hip joint during stumbling a comparison between static and dynamic loading*". Artículo. School of Mechanical and Manufacturing engineering. Centre for Engineering Design and Manufacture, Dublin City University. Elsevier Science, 2003.

[24] GALVELE José R. Corrosión Programa regional de Desarrollo Científico y Tecnológico. Departamento de asuntos científicos. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos. Washington, D.C., 1979.

[25] KELLY R., et al. Electrochemical techniques in corrosión science and engineering 1º Edición, Ed Marcel Dekker, 2003.

[26] SCULLY, J.R. *Polarization Resistance Method for determination of instantaneous corrosión rates* Corrosion Vol. 56, No. 2, NACE International, 2000.

[27] DENNY A., JONES. *Principles and prevention of corrosion* 2º edición. Ed Prentice Hall, 1996.

[28] MEAS Y, F.J RODRÍGUEZ, J. GENESCÁ, J. MENDOZA, R. DURAN, J. URUCHURTU, J.M. MALO, E.A. MARTÍNEZ, J.G. CHACÓN, C. GAONA, F. M. ALMERAYA, J.G. GONZÁLEZ. Técnicas Electroquímicas para el control y el estudio de la corrosión. Universidad Nacional Autónoma de México, 2000.