

# **CORROSIÓN GALVÁNICA ENTRE IMPLANTES DENTALES Y SUPRAESTRUCTURAS PROTÉSICAS DISEÑADAS CON ALEACIONES DE DISTINTA NATURALEZA.**



VNIVERSITAT  
D VALÈNCIA

**ANA MELLADO VALERO**

Máster Universitario en Ciencias Odontológicas

Departamento de Estomatología

Universidad de Valencia

**Tutoras:**

**Dra. Anna Neus Igual Muñoz**

**Dra. M<sup>a</sup> Fernanda Solá Ruiz**

**Valencia, Diciembre 2011**

“El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra”.

Claude Bernard (1813-1878) *Fisiólogo francés*

<b>ANEXO: ABREVIATURAS Y DEFINICIONES.....</b>	<b>5</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1. EFECTOS DEL MATERIAL, DISEÑO Y CARACTERÍSTICAS DE LA SUPERFICIE DEL IMPLANTE SOBRE LA OSEOINTEGRACIÓN.....</b>	<b>8</b>
<b>I.2. ESTRUCTURAS PROTÉSICAS ANCLADAS SOBRE IMPLANTES..</b>	<b>11</b>
<b>I.3. MATERIALES EMPLEADOS ACTUALMENTE EN IMPLANTOLOGÍA ORAL .....</b>	<b>13</b>
I.3.1- TITANIO Y SUS ALEACIONES.....	13
I.3.2- ALEACIONES DE ORO.....	16
I.3.3- ALEACIONES DE Co-Cr.....	17
I.3.4- ALEACIONES DE Ni-Cr-Ti (TILITE®).....	18
<b>I.4. CORROSIÓN.....</b>	<b>19</b>
I.4.1- DEFINICIÓN.....	19
I.4.2- TIPOS.....	19
I.4.3- PASIVACIÓN.....	30
<b>I.5. CORROSIÓN DE IMPLANTES METÁLICOS EN LA CAVIDAD ORAL. CORROSIÓN GALVÁNICA.....</b>	<b>33</b>
I.5.1- EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN GALVÁNICA: ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS Y CURVAS DE POLARIZACIÓN.....	36
<b>II. OBJETIVO.....</b>	<b>40</b>
<b>III. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>
<b>III.1. MATERIALES.....</b>	<b>41</b>
<b>III.2. ELECTROLITO.....</b>	<b>43</b>
<b>III.3. PREPARACIÓN SUPERFICIAL.....</b>	<b>43</b>
<b>III.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.....</b>	<b>45</b>
III.4.1- MONTAJE EXPERIMENTAL.....	45

III.4.2. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	47
a) Potencial a Circuito Abierto (OCP).....	47
b) Curvas de Polarización Potenciodinámica.....	48
c) Corrosión galvánica: Potencial Mixto.....	49
<b>IV. RESULTADOS.....</b>	<b>51</b>
<b>V. DISCUSIÓN.....</b>	<b>65</b>
<b>VI. CONCLUSIONES.....</b>	<b>72</b>
<b>VII. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>73</b>

## ANEXO: ABREVIATURAS Y DEFINICIONES.

### Abreviaturas:

Titanio c.p.: Titanio comercialmente puro.

Co-Cr: aleación de cobalto-cromo

Ni-Cr-Ti: aleación de níquel-cromo-titanio

TiG1: titanio comercialmente puro grado 1

TiG4: titanio comercialmente puro grado 4

Ti-6Al-4V: aleación de titanio-aluminio-vanadio (titanio grado5)

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

nm: nanómetros

μm: micrómetros

V: voltios

g: gramos

s: segundos

Eq: equivalente electroquímico de metal. Corresponde al Peso atómico / valencia del metal

E: potencial

E<sub>c</sub>: potencial catódico

E<sub>a</sub>: potencial anódico

$\log |i|$ : logaritmo del valor absoluto de la densidad de corriente

### Definiciones:

**(OCP) Potencial a circuito abierto:** Potencial de un electrodo medido con respecto a un electrodo de referencia cuando no circula intensidad de corriente desde o hacia él.

**(E<sub>corr</sub>) Potencial de corrosión:** Potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica.

**(I<sub>corr</sub>) Intensidad de corrosión:** Intensidad de corriente que circula por una pila electroquímica cuando el potencial aplicado es el potencial de corrosión (E<sub>corr</sub>).

**(i<sub>corr</sub>) Densidad de corriente de corrosión:** Intensidad de corriente por unidad de superficie que circula por una pila electroquímica cuando el potencial aplicado es el potencial de corrosión.

**(E<sub>p</sub>) Potencial de pasivación:** valor de potencial al cual comienza el fenómeno de pasivación (formación de la capa pasiva)

**(I<sub>p</sub>) Intensidad de corriente de pasivación:** Intensidad de corriente que permanece estable durante un intervalo de potenciales (zona de pasivación), y que se alcanza tras una caída de la intensidad debido a la formación de una capa pasiva.

**(i<sub>p</sub>) Densidad de pasivación:** Intensidad de corriente de pasivación por unidad de superficie.

**(E<sub>b</sub>) Potencial de Rotura o “Breackdown”:** Valor del potencial a partir del cual la capa pasiva comienza el proceso de oxidación y/o el medio comienza a oxidarse, pasando a la zona de transpasivación.

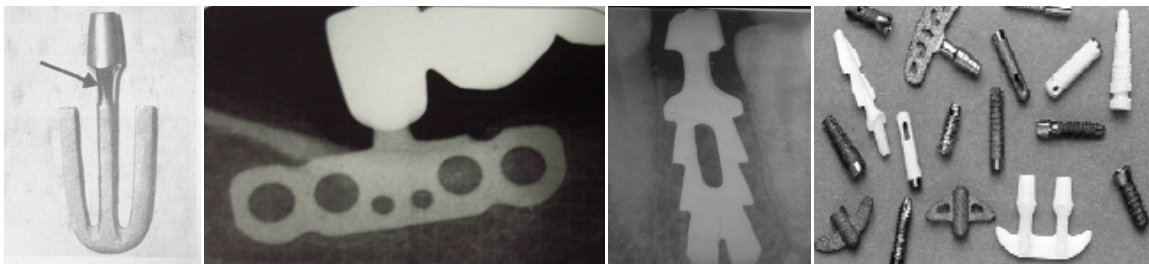
**(E<sub>rp</sub>) Potencial de repasivación:** Valor del potencial a partir del cual se produce la regeneración de la capa pasiva sobre la superficie del metal o aleación.

**(E<sub>m</sub>) Potencial mixto:** Potencial registrado en el punto de intersección entre la rama anódica de la curva de polarización del material menos noble, con la rama catódica de la curva de polarización del material más noble.

**(i<sub>g</sub>) Densidad de corriente galvánica:** Densidad de corriente registrada al potencial mixto (en el punto de intersección de las curvas de polarización de los materiales que componen el par galvánico).

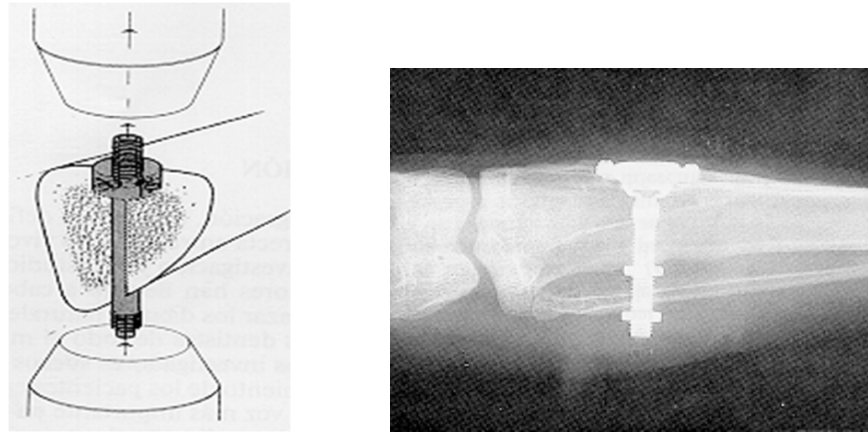
## I. INTRODUCCIÓN:

La aparición de los implantes dentales revolucionó la práctica odontológica. Desde principios del siglo XX se han utilizado diferentes materiales para su fabricación como metales y sus aleaciones, cerámicas y carbonos, y polímeros sintéticos. Así mismo se utilizaron diferentes sistemas de implantes (fig.1), clasificados en función de su modalidad de colocación y su diseño en: implantes subperiósticos, implantes endóseos con encapsulado fibroso e implantes endóseos en contacto directo con el tejido óseo, es decir, implantes oseointegrados, que son los únicos aceptados en la actualidad.



**Figura 1.** Primeros sistemas de implantes previos al desarrollo de los diseños roscados fabricados en titanio.

La implantología contemporánea tiene su origen en los estudios desarrollados en la Universidad de Lund, Suecia, en 1952, cuando un cirujano ortopedista, el profesor Per-Ingvar Brånemark, investigando la médula ósea en el peroné de conejo mediante una técnica de microscopía vital con cámara de titanio, accidentalmente observó que durante el proceso natural de cicatrización, el titanio era capaz de integrarse al tejido óseo vivo (fig.2). Así, en 1959 Brånemark comenzaría a difundir este hallazgo histológico con vistas a su aplicación clínica, bajo el nombre de ***Oseointegración***, definiéndola como “una conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo, ordenado, y la superficie de un implante sometido a carga funcional”. Ello condujo a pensar en el éxito predecible de los implantes dentales a largo plazo, dando lugar a una nueva era en la rehabilitación oral a través de un sistema de implantes endóseos en forma de tornillo y fabricados en titanio. Se acepta a partir de este momento y refrendado por numerosos estudios, que los implantes deben estar fabricados con un material biocompatible, capaz de soportar las cargas oclusales en el lugar de implantación y ser resistente a la corrosión (1-3).



**Figura 2.** Esquema e imagen radiográfica de la implantación de la cámara de titanio en el hueso. La cámara queda unida al tejido óseo sin reacción inflamatoria, como puede apreciarse en la radiografía.

### **I.1. EFECTOS DEL MATERIAL, DISEÑO Y CARACTERÍSTICAS DE LA SUPERFICIE DEL IMPLANTE SOBRE LA OSEOINTEGRACIÓN:**

La *European Society for Biomaterials* en 1986 definió el concepto de **Biomaterial** como “un material no biológico que se utiliza en un dispositivo médico, destinado a interactuar con sistemas biológicos”. Del mismo modo, definió **Implante** como “un dispositivo médico que se hace de uno o más biomateriales y que se coloca de manera intencional dentro del cuerpo, implantado de manera total o parcial bajo la superficie epitelial”.

La selección del material idóneo para la fabricación de implantes dentales está directamente relacionada con sus propiedades físicas y químicas. La respuesta del material está gobernada por los procesos electroquímicos, por la liberación de iones y por la corrosión, que se originan en la interfase implante-medio oral. Estos procesos no sólo dependen de la solubilidad de la superficie reactiva, sino también del fluido intercelular, de la actividad celular (macrófagos), las bacterias, el pH, y factores biomecánicos. Todos ellos producen cambios en la composición química y en las propiedades de dicha interfase.

Como consecuencia, la composición química de la superficie del implante es particularmente importante por su tendencia a adsorber átomos o moléculas. Las diferentes superficies tienen diferentes propiedades de adsorción y éstas están estrechamente relacionadas con los aspectos químicos de la biocompatibilidad. Es posible manipular la química de la superficie de un implante para promover la unión de



diferentes tipos de células en una región específica. Las modificaciones en la superficie tienen como objetivo mejorar tanto la biocompatibilidad como la estabilización de los implantes.

En el caso de los metales puros, al exponerse al medio reaccionan con el oxígeno produciendo una capa de óxidos que son altamente protectores y evitan el contacto directo del metal con el medio que lo rodea, de manera que la superficie del implante no entra en contacto directo con los tejidos del huésped, sino que lo hace por medio de la capa de óxido de su superficie. Por tanto, las propiedades químicas de la capa de óxido son el aspecto más relevante desde el punto de vista de la biocompatibilidad.

Ha quedado ampliamente probado, desde su introducción en el campo de la cirugía a finales de los años 50 y hasta la actualidad, que **el titanio comercialmente puro** es el material de elección gracias a las propiedades de su óxido de superficie, que es lo que le confiere su alta biocompatibilidad (4).

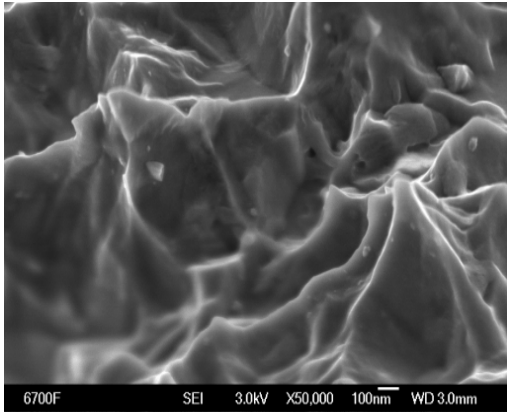
Con todo ello se ha sugerido que la oseointegración, factor fundamental para el éxito a largo plazo de los implantes, depende de una serie de parámetros:

- El uso del **titanio** como material de elección para la fabricación de implantes.
- El **diseño roscado**, que optimiza las propiedades mecánicas y aumenta la superficie de integración al hueso.
- La **morfología microestructural de la superficie** del implante, que aumenta la superficie de contacto hueso-implante y es particularmente importante en la adsorción de átomos y biomoléculas en la interfase.
- El **estado del hueso** y la **técnica quirúrgica**, para lograr una estabilización primaria del implante, minimizando el trauma en los tejidos duros y blandos.
- Las **condiciones de carga**, aunque en este sentido ha habido una gran evolución con las técnicas de carga inmediata, sigue siendo un parámetro indispensable asegurar la inmovilización del implante durante la oseointegración para evitar la interposición de tejido fibroso.

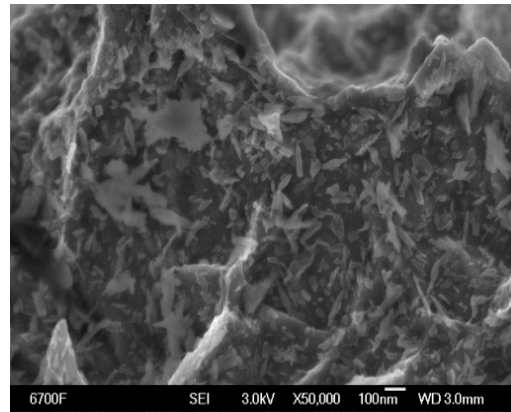
En los años 70 comenzaron los estudios de modificación del acabado de la superficie del implante para aumentar su rugosidad. Para ello se emplearon métodos aditivos, como la adición de plasma de titanio o micro texturas de titanio y recubrimientos de hidroxiapatita; métodos sustractivos, como los chorreados con partículas de alúmina, titanio, circonia o grabados ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico y

ácido fluorhídrico); métodos mixtos, que combinan chorreado y grabado ácido; y la creación de superficies anodizadas u oxidadas mediante procedimientos electroquímicos.

Se crean así sobre la superficie del implante zonas que permiten el anclaje de fibrina y factores de crecimiento para que tenga lugar una osteogénesis en contacto directo con la superficie modificada del implante, y una cicatrización más rápida que permita llevar a cabo los nuevos protocolos de carga (fig.3a y 3b).

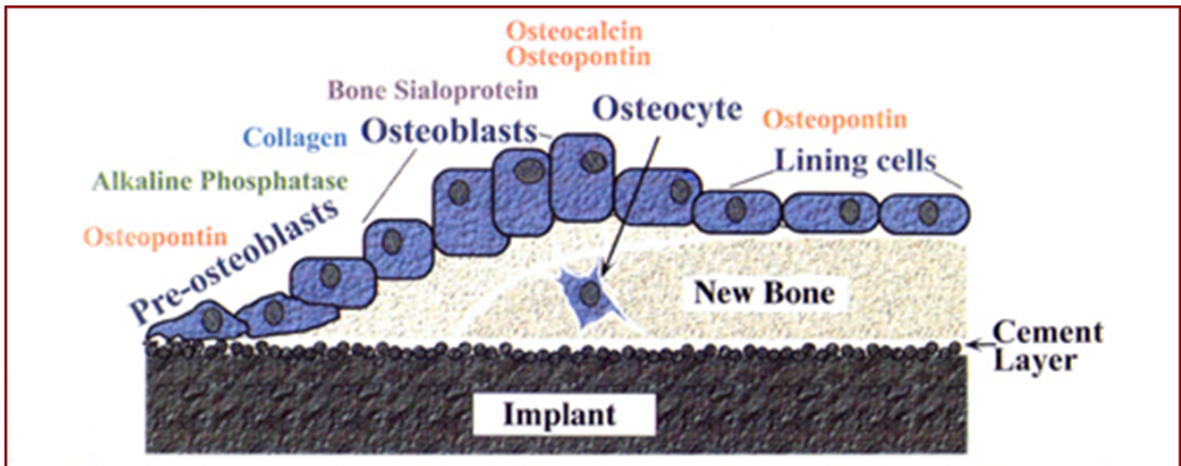


**Figura 3 a)** Superficie tratada mediante grabado ácido. Microscopía electrónica a 50.000x. Imagen cedida por Biomet 3i



**Figura 3 b)** Superficie tratada mediante grabado ácido + chorreado de partículas de fosfato cálcico (CaP). Microscopía electrónica a 50.000x. Imagen cedida por Biomet 3i

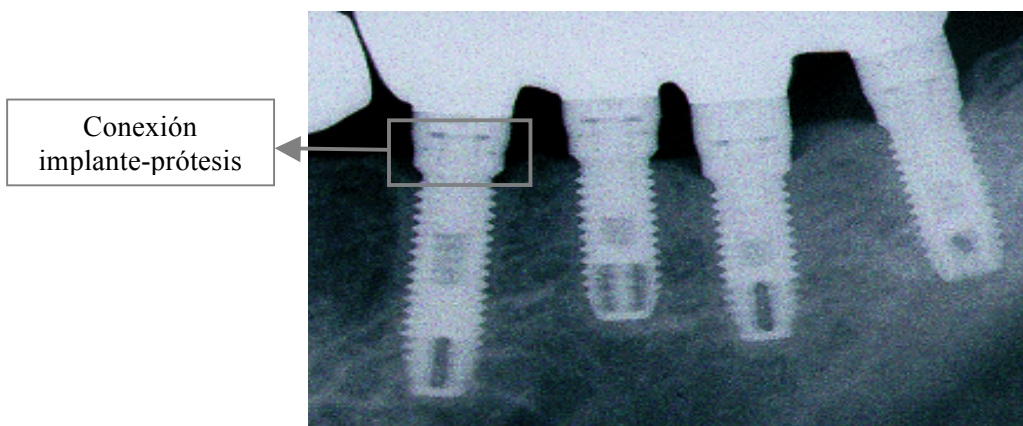
El titanio es un material biocompatible, pero no osteogénico. La modificación de la superficie fresada del implante permite promover un proceso osteoinductivo, estimulando la diferenciación de células mesenquimatosas indiferenciadas en osteoblastos, que son los responsables de la síntesis de matriz ósea (proteínas colágenas y no colágenas como la osteocalcina y osteonectina). Estas modificaciones de las superficies realizadas en los últimos años no sólo han permitido incrementar el área superficial y mejorar la estabilización del implante, sino que tienden a desarrollar acciones osteoinductivas al estimular la actividad química hidrofílica (humectabilidad) que permite que las células óseas lleguen rápidamente a la superficie y entren en contacto osteogénico con ésta, reduciendo el tiempo de maduración del hueso primario con la formación de osteones secundarios en la interfase hueso-implante en menos de 10 semanas (fig.4) (5).



**Figura 4.** Esquema de la neoformación ósea sobre la superficie del implante: la capa de 0,5-5 micrones (*cement layer*) formada en la superficie del implante durante el proceso de remodelación ósea, se integra en la superficie tratada y sirve como nexo de unión del nuevo hueso con el de las paredes del lecho implantario. Ilustración cedida por Biomet 3i.

## I.2. ESTRUCTURAS PROTÉSICAS ANCLADAS SOBRE IMPLANTES:

Los implantes oseointegrados constituyen la base de anclaje para las estructuras protésicas que permitirán rehabilitar el espacio edéntulo. Cuando ya se ha producido la oseointegración se procede a la conexión de la prótesis sobre el implante, estableciéndose a partir de este momento un contacto directo entre el metal de la restauración y el implante de titanio (fig.5).



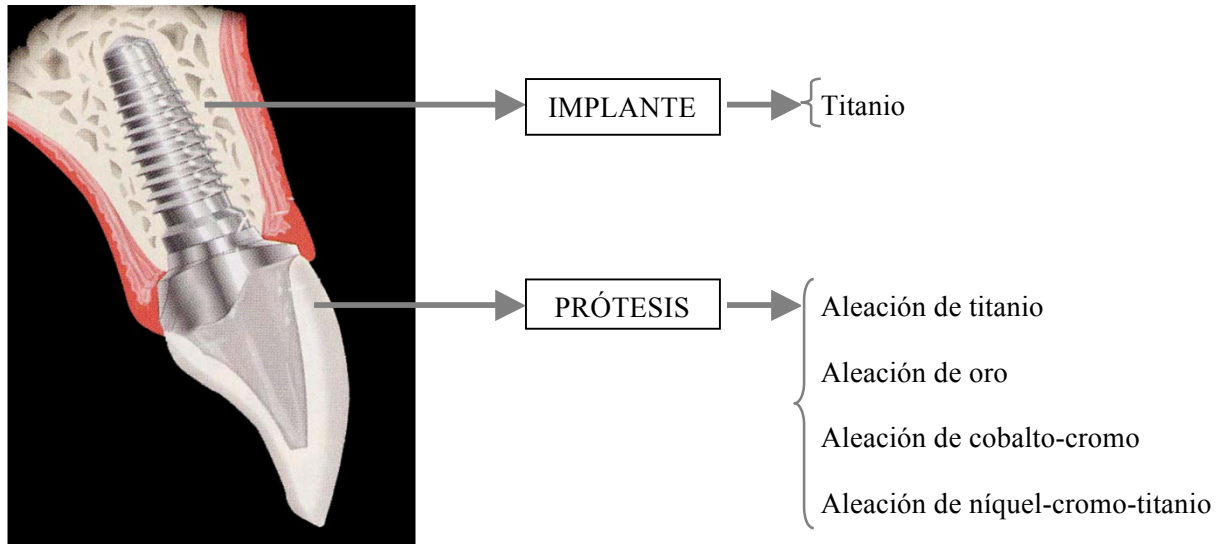
**Figura 5.** Imagen radiográfica de una restauración implantosoportada

Mientras que las propiedades del titanio como material de implantación endósea han quedado ampliamente probadas, la elección del material más adecuado para la confección de las supraestructuras protésicas sigue siendo motivo de estudio. La elección de dicho material debe realizarse teniendo en cuenta sus propiedades mecánicas, su resistencia a la corrosión cuando se combina con titanio y su biocompatibilidad. En este sentido, las aleaciones con alto contenido en oro han mostrado una excelente resistencia a la corrosión gracias a la elevada estabilidad termodinámica del oro en la aleación, como reportan múltiples estudios. Por lo que ha sido considerado desde hace tiempo como el material de elección para la fabricación de prótesis sobre implantes. Pese a ello, también existe evidencia, tanto *in vivo* como *in vitro*, de liberación de iones al tejido circundante (6,7).

El elevado coste de las aleaciones de oro ha originado el uso de otras aleaciones de diferentes composiciones, que presentan buenas propiedades mecánicas y buena relación coste-efectividad, pero su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión siguen siendo motivo de controversia, ya que, como se ha podido comprobar en diversos estudios, la combinación de aleaciones de baja resistencia a la corrosión con titanio puede dar lugar a fenómenos de corrosión galvánica, relacionándose incluso con el fracaso del implante. (8,9).

### I.3. METALES EMPLEADOS ACTUALMENTE EN IMPLANTOLOGÍA ORAL:

En este apartado se describen las características y propiedades de los metales y aleaciones más utilizados en la práctica implantológica (fig.6):



**Figura 6.** Esquema de un implante con su restauración de metal-cerámica

#### I.3.1- TITANIO Y SUS ALEACIONES:

**El Titanio** es el elemento número 22 de la tabla periódica. Es el cuarto metal estructural más abundante en la corteza terrestre, y el noveno elemento más común.

Es un metal liviano (4,5 g/cm<sup>3</sup>), que pesa un 45% menos que el acero (7,8 g/cm<sup>3</sup>) y sólo el 60% más que el aluminio (2,7 g/cm<sup>3</sup>). Su alta relación resistencia/peso hace que las aleaciones a base de titanio sean superiores a todos los metales y aleaciones de ingeniería en un rango de temperaturas de -253°C a 594°C. Esta ventaja va acompañada por una excelente tenacidad, resistencia a la fatiga y resistencia a la corrosión, dado que soporta los más diversos agentes corrosivos, elevadas presiones y mayores temperaturas que muchos otros metales y su peso es reducido. Por ello no es de extrañar que sea una de las más cotizadas materias primas.

El titanio y sus aleaciones (la más empleada en biomedicina Ti-6Al-4V) son utilizados en implantología por sus excelentes propiedades electroquímicas, mecánicas y biológicas para la fabricación de implantes y supraestructuras protésicas (10).

Estas propiedades podrían resumirse en:

1-Biocompatibilidad.

2-Resistencia a la corrosión en el medio biológico.

3-Propiedades mecánicas y físicas compatibles con su función específica en el cuerpo humano.

4-Resistentes a la fatiga para las aplicaciones de cargas cíclicas.

5-Oseointegración.

El titanio puro, sin elaborar, es blando, poco resistente y extremadamente dúctil. Sin embargo, a través de la adecuada adición de otros elementos el titanio puede convertirse en un material con características únicas: alta resistencia y rigidez, ductilidad apropiada, resistencia a la corrosión y menor densidad que la mayoría de los restantes metales estructurales.

El titanio comercialmente puro (titanio c.p.) se compone de un mínimo del 99,2% de Titanio (Ti) y elementos tales como Oxígeno (O), Nitrógeno (N), Carbono (C), Hierro (Fe), e Hidrógeno (H) en distintas proporciones según el grado. A mayor contenido de oxígeno, la resistencia a la tracción y la dureza aumentan mientras que la ductilidad decrece.

La *American Society for Testing and Materials* (ASTM), describe los 4 grados del titanio "comercialmente puro" numerados del 1 al 4:

El **grado 1** es el más maleable, incrementándose la dureza, elasticidad y resistencia mecánica a medida que aumenta el grado. Es el de menor contenido en hierro y carbono.

El **grado 2** es más común y abundante. Compuesto por H: 0 - .015 %, O: 0 - 0.25 %, Fe: 0 - 0.3 %, C: 0 - .08 %, N: 0 - .03 %, Ti: Resto), Inicialmente todos los implantes dentales eran fabricados con Titanio Grado 2, pero la demanda de mejores propiedades mecánicas y la evolución del diseño de los implantes hacia modelos más pequeños ha llevado a la incorporación del Titanio Grado 4.

El **grado 3** es intermedio entre el 2 y el 4, y es el menos común de los cuatro grados.

El **grado 4** se utiliza para la fabricación de piezas que requieran cierta elasticidad (resortes, gancheras, etc.) pero que no puedan fabricarse con aleaciones por requisitos de

resistencia a la corrosión. Es el más fuerte de los 4 grados y el que mayor contenido de hierro y carbono presenta.

Los cuatro grados de titanio comercialmente puro cubren un rango de resistencia a la tracción desde 290 hasta 740 N/mm<sup>2</sup>. Para lograr una mayor resistencia a la tracción (superior a los 1200 N/mm<sup>2</sup>) junto con buena ductilidad y otras propiedades específicas, el titanio es aleado con otros metales, lo que permite obtener una amplia gama de aleaciones, con un gran espectro de características propias.

**Las Aleaciones de Titanio** contienen del 2% al 20% o más de Aluminio (Al), Vanadio (V), Estaño (Sn), Cromo (Cr), Niobio (Nb), Circonio (Zr). Dentro de ellas, la más utilizada en implantología oral (para supraestructuras protésicas), es la aleación **Ti-6Al-4V** o **titanio Grado 5**. Es una aleación Alfa-Beta de Titanio con 6% de Aluminio y 4% de Vanadio, considerada de endurecimiento leve. Su contenido de aluminio comparativamente alto le da excelente resistencia mecánica y favorables propiedades a temperaturas elevadas. Sus propiedades mecánicas pueden modificarse mediante la alteración del contenido intersticial: la reducción de los niveles intersticiales da por resultado la composición ELI (*extra low interstitial*) conocida como **Grado 23** o **Ti-6Al-4V-ELI**, que posee una excelente rigidez. Un pequeño incremento en el contenido intersticial (principalmente del oxígeno), aumenta la resistencia a la tracción de la aleación Ti-6Al-4V sin una pérdida significativa de la tenacidad (4,11).

El titanio y sus aleaciones presentan una gran resistencia a la corrosión, debido a su capacidad de pasivarse, mediante la formación de capas protectoras de óxido muy estable en su superficie. Esta capa de óxido limita la interfase entre el medio biológico y la estructura metálica y determina el grado de biocompatibilidad y la respuesta biológica del implante, así como su resistencia a la corrosión. Sin embargo, si se elimina o se descompone dicha capa de óxido de la superficie, la estructura metálica se vuelve susceptible a la corrosión como cualquier otro metal (12, 13).

Tanto en el aire como en el agua, a temperatura ambiente, el titanio forma rápidamente una capa de óxido de 3 a 5 nm, que puede ser de diferente estequiometría – TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> – de los cuales el TiO<sub>2</sub> es el más común (14). Este óxido (TiO<sub>2</sub>) es muy resistente al ataque químico, especialmente en la cavidad oral, entorno químico que nos concierne. Otra propiedad única para el TiO<sub>2</sub> es su alta constante dieléctrica, la cual varía entre 50 y 170 dependiendo de la estructura cristalina, que tiene como resultado unas mayores

uniones de Van der Waals que en otros óxidos, hecho que puede ser importante para la bioquímica de la interfase. Estas uniones de tipo físico son débiles, pero son las que predominan cuando la distancia entre la capa de óxido y la biomolécula es aproximadamente de  $1\mu\text{m}$ . El  $\text{TiO}_2$  es catalíticamente activo para numerosas reacciones químicas orgánicas e inorgánicas, lo que también puede influir en la química de la interfase (1).

El titanio resiste la corrosión por picadura (*pitting*), la corrosión por cavitación y por erosión. Las soluciones utilizadas en el proceso de galvanizado, anodizado y refinado electrolítico de metales que no contengan fluoruros le provocan poco o ningún ataque al titanio.

### I.3.2- ALEACIÓN DE ORO:

El oro (Au) es el componente principal de las aleaciones nobles utilizadas en implantología. Es un metal extremadamente blando y dúctil, con una alta nobleza, lo que le confiere su elevada resistencia al ataque corrosivo en un amplio rango de pH a potenciales de reducción por debajo de  $0,4\text{V}$ , y la zona de inmunidad se extiende a mayores potenciales en el extremo inferior del rango de pH.

En soluciones de cloruro se hace anódico y comienza a disolverse, pero esta disolución gradualmente decrece y la superficie se vuelve pasiva debido a una capa adsorbida de oxígeno. El oro se pasiva con una capa de  $\text{Au}_2\text{O}_3$  a potenciales por encima de  $1,4\text{V}$ , pero si el potencial alcanza valores por encima de  $1,95\text{V}$ , la capa de óxido se daña y el oro es severamente atacado en este medio (15).

Las principales características de las aleaciones nobles con base de oro son su elevada resistencia a la corrosión en un amplio rango de medios y su estabilidad a elevadas temperaturas, condiciones en las que otras aleaciones no nobles sufrirían rápidamente oxidación. Sus principales inconvenientes son su elevado coste y su débil resistencia mecánica.

El paladio (Pd), segundo componente en cantidad en las aleaciones nobles de alto contenido en oro, es considerablemente menos resistente a la corrosión que el resto de sus componentes: platino, rodio e iridio. Es estable en soluciones acuosas en todo el rango de



pH a excepción de la presencia de fuertes oxidantes y sustancias complejas. En la práctica, el paladio no es atacado por agua con cloruros excepto a elevadas temperaturas. Las soluciones alcalinas, incluso en presencia de oxidantes no tienen efecto sobre el metal, debido a la capa de PdO que es más estable que la de Pd(OH)<sub>2</sub> formada en medios ácidos, y previene del ataque corrosivo. El paladio cuando se funde forma gases que contribuyen a la aparición de porosidades en la aleación, por lo que se debe combinar con galio, que previene la absorción de gases reduciendo la corrosión por picadura (6).

Las aleaciones de bajo contenido en oro presentan una menor resistencia a la corrosión, y ésta sucede principalmente en las regiones ricas en plata.

### I.3.3- ALEACIÓN DE Co-Cr:

El primer uso médico de las aleaciones de cobalto fueron los implantes dentales, gracias a su excelente resistencia a la degradación en el medio oral. Múltiples estudios *in vitro* e *in vivo* han confirmado su biocompatibilidad y su idoneidad como material para implantes quirúrgicos. En la actualidad se utiliza principalmente en cirugía ortopédica y su uso en implantología queda relegado a la fabricación de prótesis sobre implantes. Estas aleaciones son de más difícil manejo que las de Ni-Cr debido a su baja conductividad térmica, por lo que su uso ha sido más limitado, aunque con los años se han ido desarrollando las técnicas de fabricación.

Son generalmente aleaciones de cobalto (Co), cromo (Cr) y molibdeno (Mo) junto con tungsteno (W) y otros componentes en menor proporción. Desde su desarrollo en 1907 poco ha cambiado en su composición. El cambio principal ha sido el control del contenido en carbono y su distribución más homogénea en la microestructura, proporcionando una mayor resistencia a la abrasión. Las principales propiedades de la aleación son debidas a la naturaleza cristalográfica del cobalto, la formación de carbonos extremadamente duros, y la resistencia a la corrosión que confieren el cromo y el molibdeno.

Sus propiedades mecánicas están directamente relacionadas con la microestructura de la aleación. Cuanto más fino es el grano, más homogénea es la microestructura y mejores son las propiedades mecánicas del material. El tungsteno, adicionado en mayor o menor cantidad mejora dichas propiedades mecánicas. En cuanto a su uso combinado con

implantes de titanio, no se ha observado corrosión galvánica, según los estándares de la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) de 1995 (16), sin embargo, se ha visto que la capa pasiva puede verse alterada por fenómenos de erosión en juntas y zonas de roce, quedando el metal expuesto a las reacciones electroquímicas con los fluidos tisulares (17,18).

#### I.3.4- ALEACIÓN Ni-Cr-Ti: TILITE®

Las propiedades de las aleaciones de níquel-cromo (Ni-Cr) dependen de su composición global, microestructura y desarrollo de la capa protectora de óxidos en su superficie. Las aleaciones que incorporan en su composición un contenido de cromo (Cr) entre el 16-27% y molibdeno (Mo) entre el 6-17%, sin la adición de berilio (Be), presentan una óptima resistencia a la corrosión, con rangos de pasivación más largos, ya que se ve mejorada la capacidad de formar una capa protectora de óxidos homogénea en la superficie del metal. Un contenido menor en cromo no permitiría formar adecuadamente la capa de óxido y se reduciría su resistencia a la corrosión (19).

La literatura recoge numerosos estudios que muestran la susceptibilidad de las aleaciones de níquel a sufrir fenómenos de corrosión localizada (corrosión por picaduras y / o grietas), y la dificultad de repasivarse una vez se ha alterado la capa de óxido de su superficie. Es una de las aleaciones con menor resistencia a la corrosión y en consecuencia se produce una gran liberación de estos productos de corrosión al organismo, principalmente níquel, pudiendo producir reacciones de hipersensibilidad y otras reacciones tisulares, como la reabsorción ósea, que podría conducir a un fracaso del implante. Sin embargo, el uso y desarrollo de las aleaciones de níquel-cromo (Ni-Cr) se ha visto incrementado a lo largo de los años por su buen comportamiento clínico, ya que ha permitido reducir costes proporcionando unas adecuadas propiedades físicas y mecánicas (6,7,20).

El **Tilite**® es una aleación cuyos principales componentes son: níquel 60-76 %, cromo 12-21 %, molibdeno 4-14 % y titanio 4-6 %, desarrollada en el Laboratorio de Investigación Bio-médica de Talladium, una división de Talladium Inc., y la Industria Aeroespacial del Sur de California (EEUU). Su uso en implantología surge como alternativa a las aleaciones de oro para los elementos calcinables, proporcionando un buen control del ajuste y una importante reducción del coste. Se trata de una aleación médicamente pura

ya que se usan solamente metales vírgenes, directamente de las minas. Los metales están compuestos, esto se consigue destilando los elementos, elevando los metales a su punto de vapor para eliminar todas las impurezas, haciendo que la aleación sea médicamente pura y extremadamente biocompatible (pureza de sus elementos del 99,99%). Hoy en día, existe una gran preocupación por el contenido de níquel en las aleaciones dentales. En la fórmula patentada de Talladium, el contenido de níquel en todas las aleaciones está compuesto con el cromo y molibdeno, por lo que el níquel se transforma en un compuesto inter-metálico inofensivo.

#### **I.4. CORROSIÓN:**

##### **I.4.1- DEFINICIÓN:**

La corrosión puede ser definida como la “destrucción o deterioro de un material por la reacción química o electroquímica de dicho material con el medio que lo rodea, y tiene como consecuencia la liberación de iones en el ambiente”. En general, el término **corrosión** se aplica en exclusiva a los materiales metálicos.

Los daños causados por medios físicos no se denominan corrosión, sino erosión, abrasión o desgaste. En algunos casos el ataque químico va acompañado de efectos mecánicos, en cuyo caso suele denominarse corrosión-erosión, corrosión por cavitación, corrosión-fatiga, etc.

Según la definición dada por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM), norma G15-93(21), la corrosión es “la reacción química o electroquímica entre un material, normalmente un metal, y su medio, que produce un deterioro del material y sus propiedades”.

##### **I.4.2- TIPOS DE CORROSIÓN:**

Los procesos de corrosión pueden ser clasificados en función de diversos criterios, pero el más común es la clasificación en función del mecanismo de ataque, ya que cualquier proceso de corrosión transcurre a través de uno de estos dos mecanismos:

## 1- Oxidación Directa o Corrosión Seca:

Se da cuando el metal opera a alta temperatura y no existe la posibilidad de que aparezca en su superficie una película de humedad. Es característico de metales expuestos a gases y vapores calientes. Se trata de procesos de corrosión generalizados que se dan en ausencia de electrolito.

## 2- Corrosión Electroquímica o Húmeda:

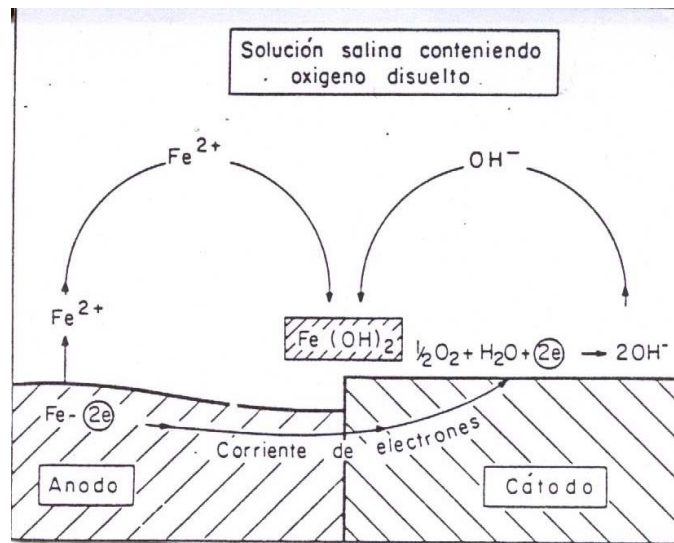
Tiene lugar cuando el metal se encuentra en contacto con un medio de conductividad electrolítica, en particular con el agua, soluciones salinas, o la simple humedad de la atmósfera. De acuerdo con esto, la presencia de moléculas de agua sobre la superficie metálica es condición necesaria para que tenga lugar la corrosión electroquímica. En el caso concreto que nos ocupa, los fenómenos de corrosión en la cavidad oral, responden a este tipo de mecanismo, por lo que centraremos el desarrollo del trabajo en este tipo de corrosión.

La corrosión metálica se debe por tanto, a las reacciones de transferencias de carga en la interfase entre un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea, actuando como una pila electroquímica, donde tienen lugar dos tipos de reacciones:

- proceso de oxidación (reacción anódica): donde la superficie del metal es corroída en un proceso en que los átomos metálicos dejan sus electrones en el seno del metal pasando a la solución como ión positivo;  $Me \rightarrow Me^{+n} + ne^-$
- proceso de reducción (reacción catódica): donde la superficie del metal permanece inmune al ataque y los electrones liberados en el ánodo son suministrados a un captador (oxidante) presente en el electrolito. En el caso de medios neutros o alcalinos el oxidante será el  $O_2$  y en medios ácidos el  $H^+$ , según las reacciones  $1/2 O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$  y  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  respectivamente.

Por tanto, este tipo de corrosión se da siempre en presencia de un electrolito, a temperatura moderada ( $< 100-150^\circ$ ), y no afecta por igual a toda la superficie del metal, sino que se localiza en las regiones de comportamiento anódico. La reacción anódica es la reacción de corrosión propiamente dicha (disolución del metal), mientras que la catódica será la reducción de algún oxidante presente en el electrolito y dependerá por tanto del medio en el que se encuentre el metal. La circulación de iones tendrá lugar desde el

ánodo hasta el cátodo, a través del propio metal, y el circuito se cierra a través del electrolito (fig.7).



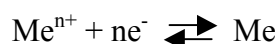
**Figura 7.** Representación esquemática del funcionamiento de una pila de corrosión en solución neutra aireada. Corte transversal incluyendo dos regiones metálicas electroquímicamente heterogéneas (p. Ej., dos metales, granos cristalinos o fases distintas).

La unión eléctrica entre dos metales distintos sumergidos en un electrolito genera una corriente eléctrica debido a la diferencia entre los potenciales electroquímicos de ambos metales. Las diferencias de potencial electroquímico son las responsables de que unos metales o regiones metálicas actúen anódicamente (en las que el metal se corroe) frente a otros que lo hacen catódicamente (son resistentes al ataque electroquímico) existiendo una transferencia de electrones desde el ánodo al cátodo a través del líquido (electrolito). Por tanto, la medida del potencial de electrodo es de gran importancia ya que permite conocer la mayor o menor tendencia termodinámica a la disolución (corrosión) de cada metal o aleación.

La circulación de corriente tiene lugar porque los metales están dotados de electrones de valencia móviles y con relativo grado de libertad, lo que favorece su transferencia. El gradiente de energía necesario para separar un electrón, en la ionización de un átomo metálico, determina la mayor o menor afinidad del metal por el electrón. Los diferentes metales presentan distintos potenciales de ionización, es decir, se requieren distintos valores de energía para que un átomo metálico abandone la red cristalina y pase al electrolito como ión metálico cediendo electrones. Cuanto menor sea esta energía más

activo es el metal, y por tanto mayor será su tendencia a la corrosión, y cuanto mayor sea su potencial de ionización el metal presentará mayor nobleza (mayor tendencia a aparecer en la forma reducida).

Un metal es realmente un conjunto de innumerables átomos individuales unidos por fuerzas de atracción mutuas. Cuando se sumerge en una disolución acuosa, algunos de los átomos con mayor energía, la suficiente para ionizarse, pasan a la disolución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos. Por tratarse de partículas cargadas se crea una diferencia de potencial en la interfase metal-disolución, que al ir aumentando se opone cada vez con más fuerza al paso de nuevos iones, hasta que para un valor de dicha diferencia de potencial, característico de cada combinación metal-disolución, se alcanza un equilibrio, de forma que el continuo intercambio de partículas entre metal y disolución se realiza a igual velocidad en ambos sentidos (oxidación y reducción), por lo que no es posible medir corriente neta:



Cuando se alcanza esta situación, el valor de potencial se conoce como **Potencial de Equilibrio Electroquímico**, y la variación de energía libre del sistema es cero.

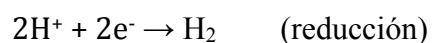
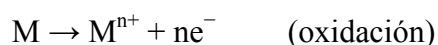
Para valores del potencial superiores al potencial de equilibrio ( $E > E^{\circ}$ ) la reacción se desplazará hacia la izquierda (en el sentido de la oxidación) y la forma estable será la iónica ( $\text{Me}^{n+}$ ), favoreciéndose la corrosión. Para valores inferiores al potencial de equilibrio ( $E < E^{\circ}$ ) la reacción se desplazará hacia la derecha (en el sentido de la reducción), siendo estable la forma metálica (Me).

La medida directa de la diferencia de potencial entre el metal y la disolución es prácticamente inviable. Para poder medir una diferencia de potencial debe disponerse de dos terminales o electrodos. De este modo, cada electrodo sencillo constituye lo que se llama un semielemento y combinando dos semielementos se forma una pila, en la que ya resulta factible medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos.

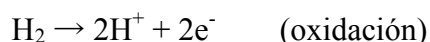
Para determinar la tendencia de un metal a ceder sus electrones, se mide la diferencia de potencial entre el metal y un electrodo estándar, utilizando una semicelda.

Normalmente se utiliza como electrodo estándar de referencia el electrodo normal de hidrógeno, a cuyo potencial  $E^0$  se le da un valor arbitrario de cero voltios a cualquier temperatura.

En el caso de que el metal presente mayor tendencia que el hidrógeno a ceder electrones, es decir, sea más reactivo que el hidrógeno, entonces su potencial será negativo; el metal es anódico respecto al electrodo de hidrógeno. El metal es oxidado a iones metálicos y los iones hidrógeno son reducidos a hidrógeno gas. Las reacciones del proceso son:



Por el contrario, si el metal es menos reactivo que el hidrógeno tiene potencial positivo y se dice que es catódico con respecto al electrodo de hidrógeno. Los iones del metal cuyo potencial está siendo determinado son reducidos a estado metal (y pueden depositarse sobre el electrodo), y el hidrógeno gas es oxidado a iones hidrógeno. Las ecuaciones para las reacciones del proceso son:



Las dificultades operatorias con un electrodo de gas hidrógeno han motivado el desarrollo de otros electrodos de referencia más prácticos y que cumplen la condición de mantener su potencial fijo respecto al de hidrógeno, de manera que el valor del potencial del electrodo que se desea medir se deduce de su comparación con el electrodo de referencia elegido: electrodo de calomelanos (cloruro mercurioso), electrodo de cobre-sulfato de cobre, o electrodo de plata-cloruro de plata que será el que se utilice en la fase de experimentación de este trabajo. Conociendo los potenciales fijos de los electrodos de referencia respecto al de hidrógeno, es sencillo pasar las medidas obtenidas con estos electrodos a la escala del electrodo de hidrógeno, si nos interesara referirlas a este último.

Como ya se ha indicado, para que se produzca una reacción (transformación electroquímica), se necesitan dos semielementos que formen una pila. Una **pila o celda**

**de corrosión** puede ser vista como una celda de electrólisis corto-circuitada, cuyo voltaje de celda suministra la fuerza conductora para el desgaste de los materiales, y que está compuesta por un electrolito capaz de conducir, un ánodo, un cátodo y una conexión eléctrica entre zonas anódicas y catódicas, que permita el paso de electrones. Cada uno de los semielementos de la pila será la sede de una reacción parcial (semirreacción), y la intensidad de la pila será una medida de la transformación. Estos conceptos constituyen el punto de partida de la **teoría del potencial mixto**, que se podría resumir en las dos hipótesis siguientes:

- Cualquier reacción electroquímica puede dividirse en dos o más reacciones parciales de oxidación y reducción.
- Durante la corrosión de una probeta metálica aislada las velocidades totales de oxidación y reducción deben ser equivalentes.

Cada reacción constituyente de la pila influirá en la otra apartándola de su potencial de equilibrio, forzándola o “polarizándola” en una dirección determinada. Estas modificaciones de potencial derivadas del propio funcionamiento de la pila de corrosión (circulación de corriente entre el ánodo y el cátodo) se conoce como **fenómenos de polarización**, muy importantes en la cinética de la corrosión.

Cualquier tipo de polarización supone un aumento del potencial correspondiente a la semirreacción anódica ( $E_a$ ) y una disminución del potencial correspondiente al proceso catódico ( $E_c$ ), de forma que el proceso global de corrosión se verificará a un potencial intermedio entre  $E_a$  y  $E_c$ . Este potencial recibe los nombres de **potencial mixto, de reposo, en circuito abierto y de corrosión,  $E_{corr}$** , nombre, éste último, que se utilizará en lo sucesivo. En el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), de acuerdo con la hipótesis de partida, la intensidad de los procesos anódicos ( $I_a$ ) será equivalente a la de los catódicos ( $I_c$ ).

Las consideraciones anteriores son extensibles a cualquier sistema metal/medio que se considere. Una reacción real requiere dos semirreacciones de significación opuesta, tal que los electrones liberados en la oxidación metálica se consuman de alguna forma, bien sea por la reducción de protones, oxígeno disuelto, o de cualquier otra sustancia existente en el medio y susceptible de reducirse a un potencial  $E_c > E_a$ .



La corrosión se producirá cuando la dirección espontánea de la reacción sea hacia la oxidación del metal, aunque el cumplimiento de dicha premisa no indica necesariamente que se vaya a producir la corrosión. Si la reacción tuviera lugar a una velocidad despreciable, podría considerarse el metal como estable o inerte en el medio en que se encuentre. De aquí que los cálculos termodinámicos se utilicen esencialmente en sentido negativo, pues indican sin ambigüedad las circunstancias que hacen imposible la corrosión, pero ésta puede tener lugar o no, dependiendo de si la dirección de la reacción es en el sentido de la oxidación metálica.

Además de estudiar los aspectos termodinámicos de la corrosión electroquímica es preciso conocer la cinética de la corrosión, es decir, la velocidad con la que este proceso se lleva a cabo. La **velocidad de corrosión** ( $V_{corr}$ ) se puede medir de forma indirecta a partir de la intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión, ya que existe una relación directa entre ellas. Para ello basta con aplicar la ley fundamental de la electroquímica, la ley de Faraday:

Para disolver un equivalente electroquímico de metal (Eq) se precisan 96.500 Culombios

Para disolver X gramos se precisarán  $I \cdot t$  Culombios

Donde:  $I$  = intensidad de corriente que circula por la pila de corrosión

$t$  = tiempo durante el cual funciona dicha pila.

Por lo tanto, los gramos de metal disuelto se pueden determinar a partir de la siguiente expresión:

$$X = \frac{E q}{96.500} I \cdot t$$

y los gramos disueltos en la unidad de tiempo (*velocidad de corrosión*) serán:

$$V_c = \frac{X(g)}{t(s)} = \frac{E q}{96.500} I$$

Sin embargo, se hace necesario manejar el criterio de velocidad de corrosión por unidad de superficie, puesto que una misma velocidad de corrosión no afectará por igual a una superficie como el caso que nos ocupa, menor de 1cm<sup>2</sup>, que a una gran estructura metálica.

$$\frac{V_c}{S} = K \frac{I}{S} = Ki \quad \text{donde } i \text{ es la intensidad de corriente (I/S)}$$

y  $K = E_q / 96500$

Cuando la pila de corrosión entra en funcionamiento, la intensidad de corriente (I) que circula por el ánodo y el cátodo es la misma. Sin embargo, la densidad de corriente anódica (i<sub>A</sub>) y la catódica (i<sub>C</sub>), no tienen por qué serlo, puesto que las superficies de ánodo y cátodo no tienen por qué ser iguales.

Para conocer el valor de la intensidad de corriente que circula por la pila estableceremos su relación con el potencial aplicado por medio de la ley de Ohm:

$$I = \frac{E_c - E_a}{R}$$

donde; E<sub>c</sub>= potencial catódico

E<sub>a</sub>= potencial anódico

R = resistencia total del circuito eléctrico en la pila

El valor de R es suma de un componente de resistencia electrónica consecuencia de la caída óhmica a través del metal cuando los electrones circulan desde el ánodo hasta el cátodo y otra originada por la correspondiente resistencia que el electrólito opone al movimiento de los iones, conocida como resistencia iónica. Por lo general, la resistencia electrónica es muy pequeña, pues la conducción es fácil en el metal, y

por lo tanto despreciable frente a la resistencia iónica, que será la que determine a efectos prácticos la magnitud de R.

Un instante antes de que la pila comience a funcionar  $E_c$  y  $E_a$  serían los correspondientes potenciales para las reacciones catódica y anódica, pero en el momento en que la pila entra en actividad y comienza a pasar corriente los potenciales de cátodo y ánodo cambian (fenómeno de polarización). Existe, por tanto, una relación entre los valores de corriente y potencial que quedan ligados por una determinada función matemática:

**$f(E,I) = 0$ .** La representación gráfica de la citada función tomando como ejes de coordenadas E (potencial) e I (intensidad de corriente) se conoce como **curva de polarización**.

En concreto, el potencial para la reacción catódica disminuye y el anódico aumenta hasta que ambos se estabilizan. A partir de los valores de potencial estabilizado es posible establecer el valor de la corriente y, por tanto, de la velocidad de corrosión.

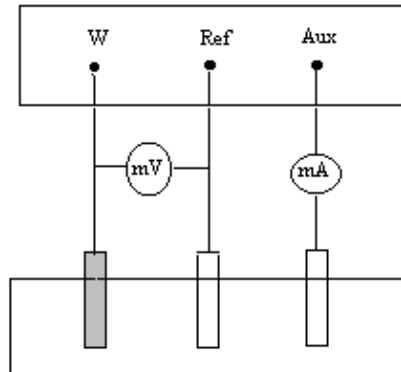
El potencial al que trabaja un metal que está sufriendo corrosión es un potencial aproximadamente intermedio al correspondiente a ánodos y cátodos en circuito abierto, conocido como **Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ )**. El valor  $I_{max}$  se conoce como **Corriente de Corrosión ( $I_{corr}$ )**.

Según la ley de Faraday, la velocidad de corrosión de las áreas anódicas de una superficie metálica es proporcional a  $I_{corr}$ , y de aquí que la velocidad de corrosión por unidad de área se pueda expresar en todos los casos como densidad de corriente.

De esta forma, podremos calcular la velocidad de corrosión de un metal si disponemos de los datos sobre los potenciales en circuito abierto para las reacciones anódica y catódica y de las correspondientes curvas de polarización, tal y como se realizó en el presente estudio.

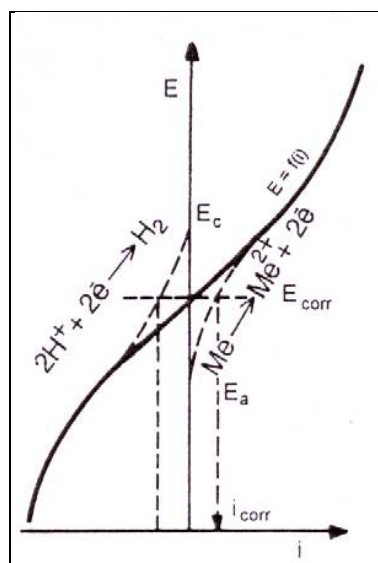
Una **curva de polarización** es la representación gráfica de la función que relaciona los valores de corriente y potencial. Para determinar las curvas se realizan barridos de potencial, registrando la intensidad a través de un potenciostato. Este aparato aplica un determinado potencial entre el material a ensayar (que se utilizará como electrodo de

trabajo) y un electrodo de referencia ( Ag/AgCl ) y la intensidad se mide a través de un electrodo auxiliar (Pt, metal noble, inerte) que cierra el circuito (fig.8).



**Figura 8.** Representación de los 3 electrodos que cierran el circuito: trabajo, referencia y auxiliar

La intensidad se representa en función del potencial entre un rango que empieza en el potencial de corrosión y avanza en el sentido requerido por el propio material, anódico o catódico. La velocidad de barrido de potenciales debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material (norma ASTM G 5). Las curvas de polarización potenciodinámicas son particularmente efectivas cuando se trata del análisis de materiales cuyo comportamiento de polarización no varía con el tiempo. Las curvas de polarización son el resultado de la superposición de las curvas teóricas (fig.9):



**Figura 9.** Curva experimental en trazo continuo correspondiente a los procesos anódico y catódico.

En condiciones reales, cuando el metal se sitúa en el potencial de corrosión no existe corriente neta detectable, puesto que  $|I_a| = |I_c|$  pero ambas tienen distinto signo, por tanto:

$$I = I_a + I_c = 0$$

Para poder registrar la corriente que circula por la pila  $I_{\text{corr}} = I_a = |I_c|$  es preciso sacar al sistema del equilibrio, es decir, polarizar con un equipo instrumental adecuado al sistema desplazándolo del potencial de corrosión algunos mV en oxidación o en reducción para obtener una corriente neta anódica, ya que en estas condiciones  $|I_a| \neq |I_c|$ .

Para el trazado en el laboratorio de las curvas de polarización se trabaja de la siguiente manera; para la curva anódica se impone al metal en contacto con el medio en el que se pretende conocer las curvas de polarización, potenciales cada vez mayores a partir del potencial de corrosión y se registran las correspondientes respuestas del sistema en intensidad. De igual manera para el trazado de la curva catódica se imponen potenciales inferiores al de corrosión y se registran datos de intensidad catódica neta que tendrán signo contrario a los correspondientes a la curva anódica.

Para visualizar mejor gráficamente los valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $I_{\text{corr}}$  se puede abatir la curva catódica sobre el eje positivo de intensidades (fig.10a), y se puede establecer la representación  $E$  vs  $\log |i|$ , con lo cual se obtendrán tramos rectos cuando el proceso de corrosión esté controlado por fenómenos de polarización por activación. La representación semilogarítmica permite obtener gráficamente el valor de la densidad de corriente de corrosión, y por tanto de la velocidad de corrosión. El valor de  $I_{\text{corr}}$  se obtiene en el punto de corte de las tangentes a las curvas de polarización en las zonas de activación (rectas de Tafel) (fig.10b).

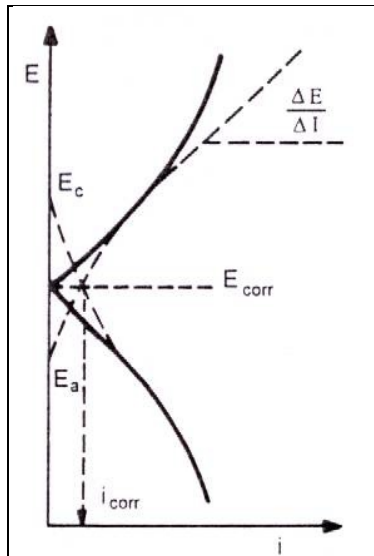


Figura 10a. Representación de I en valor

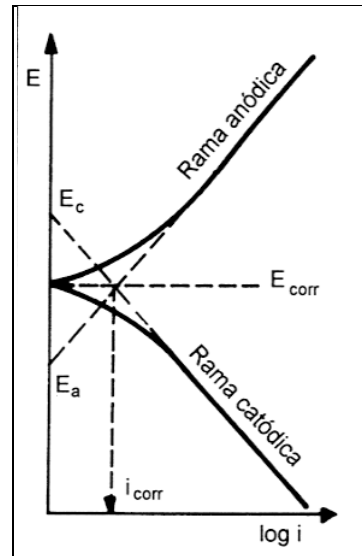


Figura 10b. Representación semilogarítmica E-log |i|.

#### I.4.3- PASIVACIÓN:

Se entiende por pasividad la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con lo ya comentado cuando se ha hablado de termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse con velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

Un metal o aleación se considera pasivable si al incrementar el potencial de corrosión hacia valores más nobles (condiciones más oxidantes) la velocidad de disolución en un medio agresivo determinado es menor que la registrada a potenciales inferiores.

El fenómeno de pasivación puede ser consecuencia de dos mecanismos:

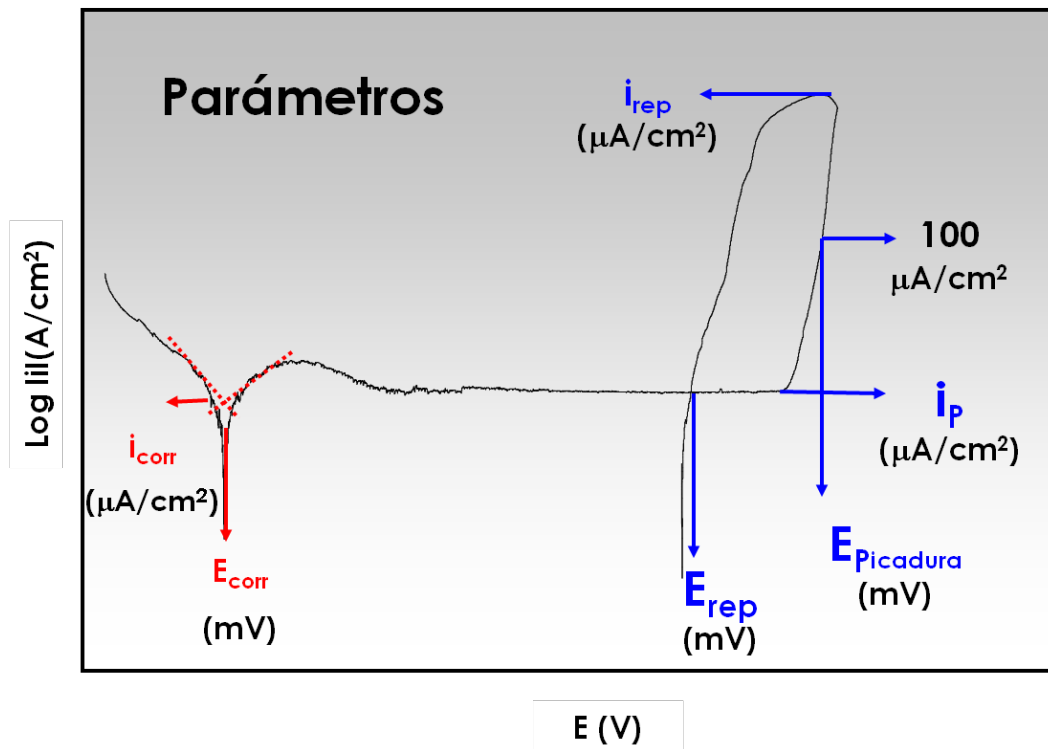
- a) la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla al metal del medio. Éste es el caso más habitual, y es lo que ocurre por ejemplo con el titanio.
- b) la presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica. Este caso es bastante menos común.

Algunos metales, como por ejemplo el cromo, tienen capacidad de pasivarse simplemente en contacto con la atmósfera a pesar de que en estas circunstancias el potencial de

corrosión no es muy alto. Cuando este metal es aleado con otros, es capaz de transferir este comportamiento a la aleación y mejorar así su resistencia frente a la corrosión.

Una vez formada la capa pasiva inicial, constituida por una capa de óxido mono o diatómica, el crecimiento en espesor de la misma se lleva a cabo fundamentalmente como consecuencia de fenómenos de migración iónica a su través propiciados por el fuerte campo eléctrico generado entre sus extremos, teniendo en cuenta la diferencia de potencial generada entre la intercara metal-película rica en catión (cargada positivamente) y la intercara película-electrolito rica en anión (cargada negativamente), que puede ser cercana a 1V.

El fenómeno de pasivación comienza a un determinado valor de potencial, conocido como **potencial de pasivación ( $E_p$ )**, al cual, el valor máximo de corriente que se registra se conoce como densidad de corriente crítica de pasivación ( $i_{cr}$ ). Antes de que el sistema alcance la corriente límite de difusión se produce una caída significativa de la respuesta en intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasivación ( $i_{rp}$ ) originado por la aparición de la capa pasiva de productos oxidados. La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad no varía, **densidad de pasivación ( $i_p$ )**. Este intervalo de potenciales define la **zona de pasivación**, donde la corrosión del metal es despreciable. Pero en determinadas situaciones, que dependen de la composición de la capa pasiva a esos valores altos de potencial y del medio en el que se encuentre el material metálico, puede ocurrir que comiencen a registrarse aumentos en el valor de intensidad, y en condiciones más oxidantes se forman productos de oxidación distintos que dejan de ser estables en el medio y se hacen solubles, pasando el metal de la zona pasiva a la **zona transpasiva**, en la que la corrosión vuelve a ser relevante, similar a la correspondiente a la zona activa (fig.11). En situaciones en las que la capa pasiva se degrade de forma localizada, se registrará un aumento brusco de densidad de corriente al **potencial de picadura ( $E_{picadura}$ )**. Cuando el material sea susceptible de sufrir este tipo de corrosión localizada, el trazado de una curva potenciodinámica cíclica como la de la figura 11 permite determinar parámetros característicos de la capacidad de repasivación que presenta el material, como son la **densidad de corriente de repasivación ( $i_{rep}$ )** y el **potencial de repasivación ( $E_{rep}$ )**. Este último parámetro permite establecer el potencial por debajo del cual la pasividad del material es perfecta (no se inician nuevas picaduras y las que puedan existir se repasivan).



**Figura 11.** Representación de las diferentes zonas del comportamiento electroquímico de un metal.

Un metal o aleación será idónea para operar en un medio cuando su potencial de corrosión se sitúe entre el de pasivación y el de transpasivación, de manera que la capa pasiva se formará y se mantendrá estable, y la velocidad de corrosión será despreciable, pues corresponderá a la corriente residual de pasivación.

Si se daña mecánicamente la capa pasiva el metal queda desnudo y expuesto al medio agresivo y la densidad de corriente crece, volviendo a decrecer a medida que se regenera la capa pasiva: fenómeno de repasivación. Si la velocidad de repasivación es lenta aumenta mucho el riesgo de ataque corrosivo localizado.

Ciertos aniones, conocidos habitualmente como aniones agresivos, como pueden ser los  $F^-$  y  $Cl^-$  presentes en el ambiente oral, son capaces de romper localmente las películas pasivas gracias a su gran elasticidad, lo que les permite deformarse y penetrar a través de la red reticular de óxido de la capa pasiva en zonas donde ésta presenta alguna irregularidad o defecto estructural. La gran diferencia de potencial entre las zonas con capa y sin capa y la elevada densidad de corriente anódica pueden conducir a un ataque severo localizado conocido como corrosión por picadura.



## **I.5. CORROSIÓN DE IMPLANTES METÁLICOS EN LA CAVIDAD ORAL. CORROSIÓN GALVÁNICA**

El cuerpo humano actúa como un medio agresivo con predisposición a producir corrosión en los metales de los dispositivos médicos implantados (prótesis ortopédicas e implantes dentales). En condiciones normales, los fluidos extracelulares del cuerpo humano se pueden considerar como una disolución acuosa de oxígeno y diversas sales tales como NaCl, MgCl<sub>2</sub>, KCl, glucosa, etc. Se trata, por tanto, de un medio electrolítico que contiene iones cloruro y conduce electrones, lo que facilita que puedan producirse fenómenos electroquímicos de corrosión. El pH normal de los líquidos corporales es casi neutro y está comprendido entre pH 7.2 y 7.4. Este valor baja a pH 5.2 (ácido) en los lugares donde se produce una herida, y en hematoma puede llegar a pH 4, como ocurre tras el procedimiento quirúrgico de colocación de implantes. En cambio, en casos de infección, el pH sube a valores alcalinos. En los lugares donde se produce corrosión, el medio se vuelve ácido por medio de los productos corrosivos, favoreciendo aún más dicho proceso.

En el medio oral, caso concreto que nos ocupa, tienen lugar procesos de corrosión electroquímica (corrosión húmeda), ya que se encuentra constantemente bañada en saliva. La saliva humana se compone principalmente de agua (99%) en la que se disuelven el 1% restante formado por sales minerales como iones de sodio, potasio, cloruro, bicarbonato y fosfatos, y algunas proteínas con funciones enzimáticas, actuando como un electrolito débil en el medio oral. Las propiedades electroquímicas de la saliva dependen de la concentración de sus componentes, el pH (que varía de 5,2 a 7,8), la tensión superficial, y la capacidad amortiguadora. Estas variables son las que controlarán los procesos de corrosión. Las características que determinan cómo y por qué los materiales dentales se corroen son (22,23):

- 1- Las reacciones de oxidación-reducción.
- 2- Los procesos de pasivación o formación de una capa pasiva de óxido en la superficie del metal. Factores físicos que impiden que la corrosión tenga lugar.

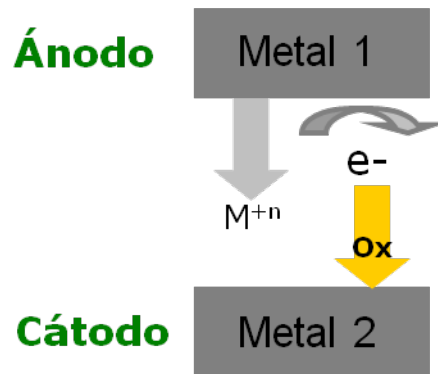
La cavidad oral está constantemente sometida a cargas variables durante la masticación y deglución, y bañada por saliva. La saliva varía su composición y pH de persona a persona e incluso en el mismo individuo a diferentes horas. Además, por su salinidad tiende a ser altamente corrosiva con los metales menos nobles. La boca es por tanto un ambiente

hostil y los materiales empleados para su restauración requieren una adecuada resistencia frente al estrés mecánico y frente a la corrosión, que puede conducir a la rugosidad de la superficie, el debilitamiento de la restauración, y la liberación de iones al medio oral. La liberación de los elementos resultantes de la corrosión puede producir la decoloración de los tejidos blandos adyacentes (fig.12) y reacciones alérgicas tales como edema oral, estomatitis, gingivitis, y extraoralmente manifestaciones periorales y erupciones eczematosas en pacientes susceptibles. El mecanismo patogénico de la cicatrización de las heridas es modulada por los iones metálicos específicos liberados por la corrosión (23).



**Figura 12.** Discoloración de la mucosa alrededor de una restauración ceramometálica que ha sufrido corrosión

La **Corrosión Galvánica** o **Corrosión Bimetálica** tiene lugar cuando dos metales distintos se encuentran en contacto eléctrico entre sí y en contacto con un medio agresivo en el que pueda tener lugar el mecanismo electroquímico de la corrosión. Supone la destrucción del metal menos noble en contacto con otro más noble en un medio que permite el paso de corriente eléctrica, y es causada por la diferencia de potenciales eléctricos que espontáneamente se establece entre ellos (fig.13). La *American Society for Testing and Materials* recoge en su norma ASTM G15-93 la definición de corrosión galvánica como la “aceleración de la corrosión de un metal debido al contacto eléctrico con otro metal más noble o con un conductor no metálico en un electrolito de naturaleza corrosiva”.



**Figura 13.** Par galvánico: el metal más activo (menos noble) actúa como ánodo, liberando iones metálicos al medio

En determinadas circunstancias, la cavidad oral puede simular una célula electroquímica. Cuando conectamos una estructura de aleación metálica sobre los implantes se forma una célula electroquímica *in vivo*, donde el metal menos noble (generalmente la supraestructura) forma el ánodo y el más noble (implante de titanio c.p. o aleación Ti-6Al-4V) el cátodo. Los electrones son transferidos a través del contacto metálico y el ánodo será la superficie donde se formen los iones positivos, es decir, la superficie de metal que sufrirá una reacción de oxidación y corrosión, con la producción de electrones libres (23).

Las aleaciones de oro son generalmente las elegidas para la confección de las supraestructuras sobre implantes por su excelente biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas. Sin embargo, debido a su elevado coste se utilizan con frecuencia otras aleaciones como las de Ni-Cr y Co-Cr que presentan buenas propiedades mecánicas y son rentables, pero su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión son motivo de preocupación y estudio.

De esta manera, la corrosión galvánica en los sistemas implante-prótesis podría tener efectos adversos a nivel estético (pigmentación de tejidos blandos y discoloración de las restauraciones), funcional (reduciendo la resistencia del metal a la fatiga) y con mayor importancia posibles efectos biológicos derivados de la disolución de los componentes de la aleación, ocasionando reacciones alérgicas debidas a la liberación de iones metálicos al organismo, y posible destrucción ósea alrededor de los implantes como consecuencia del flujo de corriente eléctrica que resulta de la diferencia de potenciales de corrosión entre dos aleaciones diferentes puestas en contacto en el medio oral (6,7,24,25).

Es además ampliamente conocido que los microorganismos afectan a la corrosión de metales y aleaciones inmersas en un medio acuoso. La formación de ácidos orgánicos durante los procesos de glucólisis a partir de los azúcares por parte de las bacterias produce una reducción del pH, creando un entorno favorable a las bacterias aerobias para la corrosión. La reducción del pH y el aumento en la concentración de iones cloruro en la saliva son factores que inician y propagan el fenómeno de corrosión. La corrosión microbiana tiene lugar cuando los residuos ácidos de microbios y bacterias corroen la superficie metálica. La incidencia y severidad de la corrosión microbiana puede ser reducida con una buena higiene y con el uso de aerosoles de antibiótico para controlar la cantidad de microbios, pero se deben evitar los fluoruros tópicos, presentes en los colutorios, pastas y geles ampliamente utilizados para prevenir la caries dental y aliviar la sensibilidad dental, ya que crean un ambiente ácido que podría conducir a la degradación de la capa de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y posiblemente inhibir la oseointegración (26, 27).

Ha sido recogido en la literatura que la resistencia a la corrosión del titanio y aleación de titanio puede verse alterada en soluciones que contengan fluoruro sódico ( $\text{NaF}$ ) en una concentración superior a 0,5%. Los colutorios y geles comerciales contienen entre 1.000 y 10.000 ppm de  $\text{F}^-$ , con un pH entre 3,5 y neutro, lo que podría favorecer los fenómenos de corrosión en el titanio, no sólo por la concentración de fluoruros sino también por la bajada de pH (28).

#### I.5.1- EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN GALVÁNICA: ENSAYOS ELECTROQUÍMICOS Y CURVAS DE POLARIZACIÓN:

Como ya se ha indicado, la corrosión galvánica se puede definir, como la “corrosión que tiene lugar como resultado del contacto entre dos metales distintos en un medio conductor y corrosivo”, y se ve favorecida por la diferencia de potencial que existe entre los dos metales. La corrosión galvánica, además de ser considerada como una forma de corrosión, debería también entenderse como un mecanismo de corrosión, puesto que cualquier otro tipo de corrosión puede ser acelerado por efectos galvánicos. La reacción anódica es, por definición, la disolución de un metal según diversos mecanismos y la reacción catódica es, en la mayoría de las situaciones prácticas, la reducción del oxígeno,

o la evolución del hidrógeno o una combinación de ambas. No obstante, existen situaciones en las cuales intervienen otro tipo de especies oxidantes, como por ejemplo el cloruro y fluoruro presentes en la cavidad oral.

La corrosión galvánica es por tanto un sistema extremadamente complejo sobre el que influyen numerosos factores:

1- *potencial de electrodo y cinética de reacción*: la medición del potencial de electrodo en el medio considerado nos indica si la corrosión galvánica puede tener lugar o no, y los datos de la cinética de las reacciones nos indicarán la velocidad a la que progresa la corrosión y si tiene lugar en uno o en ambos metales.

2- *composición de la aleación y características de la película protectora*: la composición de una aleación afecta a la corrosión galvánica influyendo directamente sobre la resistencia a la corrosión de la misma. Además, los componentes influyen sobre el potencial de corrosión y sobre la cinética de los procesos catódicos involucrados; los componentes minoritarios e impurezas pueden llegar a jugar también un papel importante sobre la corrosión. Las características de la película protectora que presentan la mayoría de metales y aleaciones, son importantes a la hora de determinar si la corrosión galvánica tendrá lugar en un determinado medio. Concretamente, la influencia sobre el potencial, el pH y la resistencia a diversos constituyentes de la disolución, son los parámetros más significativos.

3- *características de la disolución y medio*: en este parámetro se incluyen factores como la temperatura de la disolución, la velocidad de flujo a través de la superficie, y el nivel de oxígeno y pH que determinan cómo evoluciona una reacción catódica para un sistema específico. La corrosividad del medio determina la actividad del fenómeno de corrosión, y la conductividad del mismo, la extensión geométrica sobre la que se verá afectada.

4- *geometría del par galvánico y unión*: Uno de los parámetros más importantes a considerar dentro de la corrosión galvánica es la relación de áreas. La unión eléctrica de un ánodo de pequeña superficie con un cátodo de gran área conduciría a velocidades de disolución anódica elevadas como consecuencia de una alta densidad de corriente anódica. Por tanto, siempre que haya que establecer contacto entre metales distintos, debe cuidarse que la relación de áreas sea favorable al ánodo y no al revés. La forma mediante la cual se une un par galvánico es importante. La soldadura, en la que existe una transición gradual de un material a otro, podría perfectamente dar diferentes

características de corrosión respecto de un sistema que ha sido aislado mediante una junta y esté eléctricamente conectado por cualquier otro punto del sistema.

Todos estos factores determinarán si la corrosión galvánica se producirá o no lo hará en una determinada circunstancia y a qué velocidad se llevará a cabo.

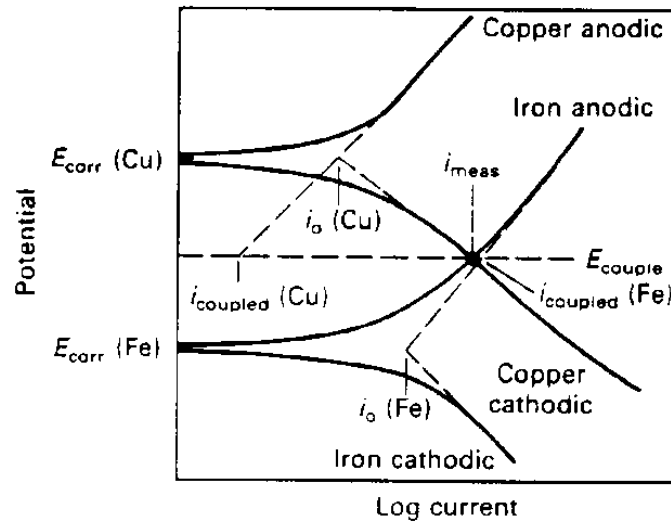
Las **medidas electroquímicas de corrosión** permiten analizar el flujo de electrones que se genera entre las áreas anódicas y catódicas, cuya velocidad se corresponde con las velocidades de las reacciones de oxidación y de reducción que se producen en las superficies anódicas y catódicas respectivamente. Ello permite conocer la cinética de los procesos corrosivos, además de la tendencia termodinámica de las reacciones que ocurren espontáneamente. Cuando una o más reacciones anódicas se acoplan con una o más reacciones catódicas sobre un electrodo, el potencial de electrodo resultante es conocido como **Potencial Mixto**.

El éxito de la aplicación de estas medidas está en la relación directa que se establece entre el comportamiento frente a la corrosión de cualquier combinación material-electrolito y el mecanismo y cinética de las reacciones electroquímicas responsables de dicho comportamiento (29). Se trata de un método sensible, rápido, reproducible, y que proporciona información instantánea.

Como ya ha sido comentado en el apartado I.4 al hablar de la cinética de la corrosión, las **curvas de polarización** nos proporcionan una gran información de la velocidad de corrosión galvánica a través del análisis del comportamiento de polarización de los materiales objeto de estudio. El objetivo es obtener una buena aproximación de la cantidad de corriente requerida para mantener cada material a un determinado potencial. En un sistema galvánico, todos los materiales en él incluidos deben estar a un mismo potencial (si se trata de sistemas en disoluciones de baja resistividad, como el agua de mar), y la suma de intensidades que circulan entre los materiales será cero, por tanto, el único potencial que se podrá determinar será el correspondiente al conjunto de todo el sistema. La velocidad de corrosión puede referirse a la intensidad de corriente según la ley de Faraday, si el potencial resultante de los materiales anódicos se encuentra alejado de sus potenciales de corrosión, o puede también ser función del potencial si se realizan medidas independientes.

Si superponemos las curvas obtenidas para cada material, el punto de intersección entre la rama anódica del material menos noble con la rama catódica del material más noble permite predecir el potencial del par o **potencial mixto ( $E_m$ )** y **la densidad de corriente**

**galvánica ( $i_g$ )** que circulará entre ellos, como vemos en el ejemplo de la figura 14. El metal menos noble (el hierro en este ejemplo), con un potencial de corrosión más negativo, sufre una aceleración en su corrosión al acoplarse con otro de mayor nobleza (en este caso el cobre).



**Figura 14.** Predicción del potencial y la intensidad galvánica de las curvas de polarización.

Este método es adecuado cuando la resistencia que opone el electrolito entre los dos materiales es insignificante; si esta condición no se diese, debería utilizarse un método más complejo.

## **II. OBJETIVO:**

Los objetivos de este trabajo son:

- 1-** Analizar el comportamiento electroquímico *in vitro* (resistencia a la corrosión general y a la corrosión galvánica en particular) de las aleaciones cobalto-cromo (Co-Cr), níquel-cromo-titanio (Ni-Cr-Ti) y aleaciones de titanio (Ti-6Al-4V), utilizadas para la realización de las estructuras de prótesis sobre implantes, en un medio acuoso que simule la saliva de la cavidad oral.
- 2-** Estudiar el efecto galvánico que supone el contacto (físico o eléctrico a través del electrolito) de cada una de ellas con el titanio comercialmente puro (Grado 1 y Grado 4) que se utiliza para la fabricación de los implantes dentales.
- 3-** Comprobar la influencia que podrían tener los fluoruros presentes en el medio (saliva artificial) sobre los procesos de corrosión electroquímica y galvánica en los implantes dentales.



### **III. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL:**

Las técnicas electroquímicas *in vitro* para el análisis de la corrosión (técnicas de polarización potencioestáticas y potenciodinámicas -ASTM G5-), han demostrado ser efectivas y suficientemente sensibles para medir incluso bajas velocidades de corrosión, convirtiéndose por ello en una herramienta valiosa para orientarnos en la selección del material más adecuado para combinar con el titanio.

#### **III.1. MATERIALES:**

Los materiales objeto de estudio son los metales y las aleaciones que con mayor frecuencia se utilizan para la fabricación de implantes y las estructuras protésicas implantosoportadas:

- Aleación de Cobalto-Cromo (Colado®CC.IVOCLAR)
- Aleación de titanio (Ti-6Al-4V)
- Aleación con base Níquel-Cromo-Titanio (Tilite®Vita.TALLADIUM)
- Titanio comercialmente puro: Grado 1 y Grado 4 como material de elección para la fabricación de implantes dentales.

Se preparó una muestra de cada material en forma de cilindros colados de 6mm de diámetro por 10 mm de longitud en el caso de las aleaciones de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite), y en forma de varillas de 4mm de diámetro por 10 mm en el caso del titanio y su aleación.

La tabla 1 resume la composición química de los materiales estudiados.

<b>Colado®CC.IVOCLAR</b>		<b>ELEMENTO</b>	<b>%</b>
<b>Co-Cr</b>		Co	59
		Cr	25,5
		Mo	5,5
		W	5
		Ga	3,2
		Nb	<1
		Fe	<1
		B	<1
		Si	<1
<b>Ti-6Al-4V</b>		<b>ELEMENTO</b>	<b>%</b>
		Al	5,5-6,5
		V	3,5-4,5
		N	0,05
		C	0,08
		H	0,015
		Fe	0,40
		O	0,20
		Ti	Resto
<b>Tillite®Vita.TALLADIUM</b>		<b>ELEMENTO</b>	<b>%</b>
<b>Ni-Cr-Ti</b>		Ni	72
		Cr	14,5
		Mo	9
		Ti	4
<b>Titanio c.p.</b>		<b>Ti grado 4</b>	<b>Ti grado 1</b>
<b>ELEMENTO</b>	<b>%</b>	<b>%</b>	
<b>O</b>	0,40	0,18	
<b>N</b>	0,05	0,03	
<b>C</b>	0,08	0,08	
<b>H</b>	0,015	0,015	
<b>Fe</b>	0,50	0,20	
<b>Ti</b>	Resto	Resto	

**Tabla 1.** Composición de las aleaciones y Titanio c.p.

### III.2. ELECTROLITO:

Las disoluciones empleadas para los ensayos electroquímicos fueron:

1- *Saliva Artificial*, para simular las condiciones de corrosión electroquímica que puede tener lugar en la cavidad oral. Los valores de pH= 6,5 y temperatura ( $37^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ ) se han ajustado a los valores medios de la saliva en la cavidad oral.

2- *Saliva artificial* a la que se le incorporaron 0,221g de NaF (1000 ppm F<sup>-</sup>), para analizar el efecto de los *fluoruros* sobre el comportamiento electroquímico del titanio y las aleaciones metálicas en estudio.

La tabla 2 recoge la composición química de la saliva artificial (6, 7, 8).

COMPUESTO	CONCENTRACIÓN (g/l)
NaCl	0,400
KCl	0,400
CaCl <sub>2</sub>	0,600
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> x12H <sub>2</sub> O	0,5837
Urea	1
Agua destilada	hasta 1 litro
(*) NaF	0,221 (1000ppmF <sup>-</sup> )

**Tabla 2.** Composición de la Saliva Artificial. (\*) Saliva Artificial con Fluoruros (misma composición con adición de 1000ppm de ión flúor)

### III.3. PREPARACIÓN SUPERFICIAL:

El primer paso en la preparación superficial de las muestras consiste en realizar un desbaste de la superficie para eliminar las deformaciones y defectos que se pudieran haber formado durante la confección de las mismas, siguiendo la norma ASTM-G5.

Para ello se empleó papel esmeril de carburo de silicio (SiC) y la lijadora *Struers LaboPol-21* (fig.15).

El desbaste húmedo comienza con la lija SiC 500 para eliminar los defectos más groseros, seguido de la lija SiC 1000 hasta que se hayan eliminado las rayas que ha dejado la lija anterior, y se termina con la lija de papel de SiC 4000 que consigue un alto pulido, eliminando cualquier raya perceptible, quedando una superficie homogénea.

El proceso se realizó colocando la superficie de la muestra perpendicular a la lija, ejerciendo una presión moderada y uniforme para evitar la aparición de biseles, y lavando la superficie con agua destilada entre una lija y otra para eliminar las partículas que pudiesen quedar de la etapa anterior. Tras la última lija se lavó con agua destilada y se secó con aire. A continuación se sometieron a un baño de ultrasonidos en acetona durante 1 minuto seguido de 1 minuto en etanol para asegurar la completa limpieza de la superficie. Cada una de las muestras se preparó en el momento de realizar su estudio electroquímico.



**Figura 15.** Lijadora/Pulidora Struers Labopol-21

### III.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO:

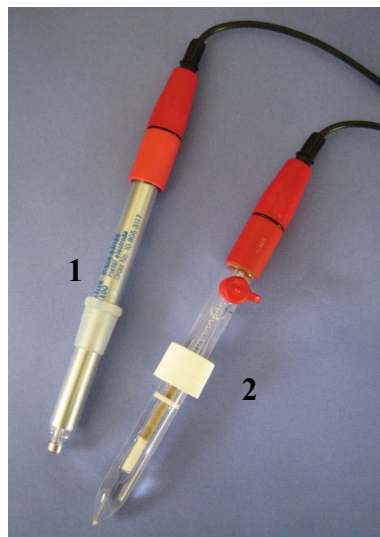
#### III.4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL:

El dispositivo experimental básico empleado para realizar este estudio consistió en una celda electroquímica vertical conectada a un potenciostato con configuración de tres electrodos (fig.16a y 16b):

- Electrodo de *Referencia* (Ag/AgCl)
- Electrodo *Auxiliar* (de platino)
- Electrodo de *Trabajo* (contiene metales y aleaciones en estudio).



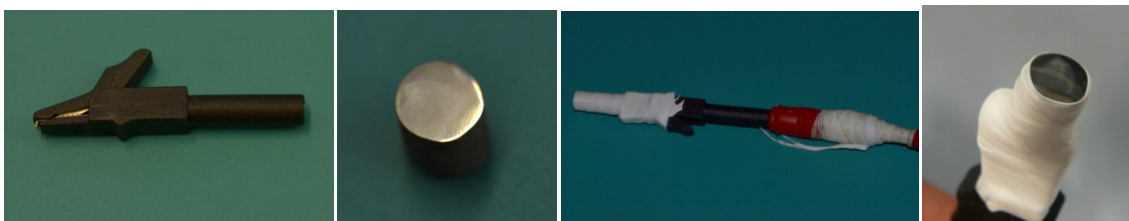
**Figura 16a.** Disposición de los Electroodos en la celda electroquímica vertical.



**Figura 16b.** 1 Electrodo de Platino (Auxiliar)

2 Electrodo de Ag/AgCl (Referencia)

Una vez realizada la preparación de la superficie del material a estudiar, se colocó en un soporte metálico, que es el que establece la conexión eléctrica del material con el potenciostato, formando así el electrodo de trabajo. En este caso se empleó una pinza metálica, que debe ser aislada adecuadamente de la disolución y de la humedad que se genera en la celda, envolviendo para ello el conjunto pinza-muestra con teflón, y dejando expuesta únicamente la superficie pulida del metal (fig.17).

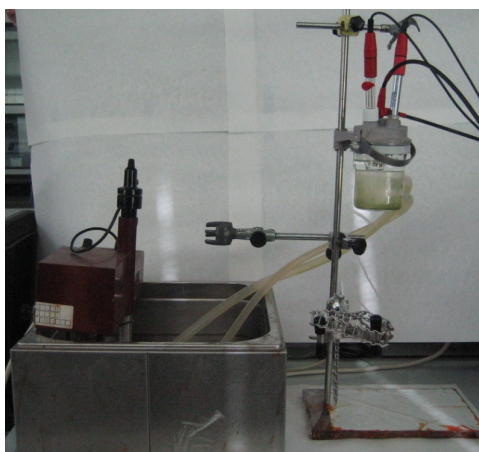


**Figura 17.** Elementos que componen el electrodo de trabajo: pinza, muestra y electrodo montado y aislado con teflón.

La disolución de trabajo se precalentó a 37°C antes de introducir la muestra a ensayar.

Los tres electrodos se situaron en el interior de la celda que contenía la disolución, aproximadamente a la misma altura.

La celda electroquímica se encontraba termostataada para mantener el electrolito a la temperatura deseada (37°C), y la disolución estuvo aireada durante toda la experimentación (fig18).



**Figura 18** Conexión de la celda al baño

Para la obtención de las diferentes medidas electroquímicas se empleó el potenciostato SOLARTRON SI 1287 Electrochemical Interface (Solartron Group Ltd. UK). Este aparato aplica un determinado potencial entre el material a ensayar y el electrodo de referencia y mide la intensidad que circula entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar. En la figura 19 se muestra un esquema del montaje de la celda electroquímica conectada al potenciostato.

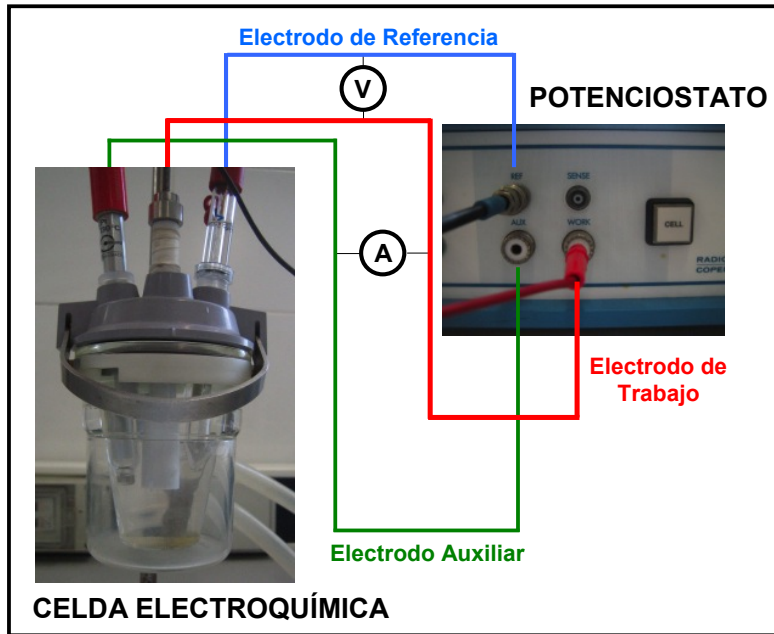


Figura 19. Celda Electroquímica con 3 electrodos conectada al potenciostato.

#### III.4.2. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS:

Los ensayos electroquímicos llevados a cabo para cada uno de los metales en este estudio fueron:

##### a) **Medida del Potencial a Circuito Abierto (OCP):**

Para comprobar la resistencia a la corrosión de las aleaciones empleadas en implantoprótesis se caracterizó en primer lugar su comportamiento en la situación de equilibrio con el medio (saliva artificial) durante 30 minutos, obteniendo para cada uno de los materiales su **Potencial de Equilibrio (OCP)**.

Previo a la obtención del OCP se realizó un pretratamiento (potenciostático), aplicando un potencial catódico (-1,2V) durante 300 segundos. La aplicación de este potencial por debajo del equilibrio permite hacer una limpieza del metal eliminando el óxido de reacción del metal generado espontáneamente al contacto con el aire.

### **b) Curvas de Polarización Potenciodinámicas:**

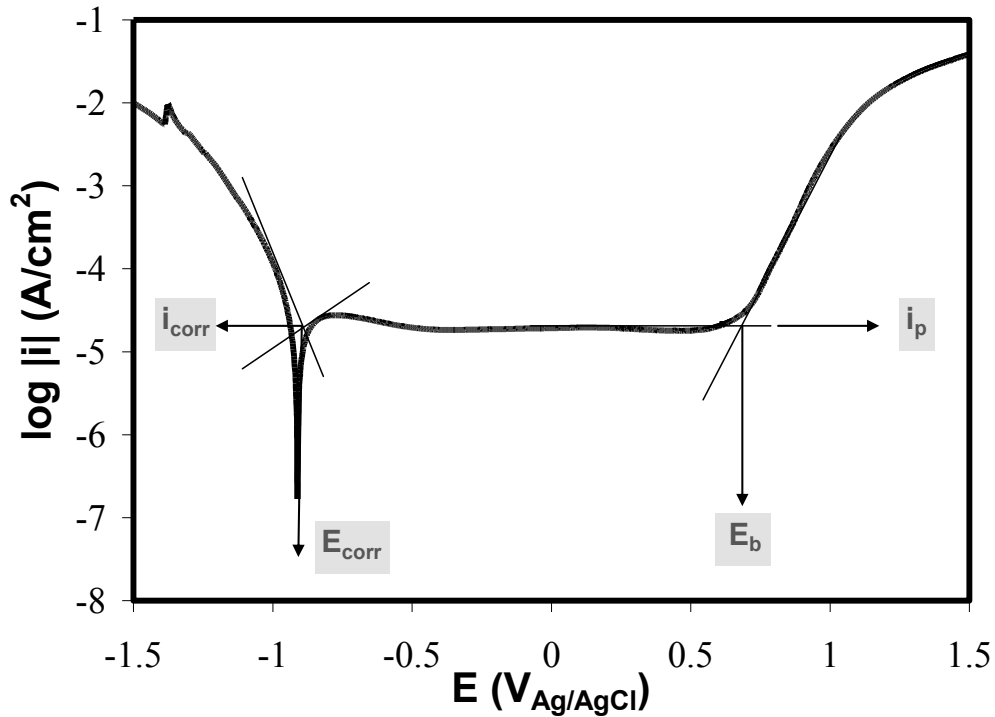
Registro de la intensidad (I) en función del potencial aplicado entre un rango de potenciales que se encuentra entre un potencial inferior al de corrosión (-1,2V) y avanza en sentido anódico (hasta 1,5V). La velocidad de barrido de potenciales debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el intercambio de cargas que se produce en la interfase del material. Los ensayos se llevaron a cabo con una intensidad de barrido de 1mV/s.

Previo a la obtención de las Curvas de Polarización, tras la realización del OCP, se realizó un segundo pretratamiento (potenciostático) para estabilizar el sistema aplicando un potencial de -1,2V durante 60 segundos.

De acuerdo con la terminología expuesta en la norma ASTM-G15 (21), se indican a continuación los parámetros que obtuvimos a partir de la curva de polarización (reflejados en la figura 20):

- 1. Potencial de Corrosión ( $E_{corr}$ ):** Es el potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica.
- 2. Densidad de Corriente de Corrosión ( $i_{corr}$ ):** es la intensidad de corriente por unidad de superficie que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión.  
Los parámetros  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$  se obtienen a partir de las curvas potenciodinámicas aplicando el método de intersección, también llamado *Método de las Pendientes de Tafel*.
- 3. Densidad de corriente de Pasivación ( $i_p$ ):** valor de intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales, conocido como zona de pasivación, que se alcanza tras una caída de la respuesta en intensidad por la formación de la capa pasiva.
- 4. Potencial de Rotura o “Breackdown” ( $E_b$ ):** valor a partir del cual la capa pasiva comienza el proceso de oxidación y/o el medio comienza a oxidarse, pasando a la zona de transpasivación.





**Figura 20.** Parámetros que se determinan a partir de la curva de polarización potenciodinámica:  $i_{\text{corr}}$ ;  $E_{\text{corr}}$ ;  $E_b$ ;  $i_p$ .

La velocidad de corrosión se midió de forma indirecta a partir de la densidad de corriente de corrosión que se obtuvo para cada uno de los materiales mediante la aplicación de la ley fundamental de la electroquímica, la ley de Faraday.

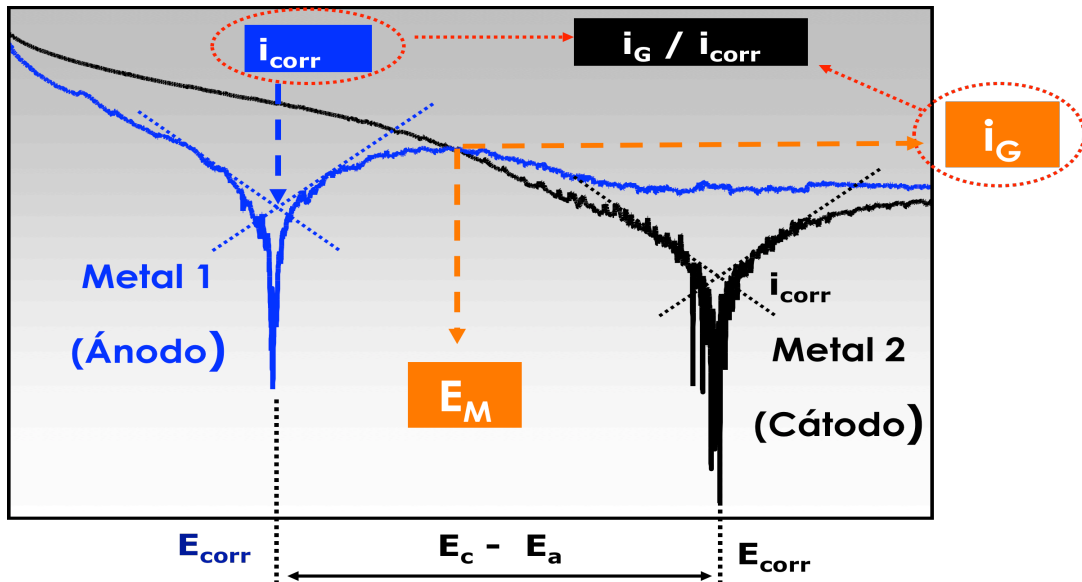
$$V_{\text{corr}} = \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{año}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot \text{Equivalentes}}{96500} \cdot (3600 \times 24 \times 365)$$

Para las muestras de aleación de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>), cuyos diámetros eran de 6mm, la velocidad de corrosión se calculó en base a su superficie de 0,28cm<sup>2</sup> y para las muestras de titanio y aleación (4mm de diámetro) en base a una superficie de 0,13cm<sup>2</sup>.

### c) Corrosión Galvánica: Potencial Mixto ( $E_{\text{mixto}}$ ):

Para observar el comportamiento de los diferentes metales cuando se establece un par galvánico (por acoplamiento entre metales de distinta naturaleza), se realizó un cálculo

indirecto del potencial mixto, combinando las curvas potenciodinámicas de cada uno de los metales con los demás. El punto de corte entre ambas curvas permitió obtener en el eje X el potencial mixto ( $E_m$ ) y en el eje Y su correspondiente densidad de corriente galvánica ( $i_g$ ) (fig.21).



**Figura 21:** Cálculo del  $E_m$  e  $i_g$  en el punto de intersección entre las curvas potenciodinámicas de dos metales diferentes acoplados galvánicamente. El metal 1 actuará de ánodo mientras que el metal 2 lo hará de cátodo.

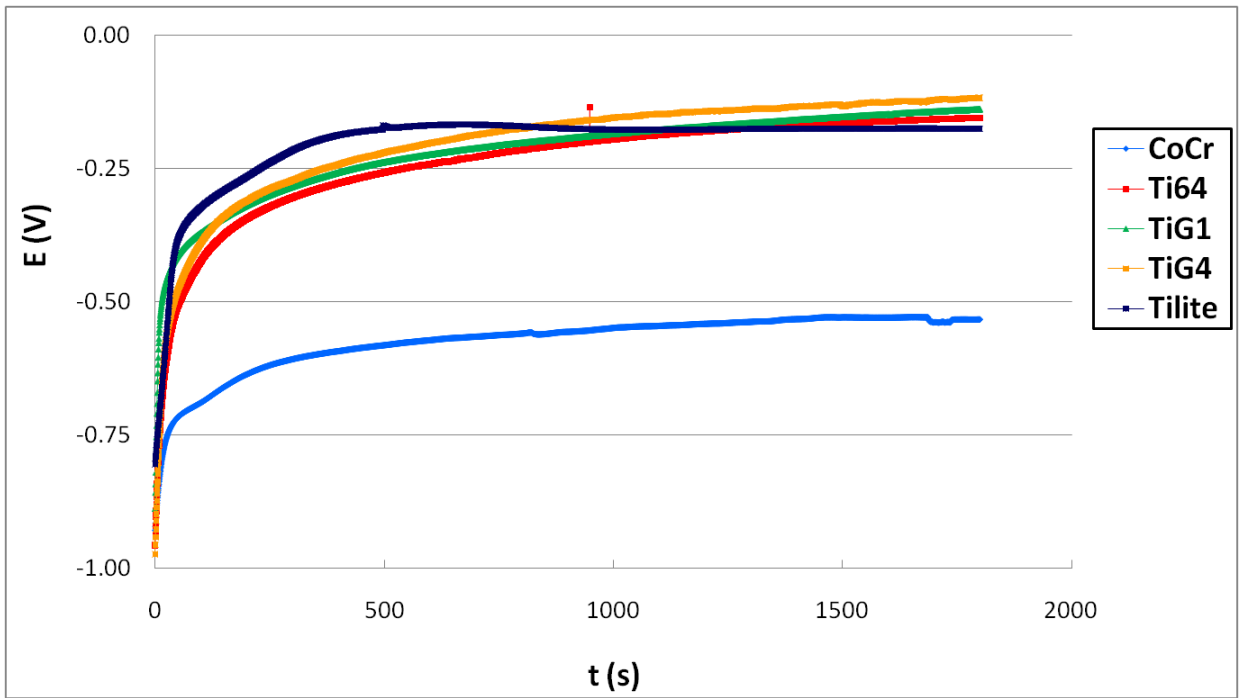
## **IV. RESULTADOS:**

### IV.1- POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP):

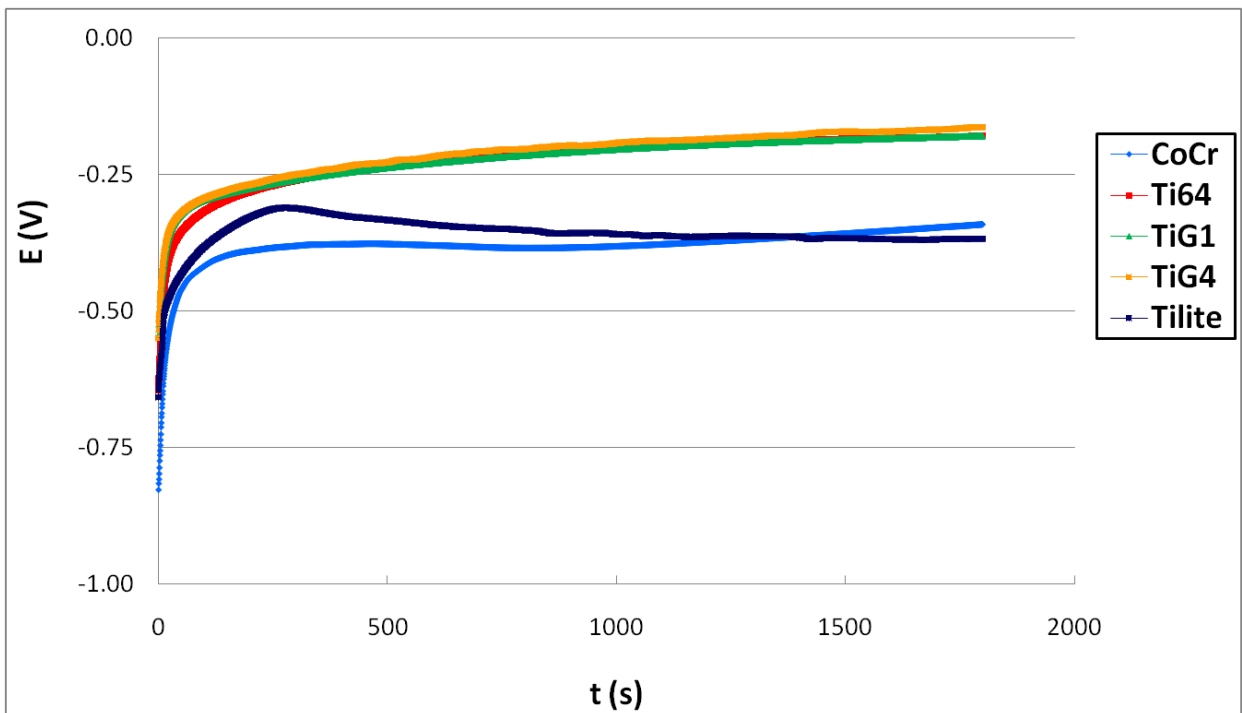
En primer lugar se registró el potencial en equilibrio OCP en función del tiempo para cada uno de los materiales en ambos medios, como vemos reflejado en las figuras 22a y 22b respectivamente. En ellas puede observarse cómo el potencial va aumentando con el tiempo hasta estabilizarse entorno a unos valores constantes para cada material, recogidos en la tabla 3.

Si estudiamos los valores obtenidos en saliva artificial (fig.21a), se observa que no existen diferencias entre los potenciales obtenidos para el Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>), aleación de titanio, y titanio grados 1 y 4. Sin embargo, la aleación de cobalto-cromo presenta un potencial marcadamente inferior, que indicaría una mayor actividad de este material frente a la corrosión.

La presencia de fluoruros en el medio influye sobre el Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>), cuyo potencial se ve marcadamente reducido, y por tanto su resistencia a la corrosión disminuida. Los fluoruros, sobre la aleación de cobalto-cromo, generan aumento en su potencial de equilibrio. No se observa influencia del medio para el titanio grado 1 y 4, ni para la aleación de titanio.



**Figura 22a:** Potencial a Circuito Abierto en Saliva Artificial para cada uno de los materiales.



**Figura 22b:** Potencial a Circuito Abierto en Saliva Artificial **con Fluoruros** para cada uno de los materiales.

OCP: (mV)	SALIVA	SALIVA F <sup>-</sup>
CoCr	-533	-340
Tilite <sup>®</sup>	-175	-367
Ti6Al4V	-155	-179
TiG1	-139	-179
TiG4	-117	-163

**Tabla 3:** Valores medios del OCP de los materiales estudiados en saliva y saliva con fluoruros.

#### IV.2- CURVAS POTENCIODINÁMICAS:

Una vez determinado el potencial de equilibrio, se representaron las curvas potenciodinámicas de los materiales estudiados en el medio salival con y sin fluoruros (fig.23a y 23b), a partir de las cuales se obtuvieron los valores correspondientes al **potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )**, **densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ )**, **densidad de corriente de pasivación ( $i_p$ )** y **potencial de rotura o “breackdown” ( $E_b$ )** recogidos en la tabla 4.

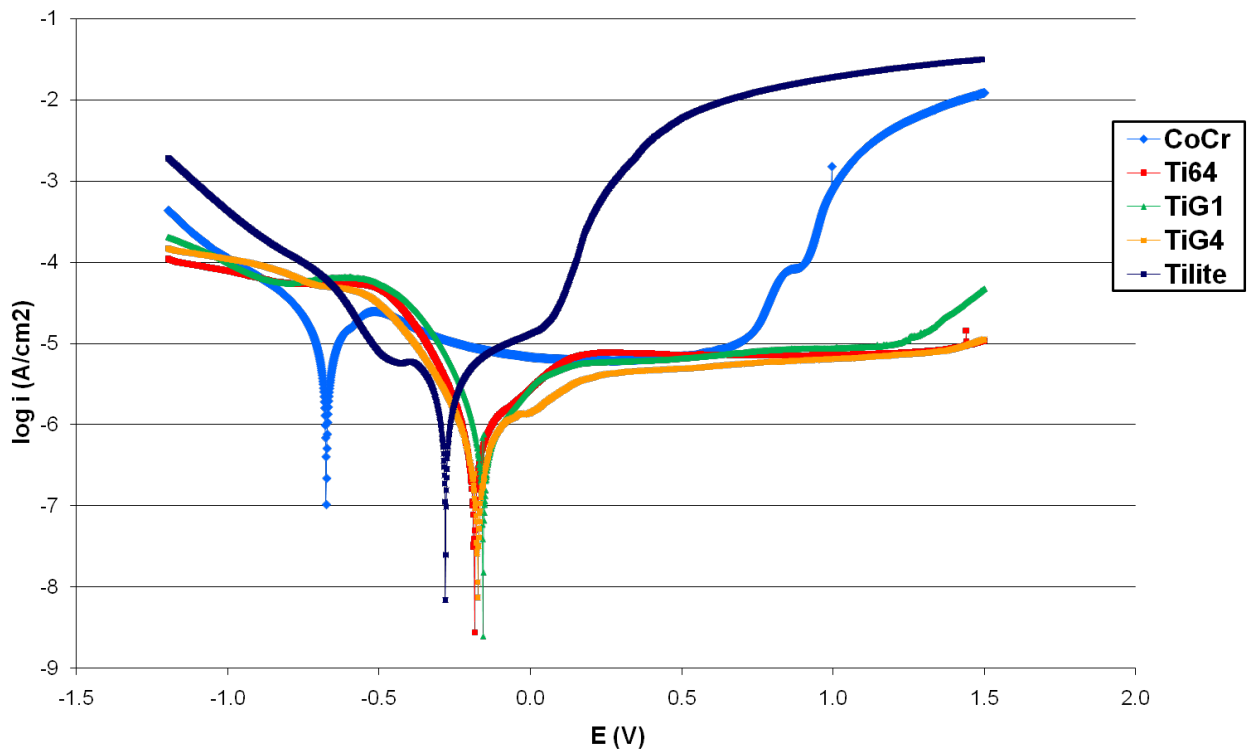
En la figura 23a se distinguen cuatro dominios de potencial para el Co-Cr. En primer lugar una zona catódica en la que la densidad de corriente es debida a la reducción del agua y del oxígeno disuelto en el medio. En segundo lugar se distingue la transición catódica-anódica al  $E_{corr}$ . En tercer lugar se encuentra el dominio pasivo, en el que la densidad de corriente se mantiene constante en un amplio rango de potenciales (-670 a 910mV). Finalmente, a potenciales superiores a 910mV se observa un aumento de la densidad de corriente con el potencial correspondiente a la zona de transpasividad, en la que los óxidos formados sobre la superficie de la aleación empiezan a disolverse así como también se produce la oxidación del medio.

De acuerdo con esta curva apreciamos que el Co-Cr es una aleación que se pasiva espontáneamente ya que su valor de OCP se encuentra dentro de su dominio de pasividad (-674 a 910 mV).

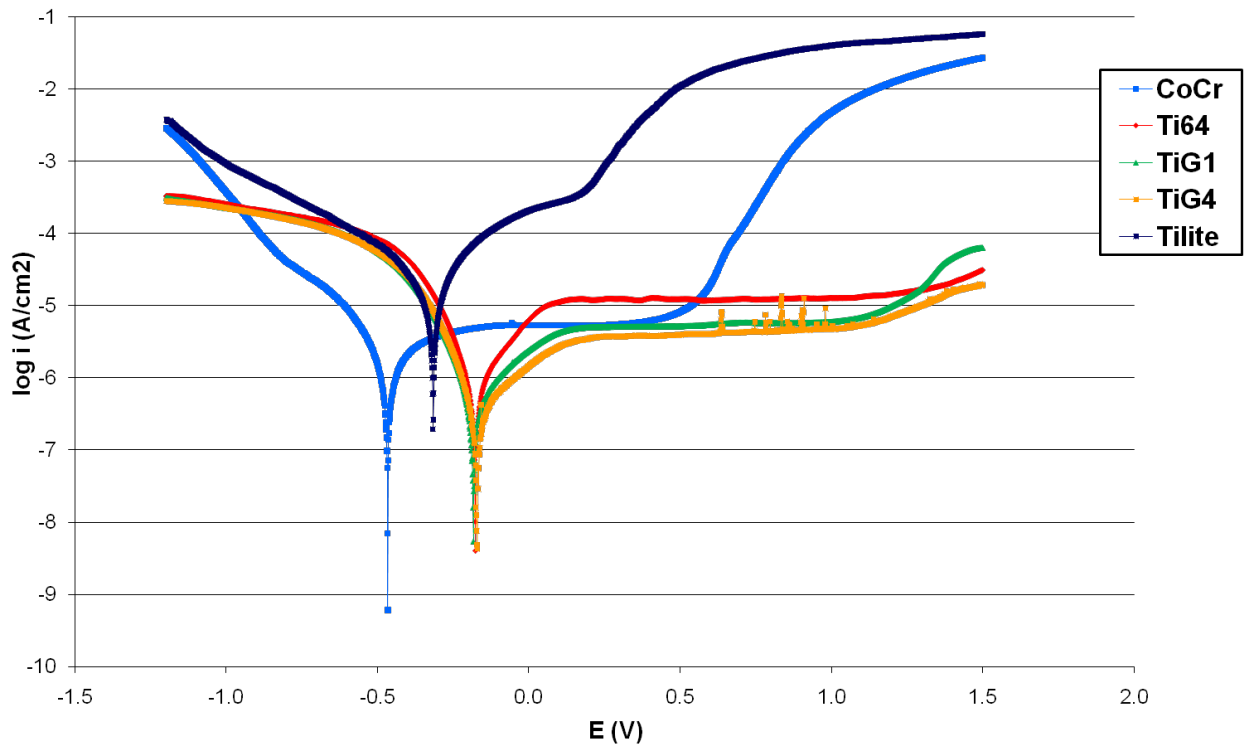
El Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>), que en un principio muestra un comportamiento más noble que el Co-Cr (tiene un  $E_{corr}$  mayor que el del Co-Cr), es también una aleación que se pasiva

espontáneamente (OCP dentro del dominio de pasividad), sin embargo, su rango de pasividad (-280 a 151mV) es muy estrecho, sufriendo disolución transpasiva a partir de 151mV, valor de potencial muy bajo si lo comparamos con el resto de aleaciones estudiadas. Por otra parte, en su curva potenciodinámica se distinguen también los 4 dominios de potencial, zona catódica, transición catódica-anódica, zona pasiva y zona transpasiva.

El titanio es un metal de pasividad espontánea y con gran estabilidad de su capa pasiva, como se refleja en la figura 23a. El titanio grado 1 y 4 así como la aleación de titanio presentan un comportamiento similar entre ellos y permanecen pasivos en todo el rango de potenciales analizados en saliva artificial. En estas curvas, de los dominios de potencial anteriormente descritos, no se distingue la zona de transpasividad al máximo potencial anódico aplicado. En la disolución de saliva con fluoruros, las curvas potenciodinámicas son en general similares, y únicamente cabe destacar un ligero aumento de densidad de corriente en la zona transpasiva del titanio, así como una reducción en los rangos de pasividad de los materiales.



**Figura 23a.** Representación de las curvas potenciodinámicas de los materiales de estudio en Saliva Artificial



**Figura 23b.** Representación de las curvas potenciodinámicas de los materiales de estudio en Saliva Artificial con fluoruros.

SALIVA	OCP (mV)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$i_p$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_b$ (mV)
CoCr	-533	-674	5.5	6.13	910
Tilitite <sup>®</sup>	-175	-280	1.06	10.25	151
Ti6Al4V	-155	-186	0.27	3.32	-
TiG1	-139	-156	0.33	7.66	-
TiG4	-117	-174	0.33	2.66	-

SALIVA+F <sup>-</sup>	OCP (mV)	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$i_p$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_b$ (mV)
CoCr	-340	-465	0.58	5.31	692
Tilitite <sup>®</sup>	-367	-316	5.78	70.39	137
Ti6Al4V	-179	-176	0.41	5.62	-
TiG1	-179	-182	0.24	2.67	-
TiG4	-163	-170	0.29	1.95	-

**Tabla 4.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de cada material en Saliva Artificial con y sin Fluoruros.

La densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) de cada uno de los metales analizados (tabla 4) se obtuvo a partir de las curvas potenciodinámicas, a través de la extrapolación de Tafel, y permite conocer la velocidad de disolución activa del metal, ya que existe una relación directa entre ellas:

$$\frac{V_c}{S} = \frac{Eq}{96500} \cdot i_{\text{corr}}$$

Donde:  $V_c$  es la velocidad de corrosión

$S$  el área de electrodo expuesta al medio

$Eq$  los equivalentes mol de cada material (peso atómico/valencia)

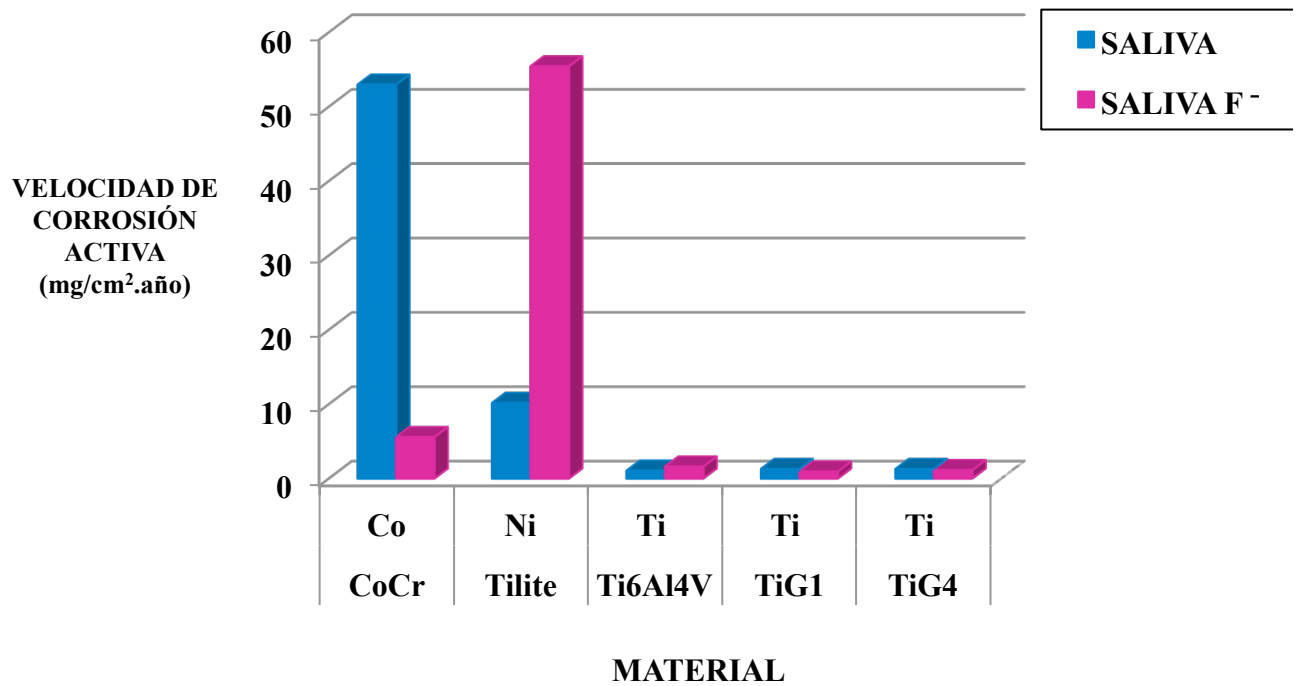
$i_{\text{corr}}$  la densidad de corriente de corrosión del material

En base a esta relación se determinó aproximadamente los miligramos del principal metal de cada aleación que se disolverían en un año de carga del implante en los dos medios considerados (tabla 5), reflejado gráficamente en la figura 24.

$V_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .año) ACTIVA		SALIVA	SALIVA F <sup>-</sup>
CoCr	Co	52.96	5.59
Tilite <sup>®</sup>	Ni	10.17	55.43
Ti6Al4V	Ti	1.06	1.60
TiG1	Ti	1.29	0.94
TiG4	Ti	1.29	1.13

**Tabla5.** Miligramos del metal principal en la aleación por cm<sup>2</sup> y año que se disuelven en saliva artificial con y sin fluoruros.



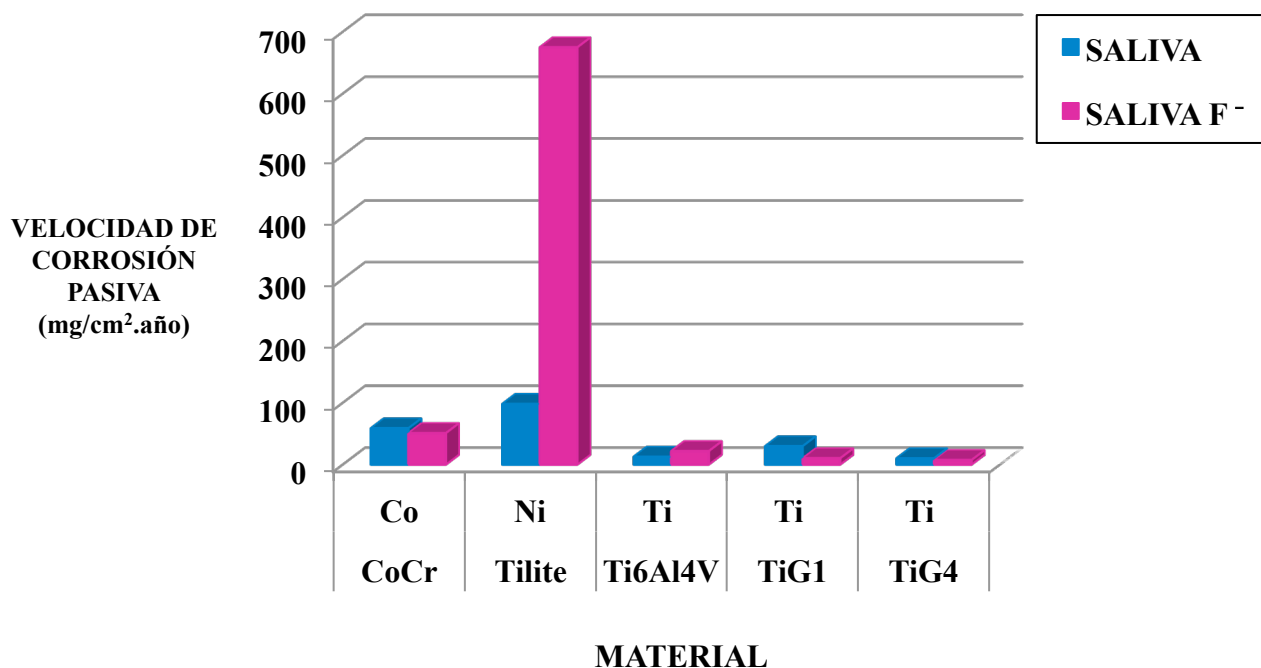


**Figura 24.** Representación gráfica de la velocidad de disolución activa de los materiales con y sin presencia de fluoruros en saliva artificial.

El cobalto es el metal que mayor disolución activa presenta en saliva artificial, viéndose muy reducida esta disolución en el medio con fluoruros. El níquel sin embargo, se libera con mayor velocidad en el medio con fluoruros, ya que el Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) presenta mayor  $i_{corr}$  en presencia de fluoruros.

El titanio, cuando se encuentra aleado, presenta mayor velocidad de corrosión en presencia de fluoruros, mientras que en el caso del titanio comercialmente puro ocurre lo contrario. Aunque, en ambos medios y tanto puro como aleado, el titanio es el metal que menor velocidad de corrosión muestra.

De la misma manera, a partir de la densidad de corriente de pasivación ( $i_p$ ) de cada material, se obtuvo una aproximación de la velocidad de disolución pasiva, representada en la figura 25 (tabla 6).



**Figura 25.** Representación gráfica de la velocidad de disolución pasiva de los materiales con y sin presencia de fluoruros en saliva artificial.

$V_{\text{corr}}$ (mg/cm <sup>2</sup> .año) PASIVA		SALIVA	SALIVA F <sup>-</sup>
CoCr	Co	59.03	51.13
Tilite <sup>®</sup>	Ni	98.30	675.07
Ti6Al4V	Ti	12.98	21.98
TiG1	Ti	29.96	10.44
TiG4	Ti	10.40	7.63

**Tabla 6.** Miligramos del metal principal en la aleación por cm<sup>2</sup> y año que se disuelven en saliva artificial con y sin fluoruros.

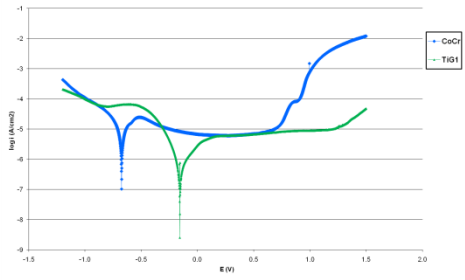
En general, todos los metales presentan mayor velocidad de disolución pasiva que activa en ambos medios, siendo marcadamente elevada la del Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>), sobre todo en presencia de fluoruros. El Co-Cr presenta una disolución pasiva similar en ambos medios, a diferencia de lo que ocurría con el mecanismo de disolución activa, donde la presencia de fluoruros disminuía la velocidad de los procesos de corrosión. El titanio sigue siendo

el metal de menor velocidad de disolución pasiva, aunque su velocidad de corrosión pasiva es mayor que la activa, y se repite el mismo patrón: el titanio aleado presenta mayor disolución en presencia de fluoruros, y el titanio puro por el contrario muestra reducción en su velocidad de corrosión en presencia de fluoruros.

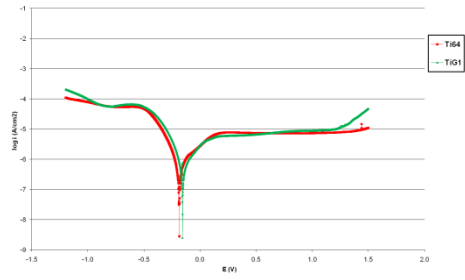
#### IV.3- CORROSIÓN GALVÁNICA:

El estudio de la corrosión galvánica se llevó a cabo a partir de los valores de potencial mixto ( $E_m$ ) y densidad de corriente galvánica ( $i_g$ ) obtenidos de la combinación de las curvas de polarización de cada uno de los metales del par en su punto de intersección (teoría del potencial mixto), como ya ha sido reflejado en la figura 21. En cada par, el metal con un potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) más activo actuará de ánodo y verá acelerada su velocidad de corrosión con respecto a su velocidad de corrosión individual, mientras que el metal de  $E_{corr}$  más noble actuará de cátodo y quedará protegido, no sufriendo disolución metálica.

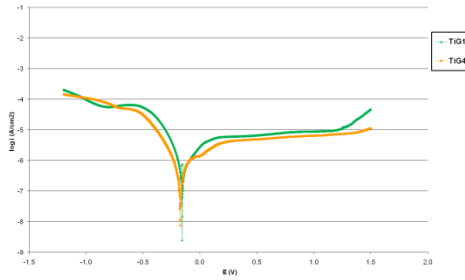
Las figuras 26(a-g) y 27(a-i) muestran la combinación de las curvas de titanio c.p. grado 1 y grado 4 (material del que están fabricados los implantes), con cada uno de los materiales con los que podría estar confeccionada la supraestructura protésica (titanio, aleación de titanio, Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>)). En ellas se observa cómo las aleaciones de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) actúan de ánodo al ser combinadas con titanio, mientras que las aleaciones de titanio combinadas entre sí presentan valores de  $E_{corr}$  muy similares y no se puede considerar que entre ellos se establezca par galvánico, como reflejan los valores de  $E_m$  e  $i_g$  recogidos en las tablas 7 y 8, medidos en saliva artificial y con presencia de fluoruros respectivamente.



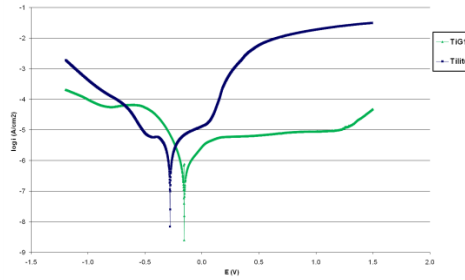
a) Ti-grado1/Co-Cr



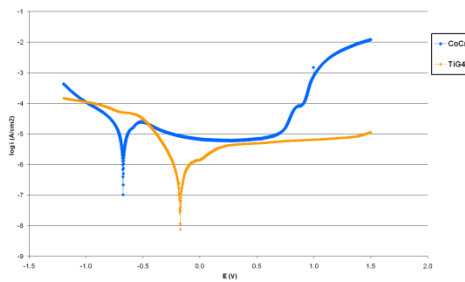
b) Ti-grado1/Ti-6Al-4V



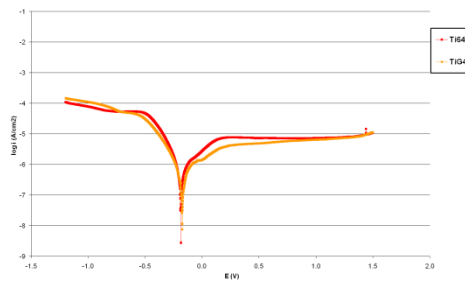
c) Ti-grado1/Ti-grado4



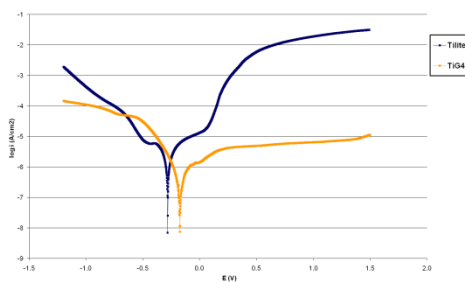
d) Ti-grado1/Tilite®



e) Ti-grado4/Co-Cr

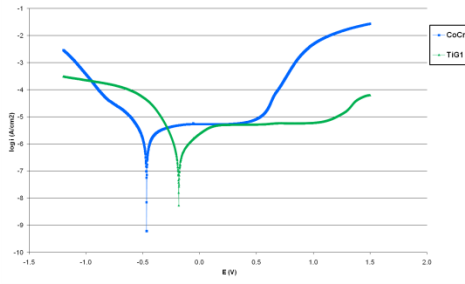


f) Ti-grado4/Ti-6Al-4V

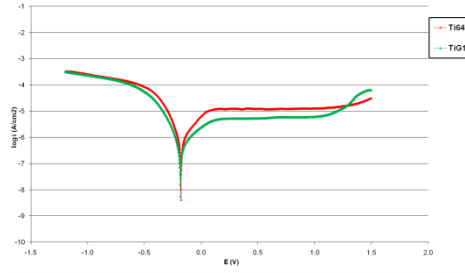


g) Ti-grado4/Tilite®

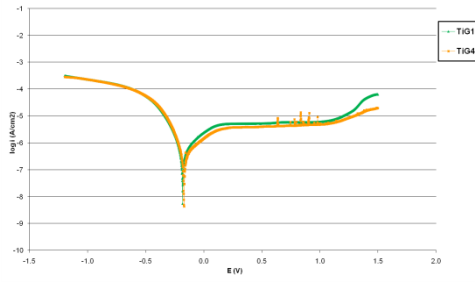
**Figura 26(a-g).** Curvas potenciodinámicas del titanio grado 1 y titanio grado 4 combinadas con la de todos los materiales estudiados en saliva artificial.



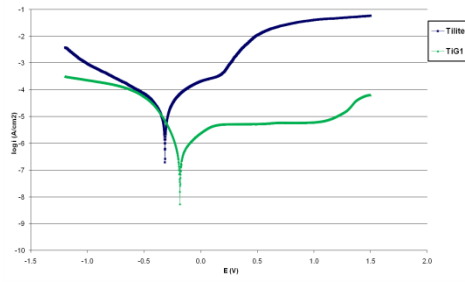
a) Ti-grado1/Co-Cr ( $F^-$ )



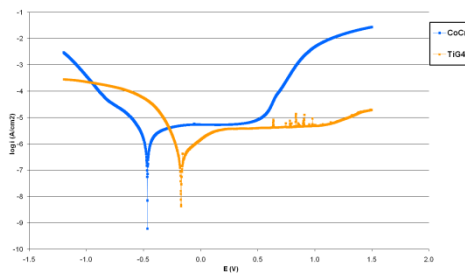
b) Ti-grado1/Ti-6Al-4V ( $F^-$ )



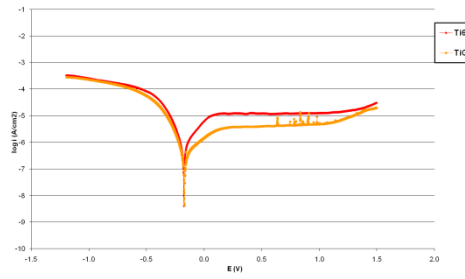
c) Ti-grado1/Ti-grado4 ( $F^-$ )



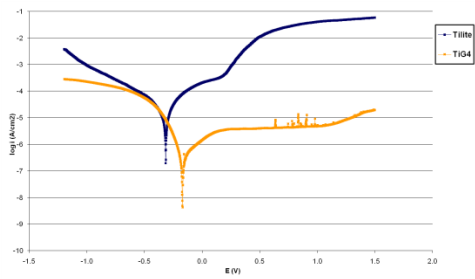
d) Ti-grado1/Tilite<sup>®</sup> ( $F^-$ )



e) Ti-grado4/Co-Cr ( $F^-$ )



f) Ti-grado4/Ti-6Al-4V ( $F^-$ )



g) Ti-grado4/Tilite<sup>®</sup> ( $F^-$ )

**Figura 27(a-g).** Curvas potenciodinámicas del titanio grado 1 y titanio grado 4 combinadas con la de todos los materiales estudiados en saliva artificial con fluoruros.

SALIVA	POTENCIAL MIXTO: $E_m$ (mV)				
	CoCr	Tilite <sup>®</sup>	Ti6Al4V	TiG1	TiG4
CoCr	-674	-570	-369	a) -312	e) -454
Tilite <sup>®</sup>		-280	-248	d) -230	g) -254
Ti6Al4V			-186	b) -169	f) -181
TiG1				-156	c) -161
TiG4					-174

SALIVA	DENSIDAD CORRIENTE GALVÁNICA: $i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )				
	CoCr	Tilite <sup>®</sup>	Ti6Al4V	TiG1	TiG4
CoCr	5.5	19.09	14.5	a) 11.86	e) 21.18
Tilite <sup>®</sup>		1.06	1.91	d) 2.99	g) 1.6
Ti6Al4V			0.27	b) 0.33	f) 0.10
TiG1				0.33	c) 0.14
TiG4					0.33

**Tabla 7.** Potencial Mixto y Densidad de Corriente galvánica de los distintos pares galvánicos. Las letras a), b), c), d), e), f), y g) indican la correspondencia de los valores con su representación gráfica en la figura 26.

SALIVA+F <sup>-</sup>	POTENCIAL MIXTO: $E_m$ (mV)				
	CoCr	Tilite <sup>®</sup>	Ti6Al4V	TiG1	TiG4
CoCr	-465	-324	-254	a) -280	f) -275
Tilite <sup>®</sup>		-316	-293	d) -301	h) -299
Ti6Al4V			-176	b) -178	g) -174
TiG1				-182	c) -176
TiG4					-170

SALIVA+F <sup>-</sup>	DENSIDAD CORRIENTE GALVÁNICA: $i_g$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )				
	CoCr	Tilite <sup>®</sup>	Ti6Al4V	TiG1	TiG4
CoCr	0.58	3.252	4.22	a) 3.95	f) 4.01
Tilite <sup>®</sup>		5.78	9.603	d) 5.82	h) 6.42
Ti6Al4V			0.41	b) 0.06	g) 0.04
TiG1				0.24	c) 0.09
TiG4					0.19

**Tabla 8.** Potencial Mixto y Densidad de Corriente galvánica de los distintos pares galvánicos en Saliva con Fluoruros. Las letras a), b), c), d), e), f), g), indican la correspondencia de los valores con su representación gráfica en la figura 27.

En el caso del par galvánico generado entre las aleaciones de titanio, en ningún caso la densidad de corriente galvánica ( $i_g$ ) supera los  $0,4\mu\text{A}/\text{cm}^2$  en saliva artificial, siendo los valores de  $i_g$  obtenidos en presencia de fluoruros aún menor ( $<0,14\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

Para evaluar la importancia del efecto galvánico cuando se combinan aleaciones de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) con Titanio, se calculó la diferencia de potencial establecida entre el cátodo y el ánodo ( $E_c - E_a$ ) en saliva artificial:

- Ti grado1/Co-Cr (fig.24a): 518mV
- Ti grado4/Co-Cr (fig.24e): 500mV
- Ti grado1/Tilite (fig.24d): 124mV
- Ti grado4/Tilite (fig.24g): 106mV

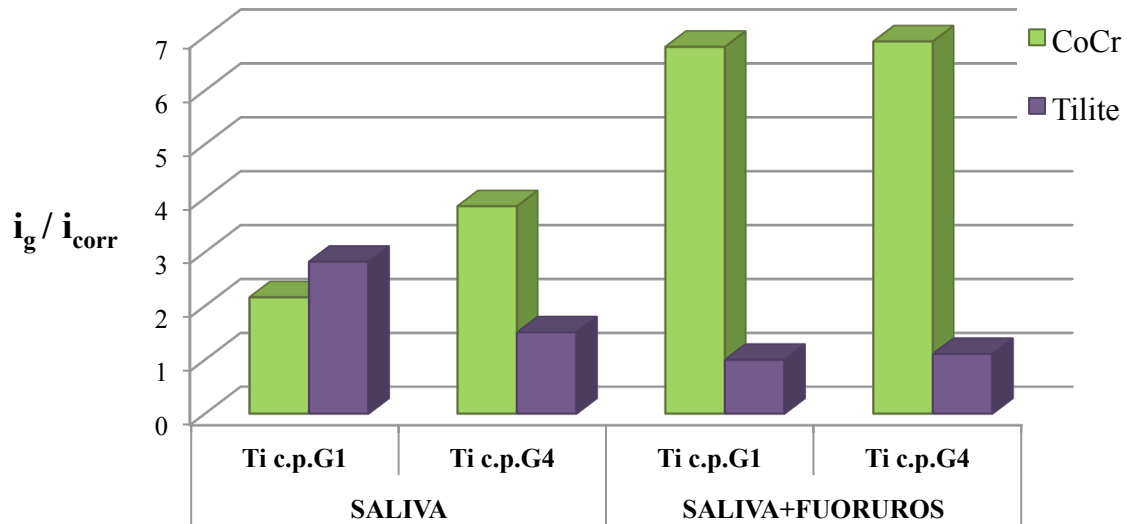
Y en saliva artificial con fluoruros:

- Ti grado1/Co-Cr (fig.25a): 283mV
- Ti grado4/Co-Cr (fig.25e): 295mV
- Ti grado1/Tilite (fig.25d): 134mV
- Ti grado4/Tilite (fig.25g): 146mV

A partir de una diferencia de 100-130mV el fenómeno galvánico se puede considerar importante (30), por lo que será la combinación Ti/Co-Cr la que genere un par galvánico más desfavorable en el conjunto implante-prótesis.

Otro aspecto importante a considerar cuando se establece un par galvánico es la aceleración en la velocidad de corrosión del metal que actúa de ánodo. El incremento en la velocidad de corrosión se midió mediante la relación  $i_g / i_{\text{corr}}$ , donde  $i_g$  es la densidad de corriente galvánica (recogida en las tablas 7 y 8) e  $i_{\text{corr}}$  es la densidad de corriente de corrosión del miembro anódico sin acoplar (recogida en la tabla 4). La magnitud de esta relación refleja la severidad del efecto galvánico en el par, indicando el número de veces que se acelera la corrosión por efecto galvánico. Los resultados se muestran en la tabla 9, donde se puede apreciar que las aleaciones de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) experimentan un incremento en su velocidad de corrosión, de entre 2 y 4 veces, por efecto galvánico al ser combinadas con titanio c.p. grados 1 y 4 en saliva artificial. El incremento en la velocidad de corrosión se produce de forma muy significativa al combinar Co-Cr con titanio c.p. en presencia de fluoruros, ya que el efecto galvánico supone una aceleración

de la corrosión del Co-Cr alrededor de 7 veces superior a su propia velocidad de corrosión (fig.28 y tabla 9).



**Figura 28.** Representación gráfica del número de veces que se acelera la corrosión del Co-Cr y del Tilite al ser combinados con titanio c.p. grados 1 y 4 en saliva artificial y en presencia de fluoruros.

$i_g / i_{corr}$	SALIVA		SALIVA+F <sup>-</sup>	
	TiG1	TiG4	TiG1	TiG4
CoCr	2.16	3.85	6.81	6.91
Tilite <sup>®</sup>	2.82	1.51	1	1.11
Ti64	1.22	0.36	0.15	0.1
TiG1	-	0.41	-	0.38
TiG4	0.41	-	0.31	-

**Tabla 9.** Número de veces que se acelera la corrosión del ánodo por efecto galvánico entre los distintos pares considerados.



## V. DISCUSIÓN:

En el presente trabajo se pretende determinar la idoneidad de las aleaciones de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) como material de restauración en implantoprotésis, analizando el efecto galvánico que tendrá lugar al ser combinados con titanio comercialmente puro (material con el que se confeccionan los implantes), dada la diferente naturaleza de los mismos.

Las aleaciones de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) fueron seleccionadas para el estudio por ser las que con mayor frecuencia se utilizan para el colado de estructuras implantoprotésicas, en sustitución de las aleaciones de alto contenido en oro. En el caso de emplear técnicas CAD-CAM para la confección de las supraestructuras, el material más empleado es la aleación de titanio Ti-6Al-4V, y como material de referencia se ha utilizado el titanio comercialmente puro, ya que es el metal con el que se combinarán las diferentes estructuras protésicas implantosoportadas (6, 7, 8, 31, 32). El electrolito seleccionado fue la saliva artificial, coincidiendo con los estudios *in vitro* revisados y saliva artificial con adición de fluoruros para analizar su efecto sobre el comportamiento corrosivo del titanio, como ha sido descrito en la literatura (33, 34).

El método seleccionado para llevar a cabo el análisis del comportamiento corrosivo de estos materiales fue el empleo de técnicas electroquímicas *in vitro* (técnicas de polarización potenciodinámicas), ya que han demostrado ser efectivas y suficientemente sensibles para medir incluso bajos grados de corrosión. Es un método rápido, relativamente fácil y proporciona una predicción cuantitativa más que razonable de las velocidades de corrosión en un gran número de sistemas (21, 35). Pero cabe destacar que se trata de ensayos acelerados *in vitro*, ya que existe una imposición de potencial, y son por tanto una primera aproximación al comportamiento del material frente a la disolución metálica. Además, este tipo de ensayos permite aproximar la cantidad de metal disuelto en condiciones similares a las encontradas en la cavidad oral (30).

Para poder analizar las consecuencias del acoplamiento galvánico entre metales y aleaciones de distinta naturaleza, se debe estudiar en primer lugar el comportamiento individual de cada uno de ellos. De esta forma, se puede cuantificar qué efectos

(aceleración o deceleración de la corrosión) tienen lugar sobre el miembro anódico del par.

Las aleaciones de metal no noble, coincidiendo con lo descrito en la literatura revisada, han mostrado ser las menos estables termodinámicamente. Sus propiedades frente a la corrosión dependen en gran medida de su capacidad para formar una capa protectora de óxidos (capa pasiva). En el caso de las aleaciones no nobles analizadas en este estudio, Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>), esta propiedad depende de su contenido en cromo. Un contenido entre 16 y 27% proporciona una óptima resistencia a la corrosión (6). En la aleación Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) la proporción de cromo es inferior (14,5%), lo que podría explicar su estrecho rango de pasividad. En este sentido, uno de los factores importantes a tener en cuenta es el potencial de “breakdown” ( $E_b$ ) de la aleación de comportamiento anódico en el par, que debe ser significativamente mayor que el potencial mixto ( $E_m$ ) resultante de su combinación con titanio. Para ello, debemos tener en cuenta que la cavidad oral no se encuentra siempre en las mismas condiciones de pH, sino que puede sufrir variaciones desde un pH neutro hasta valores muy ácidos (desde 7.4 a 3.0). Si sustituimos este gradiente de pH ( $\Delta pH = 4.4$ ) en la ecuación de Nernst:

$$\Delta E = E^\circ + \left( \frac{2.303RT}{F} \right) * \Delta pH$$

se obtiene una diferencia de potencial de 262mV. Por ello se considera que el  $E_b$  debe ser significativamente mayor que  $E_m + 262mV$ , para que se pueda considerar aceptable la combinación de ambos metales (7, 31).

Los  $E_b$  obtenidos para el Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) son superiores al correspondiente  $E_m + 262mV$ , sobre todo en el caso del Co-Cr. Según estos resultados, y coincidiendo con los estudios de Oh y cols.(32), se podría considerar la posibilidad de combinar el Co-Cr y el Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) con titanio c.p. No obstante, se debe tener en cuenta que en presencia de micromovimientos y sollicitaciones mecánicas dinámicas propias de la cavidad oral, se produciría una eliminación mecánica de la capa pasiva, acelerando el proceso de corrosión como consecuencia del desgaste (31, 32), por tanto, deberemos considerar el resultado de este parámetro con precaución.

La densidad de corriente del material a un potencial determinado nos indica cómo es de susceptible a la corrosión dicho material. A mayor  $i_{corr}$  mayor velocidad de corrosión presentará el material. En este estudio, el Co-Cr en saliva artificial presenta los valores

más elevados de  $i_{\text{corr}}$ , mostrando el Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) una velocidad de corrosión menor, probablemente debido a su contenido en titanio, aunque éste sea sólo del 4%. En presencia de fluoruros la situación cambia y la aleación Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) es la que presenta mayor velocidad de corrosión, tanto activa como pasiva.

El titanio c.p. y aleación de titanio (Ti-6Al-4V) han mostrado una gran estabilidad en su capa pasiva, con las densidades de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) más bajas del grupo de materiales estudiados y por tanto la menor liberación de iones al medio, tanto en saliva artificial como en presencia de fluoruros. Resultado que difiere de lo encontrado en la literatura (28, 33), donde la presencia de fluoruros disminuye la resistencia a la corrosión del titanio. Esta discrepancia podría deberse a las diferencias en el pH del electrolito, ya que el presente estudio ha sido realizado bajo condiciones de pH neutro, mientras que autores como Toumelin-Chemla y Nakagawa, muestran que los aumentos de  $i_{\text{corr}}$  se producen bajo condiciones de pH ácido. La corrosión del titanio depende no sólo de la presencia de fluoruros en el medio sino también del pH del medio.

El análisis individual de los materiales en estudio pone de manifiesto que las aleaciones de Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>), que se plantean como alternativa al uso de aleaciones de alto contenido en oro, presentan un comportamiento pasivo en los ensayos acelerados que se han realizado, pero combinadas con titanio actuarán de ánodo y verán acelerada su corrosión por efecto galvánico. Así lo muestran los resultados obtenidos al combinar las curvas de polarización del Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) con titanio c.p. grados 1 y 4 (fig.26 y 27).

Los valores más negativos de  $E_m$  se dan entre los pares formados por Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) con titanio (tablas 7 y 8), indicando que son combinaciones menos aceptables para su uso en prótesis sobre implantes, que las establecidas entre el titanio y sus aleaciones. Los pares establecidos entre Co-Cr y titanio presentan además unas diferencias de potencial entre cátodo y ánodo muy elevadas, indicando una elevada intensidad del fenómeno galvánico en estas combinaciones.

La densidad de corriente galvánica, más elevada en los pares formados por Co-Cr / Ti y Ni-Cr-Ti / Ti, indica la mayor aceleración en la corrosión del Co-Cr y Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) al combinarlos con titanio. La liberación de iones metálicos en ambos casos se ve incrementada, y con mayor intensidad en el caso del par Co-Cr / Ti en presencia de

fluoruros, que llega a ser casi 7 veces superior a la corrosión del Co-Cr cuando no se encuentra en contacto con otro metal de distinta naturaleza.

A nivel clínico, el fenómeno de corrosión galvánica se traduce en un incremento de los productos biodegradados a nivel gingival, creando un ambiente electropositivo que puede influir de forma directa en el estado de los tejidos blandos y especialmente en la resorción ósea (7, 25).

La fractura de implantes no es un hecho frecuente, pero sus consecuencias clínicas son muy desfavorables. La corrosión puede limitar gravemente la resistencia del metal a la fatiga, lo que podría conducir a un fallo mecánico y fractura del implante. Bajo condiciones estáticas, el titanio y aleación de titanio son capaces de soportar la exposición fisiológica a los cloruros de forma indefinida, pero no es suficientemente estable para prevenir el desgaste bajo carga, volviéndose susceptible por los cambios en la capa de óxido causados por los micromovimientos mecánicos. Por tanto, la repetida rotura de la capa de óxido por abrasión constante podría alterar su resistencia a la corrosión (36).

Así mismo, aunque las aleaciones de titanio (Ti-6Al-4V) han mostrado una buena respuesta a los tejidos duros y blandos, los productos resultantes de la corrosión que contienen aluminio y vanadio pueden afectar a la oseointegración. Olmedo y cols. (37) observaron que la presencia de macrófagos en los tejidos peri-implantarios inducida por los procesos de corrosión jugaba un papel fundamental en el fracaso del implante. Los iones libres de titanio inhiben el crecimiento de los cristales de hidroxiapatita y este proceso conduce a la osteolisis local y pérdida de estabilidad clínica del implante. Los productos de corrosión se han implicado también en la causa de dolor e inflamación local de los tejidos blandos en ausencia de infección.

La combinación de titanio y sus aleaciones entre sí, no potencia la corrosión por acoplamiento galvánico. Estos mismos resultados se observan en los estudios revisados, llevados a cabo bajo las mismas condiciones de pH y temperatura en saliva artificial (6, 7, 8, 25).

Si traducimos los resultados de intensidad de corrosión (medida indirecta de la corrosión) obtenidos a velocidad de disolución del metal con liberación de iones de Ni y Co al medio, ambos presentan valores elevados frente a los obtenidos para el titanio y aleación de titanio, siendo mayor la velocidad de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ ) de la aleación de níquel, sobre

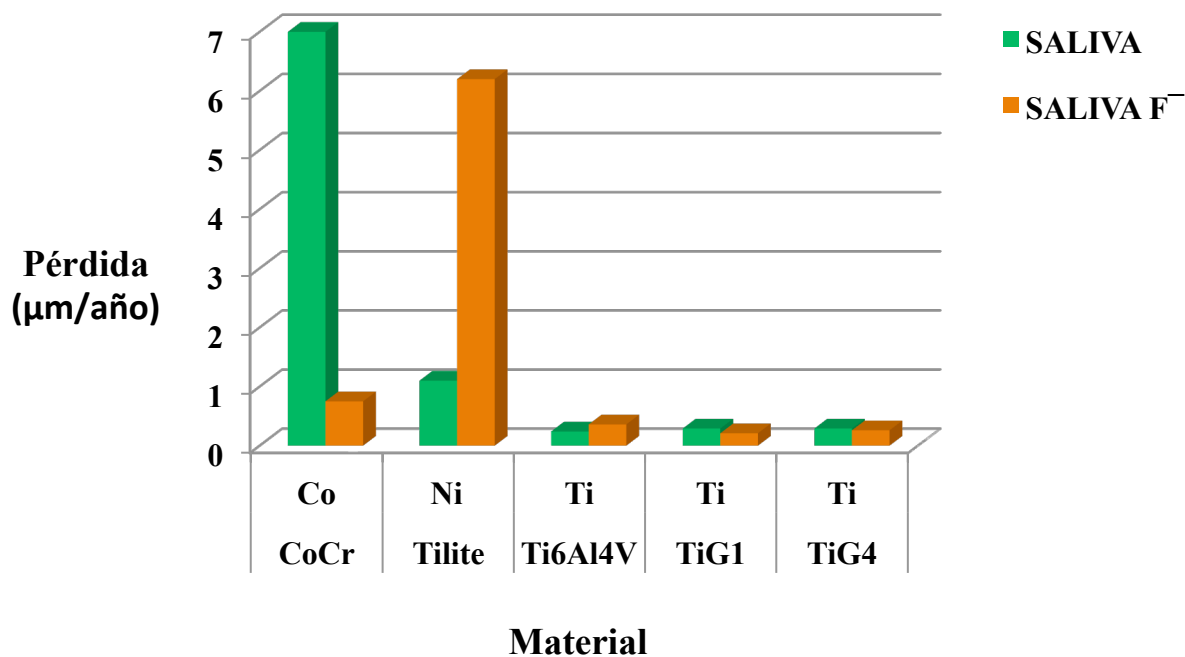
todo en presencia de fluoruros (fig.25). No hemos encontrado bibliografía en esta línea de experimentación que analice el efecto de los fluoruros sobre las estructuras de Co-Cr y Ni-Cr-Ti para combinar con implantes.

Podríamos expresar también la velocidad de corrosión en forma de espesor de metal perdido en  $\mu\text{m}/\text{año}$  (tabla 10, fig.29). Para ello dividiremos los  $\text{mg}/\text{cm}^2$  que se pierden en un año por la densidad del óxido del metal:

- Densidad CoO:  $7440 \text{ mg}/\text{cm}^3$
- Densidad NiO:  $8908 \text{ mg}/\text{cm}^3$
- Densidad TiO<sub>2</sub>:  $4430 \text{ mg}/\text{cm}^3$

Como ya se ha reflejado con el cálculo de la velocidad de corrosión, el Co y Ni son los metales con mayor disolución en los medios estudiados. En saliva artificial cabe esperar una pérdida de material en el Co-Cr del orden de  $7 \mu\text{m}/\text{año}$ , siendo similar para el Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) en presencia de fluoruros ( $6,2 \mu\text{m}/\text{año}$ ). El titanio y la aleación de titanio presentan valores muy pequeños, que podrían no llegar a tener significación clínica, pero teniendo en cuenta que en este tipo de aleaciones la corrosión puede verse acelerada por fenómenos de desgaste y que el efecto mecánico representa entre el 60-90% del daño, estos valores indican una necesidad de contemplar los mecanismos y tasas de corrosión cuando se selecciona un determinado material para realizar la prótesis sobre el implante.

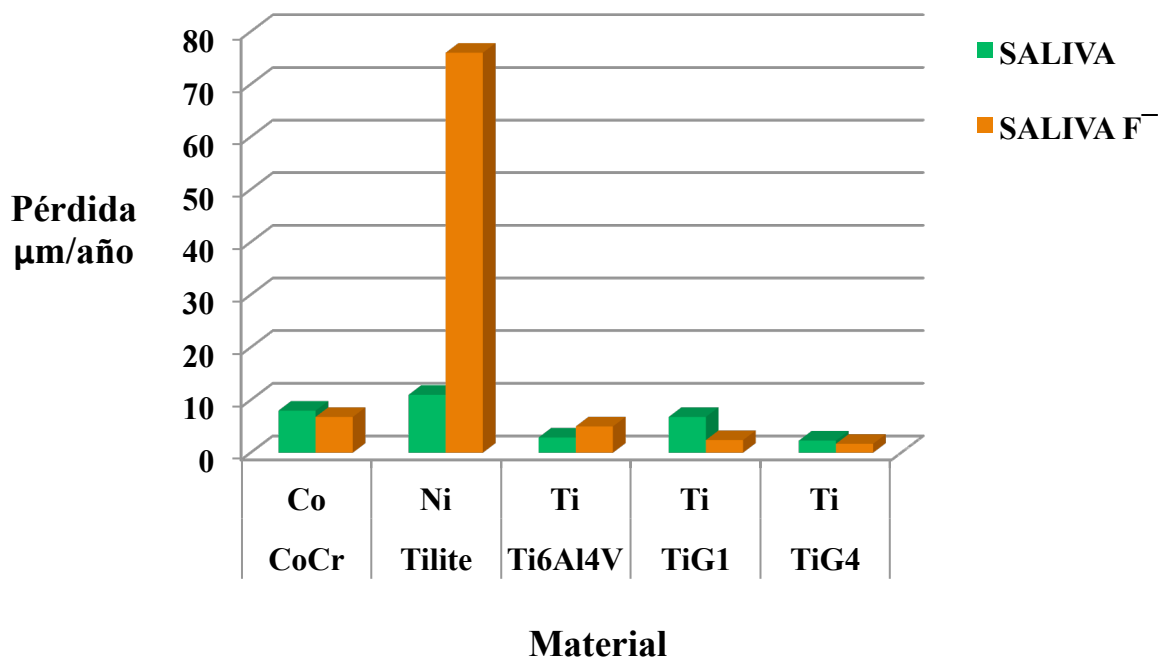
Por otra parte, teniendo en cuenta que todos los materiales estudiados son aleaciones pasivas, es decir, aleaciones que forman espontáneamente una película de óxido sobre su superficie, se analizó también la disolución pasiva que sufrían dichos materiales. Para ello se transformó la medida indirecta de densidad de corriente de pasivación ( $i_p$ ) obtenida de las curvas de polarización (fig.23a y 23b, tabla 4) en velocidad de disolución pasiva (fig.30, tabla 11), observando que en general es mayor para todos los materiales y en especial para el Ni-Cr-Ti (Tilite<sup>®</sup>) en presencia de fluoruros.



**Figura 29.** Pérdida anual en  $\mu\text{m}$  que cabría esperar en función de la velocidad de disolución activa de cada uno de los metales de las aleaciones estudiadas, en ambos medios.

Pérdida metal ( $\mu\text{m/año}$ )		SALIVA	SALIVA F <sup>-</sup>
CoCr	Co	7	0.75
Tilite <sup>®</sup>	Ni	1.1	6.2
Ti6Al4V	Ti	0.24	0.36
TiG1	Ti	0.29	0.21
TiG4	Ti	0.29	0.26

**Tabla 10.** Pérdida de metal en  $\mu\text{m/año}$  calculado a partir de la velocidad de disolución activa y la densidad de los óxidos de cobalto, níquel y titanio.



**Figura 30.** Pérdida anual en  $\mu\text{m}$  que cabría esperar en función de la velocidad de disolución pasiva de cada uno de los metales de las aleaciones estudiadas, en ambos medios.

Pérdida metal ( $\mu\text{m}/\text{año}$ )		SALIVA	SALIVA F <sup>-</sup>
CoCr	Co	8	6.8
Tilite <sup>®</sup>	Ni	11	76
Ti6Al4V	Ti	2.9	5
TiG1	Ti	6.8	2.4
TiG4	Ti	2.3	1.7

**Tabla 11.** Pérdida de metal en  $\mu\text{m}/\text{año}$  calculado a partir de la velocidad de disolución pasiva y la densidad de los óxidos de cobalto, níquel y titanio

## **VI. CONCLUSIONES:**

Las conclusiones obtenidas del presente estudio son:

1. En el análisis individual de cada uno de los materiales estudiados en saliva artificial, el Co-Cr ha mostrado ser la aleación con menor resistencia a la corrosión, presentando el potencial de equilibrio (OCP) más negativo y la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) más elevada. Es decir, la aleación de Co-Cr presenta una mayor velocidad de disolución en el medio oral. La aleación de Ni-Cr-Ti se sitúa en segundo lugar, el titanio y aleación de titanio (Ti-6Al-4V) muestran el mejor comportamiento frente a la corrosión, con velocidades de corrosión de un orden de magnitud por debajo de las anteriores.
2. El par galvánico formado por la aleación de Co-Cr y titanio comercialmente puro es el más peligroso para la combinación implante-prótesis, debido a la gran diferencia de potencial que se establece entre cátodo y ánodo. La aleación Ni-Cr-Ti se sitúa en segundo lugar. La formación de estos pares galvánicos puede acelerar la velocidad de corrosión de las aleaciones de Co-Cr y de Ni-Cr-Ti entre 2 y 4 veces. La combinación de estructuras protésicas de aleación de titanio (Ti-6Al-4V) con titanio comercialmente puro (grados 1 y 4) no produce par galvánico.
3. La presencia de fluoruros en el medio aumenta la resistencia a la corrosión individual de la aleación de Co-Cr, y disminuye la del Ni-Cr-Ti. Sobre los pares galvánicos, la presencia de fluoruros en saliva artificial produce una aceleración de la corrosión alrededor de 7 veces superior a la individual en el par aleación Co-Cr/Ti. Sobre el titanio y la aleación de titanio no se ha observado ningún efecto destacable de los fluoruros sobre el comportamiento frente a la corrosión al pH neutro considerado en este estudio.



## **VII. BIBLIOGRAFÍA**

1. Bränemark P.I. Introducción a la oseointegración. En: Bränemark, Zarb, Albrektsson. Prótesis Tejido-integradas. La oseointegración en la odontología clínica. Barcelona: Quintessence; 1999. p 11-76.
2. Lindhe J, Berglundh T, Lang N.P. Oseointegración. En: Lindhe J, Karring T, Lang N. Periodontología clínica e implantología odontológica. 5ª ed. Madrid: Editorial médica Panamericana; 2009. p 99-107. (vol 1).
3. Bränemark P-I, et al. Intra-osseous anchorage of dental prostheses. Scand J Plast Reconstr Surg. 1969; 3: 81-100
4. Wennerberg A, Albrektsson T, Standford C. Materials, designs, and surfaces. En: Zarb G.A, Albrektsson T, Baker G, Eckert S.E, Standford C, Tarnow D, Wennerberg A. Osseointegration: On continuing synergies in surgery, prosthodontics, and biomaterials. New Malden, Surrey, UK: Quintessence Publishing Co, Inc.; 2008. p 51-59.
5. Zerón A. Oseointegración: serendipia o razonamiento científico. Rev Mex Odon Clin 2006; 1(4):4-9.
6. Cortada M., Giner LL., Costa S., Gil F.J., Rodríguez D., Planell J.A. Galvanic corrosion behaviour of titanium implants coupled to dental alloys. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2000;11:287-293.
7. Lucas LC, Lemons JE. Biodegradation of restorative metallic systems. Adv Dent Res 1992;6:32-37.
8. Taher NM, Al Jabab AS. Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. Dental Materials 2003;19:54-59.
9. American Society for Testing and Materials. Corrosion and degradation of implant materials. Introduction. Philadelphia: ASTM, 1978.
10. Balkin BE. Implant dentistry: historical overview with current perspective. Int J Oral Implant 1988;5:27-28.

11. Been J, Grauman J.S. Titanium and Titanium Alloys. En: Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc.; 2000. p 863-885.
12. Kasemo B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects . J Prosthet Dent 1983;49:832-7.
13. Klauber C, Lenz LJ, Henry PJ. Oxide thickness and surface contamination of six endosseous dental implants determined by electron spectroscopy for chemical analysis: a preliminary report. Int Oral Maxillofac Implants 1990;5:264-71.
14. Milosev I, metikos-Hukovic M, Strehblow H.-H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. Biomaterials 2000;21:2103-2113.
15. Walkiden G.W, Jarman R.A. The noble metals. En: Shreir L.L, Jarman R.A. Burstein G.T. Corrosion. Metal/environment reactions. Third edition. Great Britain. Butterworth-Heinemann; 1993. p 6:3-6:27. (vol 1).
16. Baboian R, editor, Corrosion Tests and Standards- Application and Interpretation, ASTM, Philadelphia, PA, 1995, p.486.
17. Marti A. Cobalt-base alloys used in bone surgery. Injury, Int. J. Care Injured. 2000; 31:18-21.
18. Crook P, Silence W.L. Cobalt Alloys. En: Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc.;2000. p 717-728.
19. Hsin-Yi Lin, Bonnie Bowers, john T. Wolan, Zhuo Cai, joel D. Bumgardner. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni-Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. Dental materials. 2008; 24:378-385.
20. Agarwal D.C. Nickel and Nickel Alloys. En: Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition. John Wiley & Sons, Inc.; 2000. p 831-851.
21. ASTM G15-93 *Standard terminology relating to corrosion and corrosion testing*.
22. Jacobs JJ,Gilbert JL,Urbani RM. Corrosion of metal orthopaedic implants. J Bone Joint Surg Am 1998;80:268-82.

23. Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res* 2009;20:91-98.
24. Geis GJ, Weber JG, Sauer KH. In vitro substance loss due to galvanic corrosion in titanium implant / Ni-Cr supraconstruction systems. *Int J Oral Maxillofac Implant* 1994;9:449-54.
25. von Fraunhofer J.A. Corrosion in the oral cavity. En: Shreir L.L., Jarman R.A., Burstein G.T. *Corrosion. Metal/environment reactions*. Third edition. Great Britain. Butterworth-Heinemann; 1993. p 2:155-2:163. (vol 1).
26. Siirila HS, Kononen M. The effect of oral topical fluorides on the surface of commercially pure titanium. *Int J Oral Maxillofac Implants* 1991;6:50-54.
27. Chang JC, Oshida Y, Gregory RL, Andres CJ, Thomas M, Barco DT. Electrochemical study on microbiology-related corrosion of metallic dental materials. *Biomed Mater Eng* 2003;13:281-95.
28. Toumelin-Chemla F, Rouelle F, Burdairon G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J Dentistry* 1996;24: 109-115.
29. Harvey P.H. *Galvanic Corrosion*. ASTM STP 978. Philadelphia (1988), 7, 8.
30. Otero Huerta E. *Corrosión y degradación de materiales*. Editorial Síntesis; 1997.
31. Venugopalan R, Lucas L.C. Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dent Mater* 1998;14:165-172.
32. Oh K-T, Kim K-N. Electrochemical properties of suprastructures galvanically coupled to a titanium implant. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2004;70B:318-331
33. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohta M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use. *J Dent Res* 1999;78(9):1568-1572 .
34. Strietzel R, Hösch A, Kalbfleisch H, Buch D. In vitro corrosion of titanium. *Biomaterials* 1998;19:1495-1499.

35. Igual-Muñoz A.N. Corrosión galvánica y análisis de imagen de aleaciones metálicas en máquinas de absorción de bromuro de litio (tesis doctoral). Valencia: Universidad Politécnica de Valencia; 2001.
36. Yokoyama K, Ichikawa T, Murakami H, Miyamoto Y, Asaoka K. Fracture mechanisms of retrieved titanium screw thread in dental implant. *Biomaterials* 2002;23:2459-65.
37. Olmedo D, Fernandez MM, Guglielmotti MB, Cabrini RL. Macrophages related to dental implant failure. *Implant Dent* 2003;12:75-80