



VNIVERSITAT E VALÈNCIA

Facultad de Medicina y Odontología

Departamento de Estomatología

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y
CORROSIÓN GALVÁNICA DE ALEACIONES BIOMÉDICAS
PARA IMPLANTES DENTALES Y SUPRAESTRUCTURAS.**

TESIS DOCTORAL

**ANA MELLADO VALERO
2016**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO Y
CORROSIÓN GALVÁNICA DE ALEACIONES BIOMÉDICAS
PARA IMPLANTES DENTALES Y SUPRAESTRUCTURAS.**

Facultad de Medicina y Odontología

Departamento de Estomatología

Programa de Doctorado en Odontología

Universitat de València

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

ANA MELLADO VALERO

Dirigida por:

Dra. Anna Neus Igual Muñoz

Dra. M^a Fernanda Solá Ruiz



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**



**VNIVERSITAT
ID VALÈNCIA**

Valencia, 2016

Dña. Anna Neus Igual Muñoz, Catedrática del Departamento de Ingeniería Química y Nuclear de la Universitat Politècnica de València y Dña. M^a Fernanda Solá Ruiz, Profesora Contratada Doctora Interina del Departamento de Estomatología de la Facultat de Medicina y Odontología de la Universitat de València.

CERTIFICAN QUE:

La tesis doctoral titulada “Estudio del comportamiento electroquímico y corrosión galvánica de aleaciones biomédicas para implantes dentales y supraestructuras”, de la que es autora Dña. Ana Mellado Valero, ha sido realizada bajo nuestra dirección y supervisión, reuniendo en nuestra opinión todos los requisitos para ser presentada y defendida, para la obtención del Grado de Doctora en Odontología por la Universidad de Valencia.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmamos el presente certificado en Valencia a 12 de Abril de 2016.

Fdo. Anna Neus Igual Muñoz

Fdo. M^a Fernanda Solá Ruiz

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Gracias a todos los que de alguna manera habéis formado parte de este trabajo, especialmente a mis directoras; la Dra. Anna Igual Muñoz, por la paciencia y el tiempo dedicado a introducirme en el ámbito de la corrosión, por haberme facilitado siempre el camino y lograr que lo haya disfrutado; y la Dra. M^a Fernanda Solá Ruiz, por su incansable apoyo y estímulo durante todo este tiempo.

Gracias por haberme transmitido vuestros conocimientos y vuestra experiencia.

A Virginia, aunque esté en la sombra de este trabajo ha jugado un papel importante por su inestimable ayuda durante la fase experimental. Y a Elena, por ayudarme con tanta ilusión y hacerme más llevaderas estas largas jornadas frente al ordenador. En la recta final ha sido muy importante tu ayuda.

A mis amigos, a los de verdad, esos que sin necesidad de nombrarlos saben quiénes son. No sé si mis palabras podrían expresar todo el agradecimiento que merecéis; por estar siempre a mi lado, por creer en mí, por quererme y apoyarme en todo momento. Me habéis devuelto la ilusión en los momentos más duros, y la fuerza necesaria para seguir adelante con todos mis proyectos, entre ellos esta Tesis Doctoral.

Mención especial merece también Marta, mi socia, con quien emprendí mi vida laboral hace 17 años y siempre me ha apoyado y facilitado el camino para llevar a cabo todas esas cosas que, pese a robarle tiempo a nuestra consulta, sabe que para mí son importantes y las disfruto.

A mi familia, por todo lo que me dan, o mejor dicho, porque me lo dan todo.

Y no puedo concluir sin mencionar a JC, a quien he valorado y admirado siempre, y de quien he aprendido muchas cosas de la vida. Gracias por todo lo que me has aportado durante 20 años. De alguna manera en esta Tesis hay un reflejo de todo ello.

"If you are not part of the solution, you are part of the precipitate"

Scott Trahan

ÍNDICE**ANEXO**

I. INTRODUCCIÓN.....	3
I.1. EFECTOS DEL MATERIAL, DISEÑO Y CARACTERÍSTICAS DE LA SUPERFICIE DEL IMPLANTE SOBRE LA OSEOINTEGRACIÓN	5
I.2. ESTRUCTURAS PROTÉSICAS ANCLADAS SOBRE IMPLANTES	8
I.2.1. METALES Y ALEACIONES MÁS EMPLEADOS ACTUALMENTE EN IMPLANTOLOGÍA ORAL.....	9
I.2.1.1- Titanio y sus aleaciones	11
I.2.1.2- Aleación de alto contenido en Oro.....	15
I.2.1.3- Aleación de cobalto-cromo	16
I.2.1.4- Aleación de níquel-cromo-titanio	17
I.3. CORROSIÓN.....	18
I.3.1- DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS	18
I.3.2.CINÉTICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.....	20
I.3.3- PASIVIDAD	33
I.3.4 TIPOS DE CORROSIÓN	37
I.3.5 CORROSIÓN GALVÁNICA	39
I.4. - CONOCIMIENTOS ACTUALES DE LA CORROSIÓN GALVÁNICA EN IMPLANTOLOGÍA ORAL.....	44
I.5. JUSTIFICACIÓN: FENÓMENOS DE CORROSIÓN EN LA CAVIDAD ORAL.	51
II.OBJETIVOS.....	59
III. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	63
III.1. MATERIALES	63
III.2. ELECTROLITO.....	66
III.3. PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS.....	67
III.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO	69
III.4.1. MONTAJE EXPERIMENTAL.....	69

III.4.2. MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS.....	72
IV. RESULTADOS	83
IV.1- POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)	83
IV.2- CURVAS POTENCIODINÁMICAS.....	86
IV.3- ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS. CINÉTICA DE PASIVACIÓN ...	101
IV.4- CORROSIÓN GALVÁNICA	103
IV.5- ZRA.....	113
V. DISCUSIÓN	121
VI. CONCLUSIONES	153
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157

ANEXO

Abreviaturas:

Ti c.p.: titanio comercialmente puro.

CoCr: aleación de cobalto-cromo forjado

CoCr COL: aleación de cobalto-cromo colado

NiCrTi: aleación de níquel-cromo-titanio (Tilite[®])

TiG2: titanio comercialmente puro grado 2

Ti6Al4V: aleación de titanio-aluminio-vanadio (titanio grado5)

e⁻ : electrones

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

Eq: equivalente electroquímico de metal (g).

E: potencial (V)

E_c: potencial catódico (V)

E_a: potencial anódico (V)

E_{corr}: potencial de corrosión (V)

E_p: potencial de pasivación (V)

E_b: potencial de rotura o “*Breakdown*” (V)

E_{rp}: potencial de repasivación (V)

E_m: potencial mixto (V)

I: intensidad de corriente (A)

I_c: intensidad de corriente catódica (A)

I_a: intensidad de corriente anódica (A)

i: densidad de corriente (I/Superficie) (A/cm²)

I_{corr}: intensidad de corriente de corrosión (A)

i_{corr}: densidad de corriente de corrosión (A/cm²)

I_p: intensidad de corriente de pasivación (A)

i_p: densidad de corriente de pasivación (A/cm²)

i_g: densidad de corriente galvánica (A/cm²)

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

V_{corr}: velocidad de corrosión (mg/cm² . año)

Q_p: densidad de carga de pasivación (C)

WE: electrodo de trabajo

RE: electrodo de referencia

CE: electrodo auxiliar

AS: *Artificial Saliva* (saliva artificial)

NS: *Natural Saliva* (saliva natural)

ZRA: *Zero Resistance Ammeter*

OCP: potencial a circuito abierto (V)

INTRODUCCIÓN

"La mente que se abre a una nueva idea, jamás volverá a su tamaño original"

Albert Einstein

I. INTRODUCCIÓN

La aparición de los implantes dentales revolucionó la práctica odontológica. Desde principios del siglo XX se utilizaron diferentes materiales para su fabricación, como metales y sus aleaciones, cerámicas y carbonos, y polímeros sintéticos. Asimismo, 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 hueso, es decir, implantes oseointegrados, que son los únicos aceptados en la actualidad.



a) implantes subperiósticos



b) implantes endóseos de lámina con encapsulado fibroso



c) implantes oseointegrados

Figura 1. Diferentes sistemas de implantes: a) y b) previos al desarrollo de los actuales sistemas de implantación endósea roscados, representado en la figura c) (tomado de Internet: 03/07/2015. Disponible en: www.1888implant.com/spanish/dental-implants.html).

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).

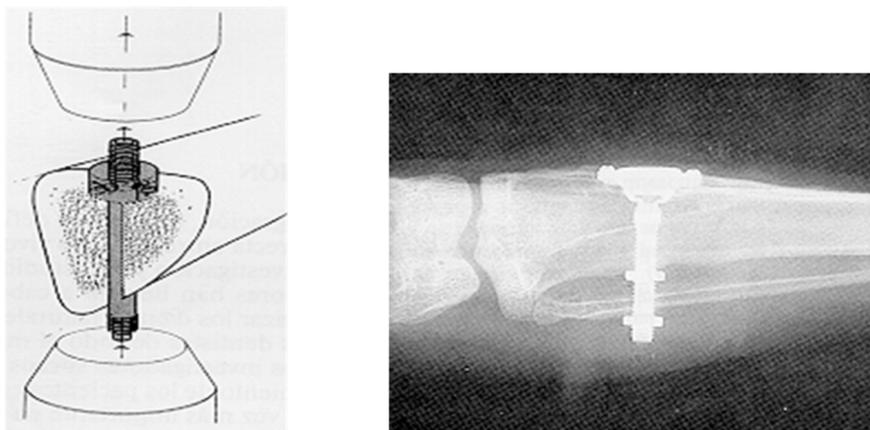


Figura 2. Esquema e imagen radiográfica de la implantación de la cámara de titanio en el hueso. La cámara queda unida al tejido óseo sin reacción inflamatoria, como puede apreciarse en la radiografía (tomado de Brånemark PI.: Prótesis tejido-integradas. La oseointegración en la odontología clínica).

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” (4).

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, de manera que si manipulamos la química de la superficie de un implante se puede 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 determinados metales y aleaciones, 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 dicha 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 (Ti c.p.) es el material de elección para la fabricación de implantes gracias a las propiedades del óxido que forma su superficie espontáneamente y que le confiere su alta biocompatibilidad (5).

El titanio es un material biocompatible, pero no osteogénico, por ello en los años 70 comenzaron los estudios de modificación del acabado de la superficie del implante para aumentar su rugosidad y promover los procesos osteoinductivos, 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). 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).

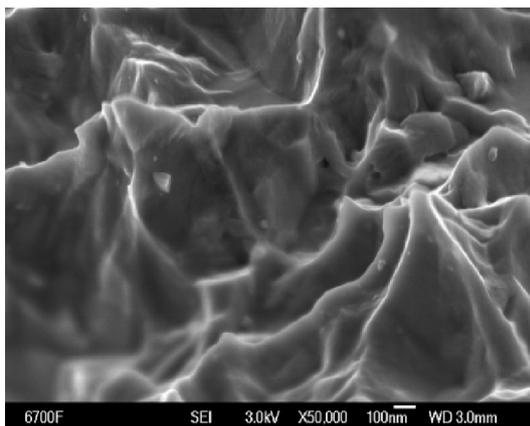


Figura 3 a) Superficie tratada mediante grabado ácido. Microscopía electrónica a 50.000x. Imagen cedida por Biomet 3i.

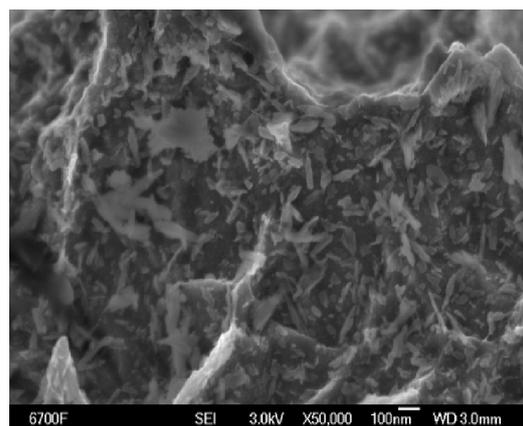


Figura 3 b) Superficie tratada mediante grabado ácido + chorreado de partículas de fosfato cálcico (CaP). Microscopía electrónica a 50.000x. Imagen cedida por Biomet 3i.

Estas modificaciones de las superficies realizadas en los últimos años no sólo han permitido incrementar el área superficial, 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) (6).

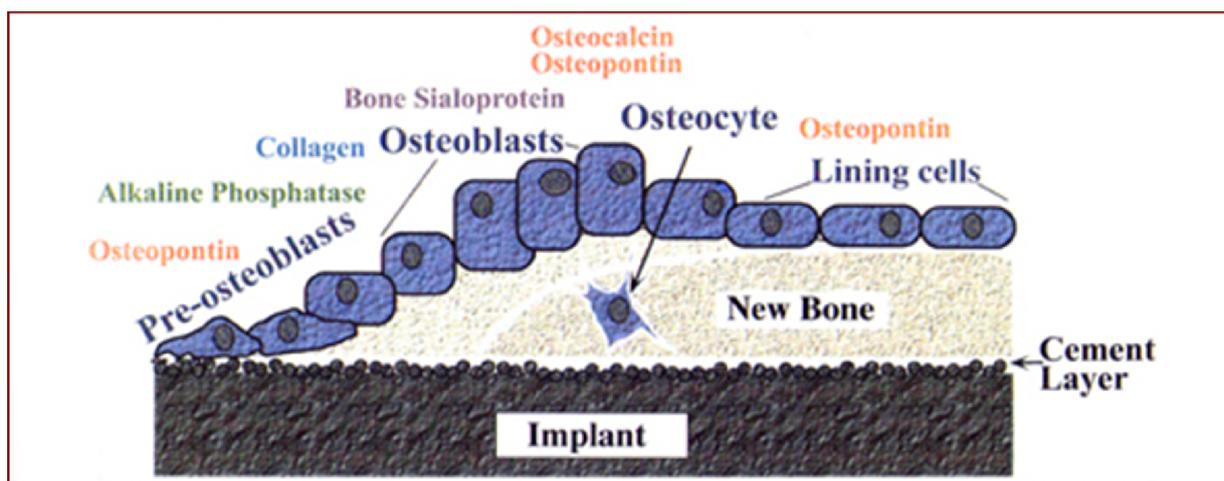


Figura 4. Esquema de la neoformación ósea sobre la superficie del implante: la capa de 0,5-5 micrones (*cement layer*) formada en la superficie del implante durante el proceso de remodelación ósea, se integra en la superficie tratada y sirve como nexo de unión del nuevo hueso con el de las paredes del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

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 hueso-implante.
- 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 ha habido una gran evolución con las técnicas de carga inmediata, sigue siendo un parámetro indispensable asegurar la inmovilización del implante por debajo del umbral perjudicial de micromovimiento (100-150 μ m) durante el periodo de oseointegración para evitar la interposición de tejido fibroso.

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).

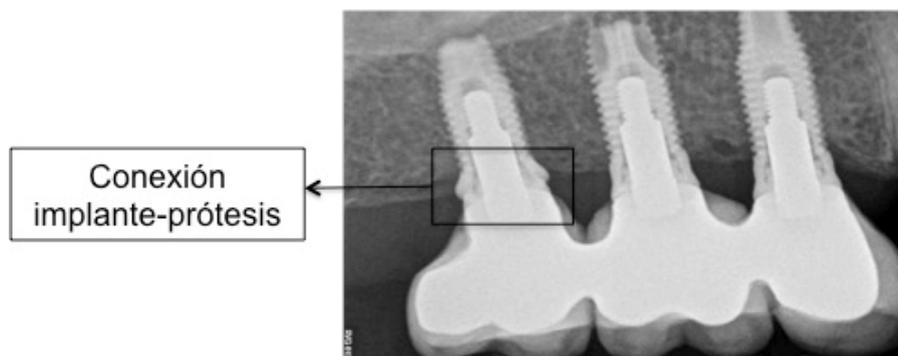


Figura 5. Imagen radiográfica de una restauración implantosoportada.

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. Las aleaciones con alto contenido en oro han mostrado una excelente biocompatibilidad y 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 (7,8).

I.2.1. METALES Y ALEACIONES MÁS EMPLEADOS ACTUALMENTE EN IMPLANTOLOGÍA ORAL

Una aleación es una mezcla de dos o más metales. En odontología, generalmente las aleaciones contienen al menos 4 metales y con frecuencia más de 6, por ello se pueden considerar metalúrgicamente complejas.

El elevado coste de las aleaciones de oro ha originado el uso y desarrollo de otras aleaciones de diferentes composiciones, con el objetivo de lograr 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 no nobles (o de baja resistencia a la corrosión) con titanio puede dar lugar a fenómenos de corrosión galvánica, relacionándose incluso con el fracaso del implante (9,10).

Estas aleaciones se denominan normalmente en base a su composición, expresando el porcentaje en peso de cada uno de los elementos que la componen, pero no necesariamente la liberación de los elementos de la aleación se produce en proporción a su composición. Ciertos elementos tienen una tendencia inherente a ser liberados de la aleación, característica que se conoce como labilidad. Metales como el cobre, el níquel o el galio son elementos lábiles, la plata presenta una labilidad moderada y el oro, paladio y platino son los menos lábiles y por tanto los de menor tendencia a ser liberados en grandes cantidades. Sin embargo, la presencia de alguno de estos metales en la composición puede reducir la labilidad de otros, como es el caso del paladio, que en las aleaciones de oro ha mostrado una reducción en la labilidad del cobre. Así mismo, las condiciones del medio que rodea a la aleación también va a influir en la liberación de elementos. Una reducción del pH bucal (acidificación del medio) incrementa la liberación de iones de forma especialmente pronunciada en algunas aleaciones, lo cual es de especial relevancia en lo que concierne a la biocompatibilidad de dicha aleación (11).

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

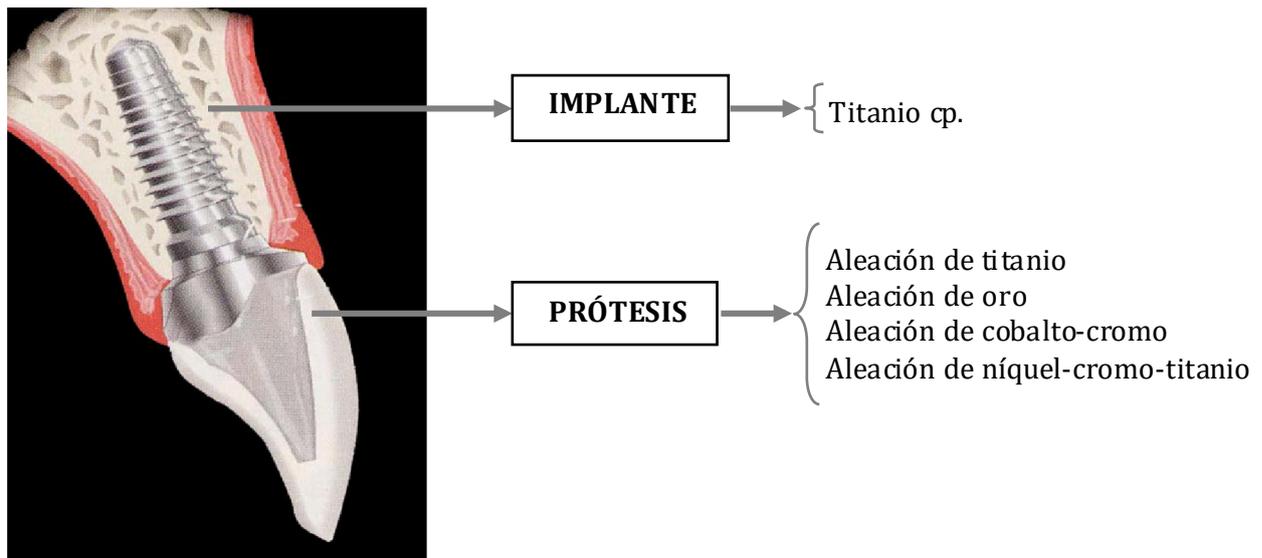


Figura 6. Esquema de un implante con su restauración de metal-cerámica

I.2.1.1- 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 ligero ($4,5 \text{ g/cm}^3$), que pesa un 45% menos que el acero ($7,8 \text{ g/cm}^3$) y sólo el 60% más que el aluminio ($2,7 \text{ g/cm}^3$). 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. Su alta relación resistencia/peso hace que las aleaciones a base de titanio tengan mejor comportamiento que otros metales y aleaciones de ingeniería en un amplio rango de temperaturas de -253°C a 594°C . Por ello no es de extrañar que sea una de las materias primas más cotizadas.

Otra de las ventajas del titanio para aplicaciones biomédicas es su módulo de elasticidad, de 110GPa , la mitad que otras aleaciones propuestas para implantes, siendo por tanto más compatible elásticamente con el hueso, cuyo módulo

elástico es de 20GPa. Este hecho optimiza el proceso de transferencia de carga entre implante y hueso (12).

El titanio comercialmente puro se compone de un mínimo del 99,2% de titanio (Ti) y el resto son elementos intersticiales que controlan las propiedades mecánicas del material, tales como el oxígeno (O), nitrógeno (N), carbono (C), hierro (Fe), e hidrógeno (H). Según la proporción en la que se encuentran estos elementos se distinguen 4 tipos o grados normalizados de titanio para implantes quirúrgicos (tabla 1). A mayor contenido en oxígeno el grado aumenta, la resistencia a la tracción y la dureza aumentan mientras que la ductilidad decrece.

La *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (13), describe los 4 grados del titanio "comercialmente puro" numerándolos del 1 al 4:

El grado 1 es el más puro y por tanto el más maleable, por ser el de menor contenido en hierro y oxígeno.

El grado 2 es más común y abundante. 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, ganchos, etc.) pero que no puedan fabricarse con otras aleaciones por requisitos de resistencia a la corrosión. Es el más fuerte de los 4 grados y el que mayor contenido de hierro y oxígeno presenta.

ELEMENTO	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4
Nitrógeno máx.	0.03	0.03	0.05	0.05
Carbono máx.	0.10	0.10	0.10	0.10
Hidrógeno máx.	0.0125	0.0125	0.0125	0.0125
Hierro máx.	0.20	0.30	0.30	0.50
Oxígeno máx.	0.18	0.25	0.35	0.40
Titanio.	Resto	Resto	Resto	Resto

Tabla 1. Composiciones químicas de los diferentes grados de titanio cp.:
contenido máximo de cada uno de los elementos intersticiales.

Los cuatro grados de titanio comercialmente puro cubren un rango de resistencia a la tracción desde 290 hasta 740 N/mm². Para lograr una mayor resistencia a la tracción (superior a los 1200 N/mm²) 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 confeccionar las 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 (5,14).

La gran resistencia a la corrosión del titanio y sus aleaciones depende de una capa protectora de óxido compuesta principalmente por TiO_2 , que cubre espontáneamente su superficie en presencia de oxígeno, y presenta un grosor de 3 a 5 nm (15, 16). Las propiedades químicas de esta capa de óxido juegan un papel fundamental en la biocompatibilidad de los implantes y el proceso de oseointegración (17), ya que limita la interfase entre el medio biológico y la estructura metálica, determinando la respuesta biológica del implante así como su resistencia a la corrosión en el medio oral. 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 sucede en cualquier otro metal (18, 19).

Otra propiedad única del TiO_2 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 hueso-implante. 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 TiO_2 es catalíticamente activo para numerosas reacciones químicas orgánicas e inorgánicas, lo que también puede influir en la química de la interfase (1).

Por tanto, 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 respectivamente (20).

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.

I.2.1.2- Aleación de alto contenido en Oro:

El oro (Au) es el componente principal de las aleaciones nobles utilizadas en implantoprótesis. 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 0,4V, 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 Au_2O_3 a potenciales por encima de 1,4V, pero si el potencial alcanza valores por encima de 1,95V, la capa de óxido se daña y el oro es severamente atacado en este medio (21).

Las principales características de las aleaciones nobles de alto contenido en 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. Asimismo, las aleaciones de bajo contenido en oro presentan una menor resistencia a la corrosión, y ésta sucede principalmente en las regiones ricas en plata. 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 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)₂ 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 (7).

I.2.1.3- Aleación de cobalto-cromo:

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 (22-25). En la actualidad se utiliza principalmente en cirugía ortopédica, por sus propiedades mecánicas, 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 el cambio principal en su composición 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 carburos extremadamente duros, y la resistencia a la corrosión que confieren el cromo y el molibdeno (22, 23).

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 (24), sin embargo, se ha visto que la capa pasiva puede verse alterada por fenómenos de desgaste en juntas y zonas de contacto, quedando el metal expuesto a las reacciones electroquímicas con los fluidos tisulares (22, 25).

I.2.1.4- Aleación de níquel-cromo-titanio:

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%, y que no contengan 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 (26).

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 (NiCr) se ha visto incrementado a lo largo de los años, ya que ha permitido reducir costes proporcionando unas adecuadas propiedades físicas y mecánicas (7,8,27).

El Tilite[®] (Talladium Inc., Valencia, CA, USA) 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.

Hoy en día, existe una gran preocupación por el contenido de níquel en las aleaciones dentales, pero según asegura el fabricante, se trata de una aleación médicamente pura y extremadamente biocompatible, ya que en la fórmula patentada de Talladium el contenido de níquel está compuesto con el cromo y el molibdeno, lo cual se consigue destilando los elementos y elevando los metales a su punto de vapor para eliminar todas las impurezas (pureza de sus elementos del 99,99%), de manera que el níquel se transforma en un compuesto intermetálico inofensivo (28).

I.3. CORROSIÓN

I.3.1- DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS

Según la definición dada por la *American Society for Testing and Materials* (ASTM), norma G15 (29), 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”.

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 tribocorrosión, corrosión-erosión, corrosión por cavitación, corrosión-fatiga, etc.

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.

1.3.2. CINÉTICA DE LA CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA

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;
$$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{+n} + n\text{e}^{-}$$
- 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 $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{OH}^{-}$ y $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$ respectivamente.

Por tanto, este tipo de corrosión se da siempre en presencia de un electrolito, a temperatura moderada ($< 100\text{-}150^{\circ}$), 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).

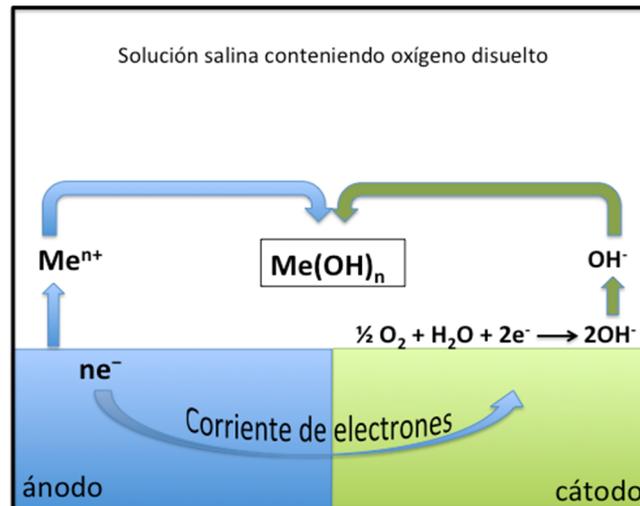


Figura 7. Representación esquemática del funcionamiento de una pila de corrosión en solución neutra aireada. Corte transversal incluyendo dos regiones metálicas electroquímicamente heterogéneas (p. Ej., dos metales, granos cristalinos o fases distintas).

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 un metal se sumerge en una disolución acuosa que contiene cationes de dicho metal, algunos de los átomos con mayor energía, la suficiente para ionizarse, pasan a la disolución como cationes, permaneciendo en el metal los electrones cedidos (fig. 8). 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 (Me^{n+}). 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).

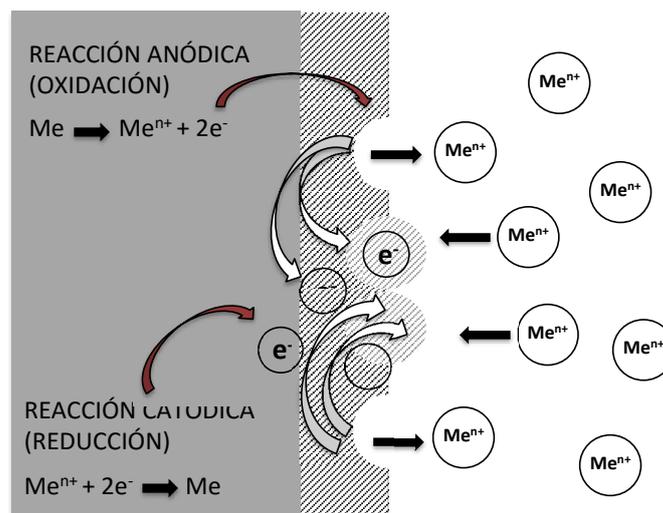


Figura 8. Representación esquemática de las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en la interfase metal-disolución hasta alcanzar la situación de equilibrio electroquímico.

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° 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 cortocircuitada, 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) (fig.9).

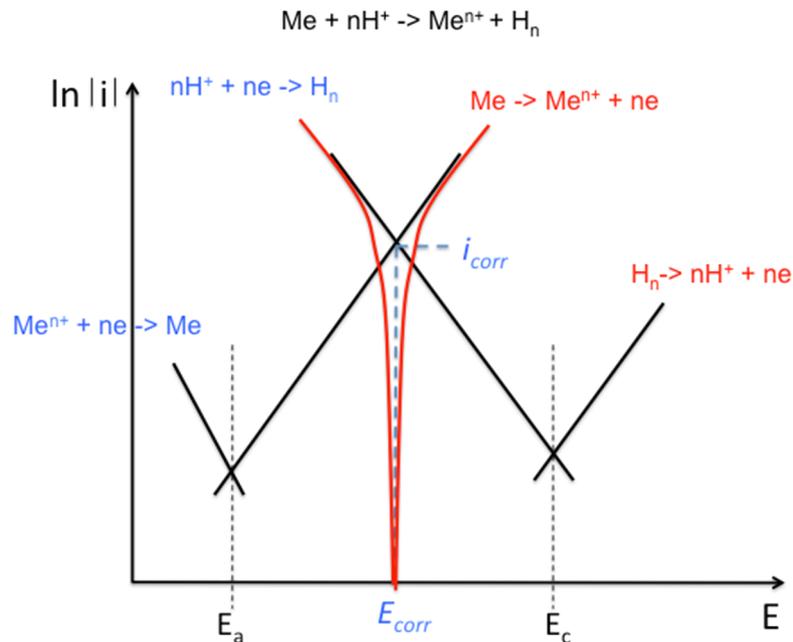


Figura 9. Representación de las semirreacciones de oxidación y reducción que tienen lugar en una pila o celda de corrosión de un metal en medio ácido. E_{corr} : potencial de corrosión intermedio entre el correspondiente a la semirreacción anódica (E_a) y el correspondiente a la semirreacción catódica (E_c). i_{corr} : densidad de corriente de corrosión registrada al E_{corr} .

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 termodinámicamente 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 (E_q) 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 tanto, los gramos de metal disuelto se pueden determinar a partir de la siguiente expresión:

$$x = \frac{E_q}{96500} It \quad \text{ecuación 1}$$

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

$$V_{\text{corr}} = \frac{X(g)}{t(s)} = \frac{E_q}{96500} I \quad \text{ecuación 2}$$

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^2 , que a una gran estructura metálica.

$$\frac{V_c}{S} = K \frac{I}{S} = Ki \quad \text{ecuación 3}$$

donde : i = densidad de corriente (I/S)

$$K = E_q / 96500$$

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_a) y la catódica (i_c), 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:

$$I = \frac{E_c - E_a}{R} \quad \text{ecuación 4}$$

donde: E_c = potencial catódico

E_a = 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 electrolito 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 (fig.10).

Dado que la i total es igual a la suma de i_a e i_c , y estas pueden expresarse en función de la polarización (sobrepotencial $\eta = E - E_{rev}$) y los coeficientes de Tafel (anódicos β_a y catódicos β_b), la expresión: $i = i_a + i_c = i_0 \exp(\eta / \beta_a) - i_0 \exp(-\eta / \beta_c)$ representa la forma analítica de dicha corriente. Esta expresión es la más conocida de la ecuación de Butler-Volmer, y será aplicable siempre que las reacciones de electrodo estén limitadas por la transferencia de carga en la superficie (control por activación) (30).

$$i = i_a + i_c = i_0 \exp(\eta / \beta_a) - i_0 \exp(-\eta / \beta_c)$$

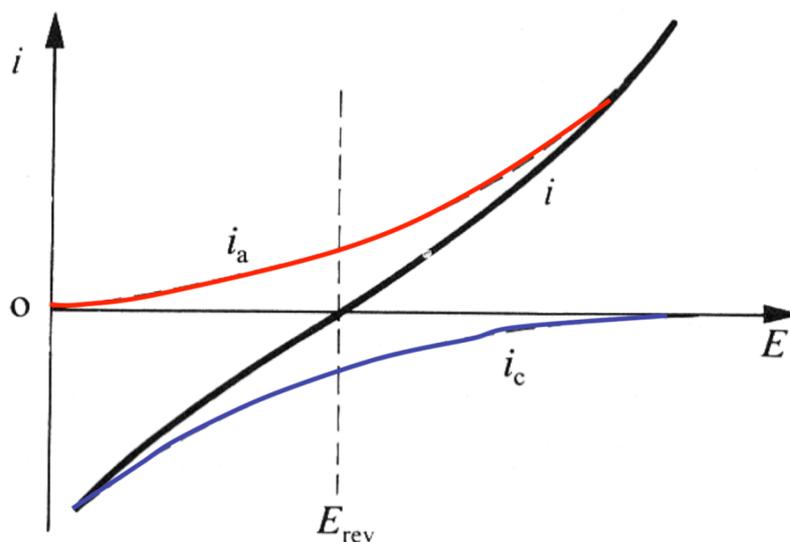


Figura 10. Curva de polarización. Densidades de corriente parciales y totales alrededor del potencial de equilibrio. i (densidad de corriente total)= i_a (densidad de corriente anódica) + i_c (densidad de corriente catódica). (tomado de Landolt D.: Corrosion and surface chemistry of metals).

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}), y al valor de I al potencial de corrosión 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 estas curvas se realizan barridos de potencial, registrando a través de un potencióstato cómo se modifica la intensidad debido a estos cambios de potencial.

El potencióstato aplica un determinado potencial entre el material a ensayar (que se utilizará como electrodo de trabajo) y un electrodo de referencia (Ej. Ag/AgCl) y la intensidad se mide a través de un electrodo auxiliar (Ej. Pt, metal noble, inerte) que cierra el circuito (fig.11).

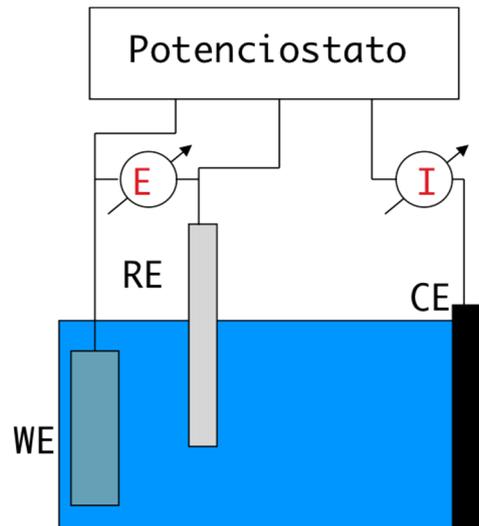


Figura 11. Esquema de un potenciostato. Representación de los tres electrodos que cierran el circuito: WE (trabajo), RE (referencia) y CE (auxiliar). E: potencial (mV), I: intensidad de corriente (mA).

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 (31).

Las curvas de polarización potenciodinámicas son particularmente efectivas cuando se trata del análisis de materiales cuyo comportamiento de polarización no varía con el tiempo.

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 o catódica, 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.
- 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 (fig.12).

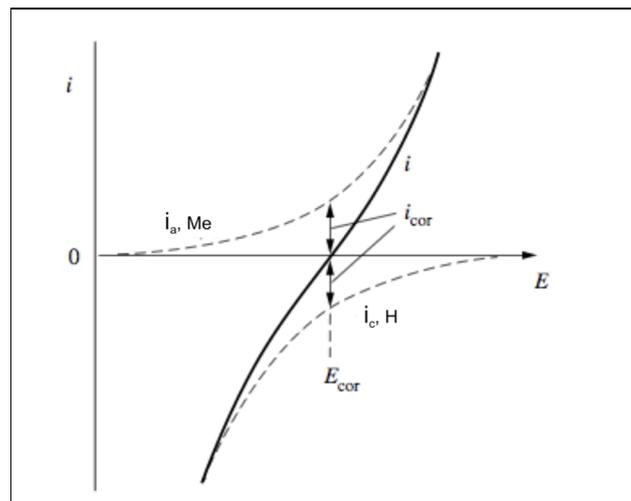


Figura 12. Curva experimental en trazo continuo correspondiente a los procesos anódico y catódico. (tomado de Landolt D.: Corrosion and surface chemistry of metals).

Para visualizar mejor gráficamente los valores de E_{corr} e I_{corr} se puede abatir la curva catódica sobre el eje positivo de intensidades, y se puede establecer la representación de 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 (I_{corr}), y por tanto de la velocidad de corrosión. El valor de I_{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.13). Esto se conoce como procedimiento de intersección (32, 33).

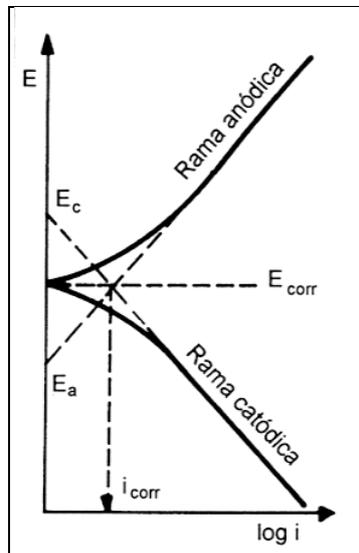


Figura 13. Representación semilogarítmica $E\text{-}\log |i|$. El cruce de las tangentes a la rama anódica y catódica determina el valor de I_{corr} (tomado de Otero Huerta E.: Corrosión y degradación de materiales).

I.3.3- PASIVIDAD

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.

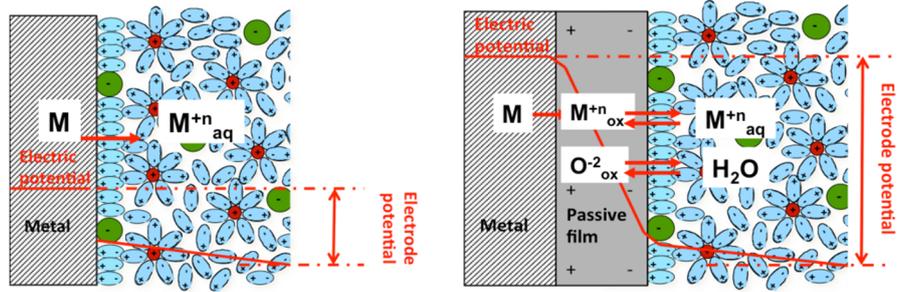
El fenómeno de pasivación puede ser consecuencia de dos mecanismos:

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, adsorbidas 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 mejorando 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, ya que la intercara metal-película es rica en catión (cargada positivamente) y la intercara película-electrolito es rica en anión (cargada negativamente). La diferencia de potencial generada a ambos lados de la misma puede ser cercana a 1V (fig.14)



14 a) Metal ACTIVO

14 b) Metal PASIVO: formación de la capa pasiva sobre la superficie del metal que lo aísla del medio

Figura 14. Esquema de la formación de la capa pasiva sobre la superficie de un metal.

A medida que la película crece el campo eléctrico disminuye, hasta que se alcanza un estado estacionario en el que la velocidad de formación de la película se iguala a la velocidad de disolución de la misma en el medio.

El fenómeno de pasivación comienza a un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasivación (E_p), y se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta en intensidad no varía, y se denomina 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.15). 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 ($E_{p_{\text{icadura}}}$). Cuando el material sea susceptible de sufrir este tipo de corrosión localizada, el trazado de una curva potenciodinámica cíclica como la de la figura 15 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).

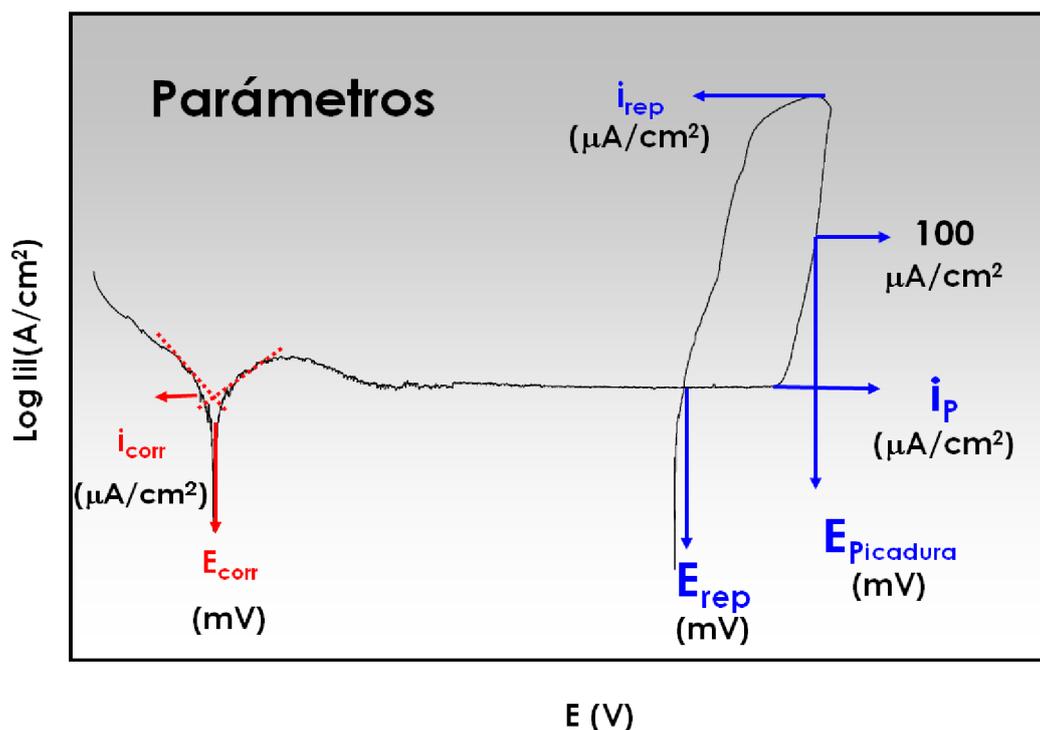


Figura 15. Curva de polarización de un metal pasivo y parámetros electroquímicos característicos.

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 (32).

Ciertos aniones, conocidos habitualmente como aniones agresivos, como puedan ser los fluoruros (F^-) y cloruros (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.3.4 TIPOS DE CORROSIÓN

Una vez visto el mecanismo fundamental de la corrosión electroquímica, puede resultar útil establecer también una clasificación en función de la morfología del ataque, ya que podría ayudar a identificar el origen de ciertos tipos de daños debidos a la corrosión. Según la morfología podemos diferenciar ocho tipos de daño por corrosión:

1. Corrosión uniforme, homogénea o generalizada: afecta de forma homogénea a toda la superficie del metal expuesta al medio corrosivo. Se produce una pérdida uniforme de material que es directamente proporcional a la gravedad o magnitud del fenómeno corrosivo.
2. Corrosión galvánica o bimetálica: resulta de la formación de una celda electroquímica entre dos metales, donde la corrosión del menos noble se ve acelerada. Este tipo de corrosión es objeto de estudio de esta Tesis Doctoral, debido a las condiciones específicas de los sistemas implante-prótesis en la cavidad oral, por lo que se desarrollará con mayor amplitud en el siguiente apartado.
3. Corrosión en resquicio o grieta: está causada por la diferente disponibilidad de oxígeno entre dos zonas de un metal pasivo, lo que permite la formación de

una celda electroquímica. Se produce un ataque selectivo en grietas, juntas, zonas roscadas, y en general en regiones mal aireadas y pobres en oxígeno.

4. Corrosión por picadura: se observa en metales pasivos en presencia de ciertos aniones, por ejemplo cloruros. El ataque se da en forma de pequeñas cavidades con diámetro del orden de micrómetros, y suele iniciarse por roturas localizadas de la capa pasiva. En estos casos, aunque la pérdida de material es pequeña, puede causar inconvenientes importantes.

5. Corrosión intergranular: es un ataque selectivo en los límites de grano del material metálico que está muy relacionado con los tratamientos térmicos. Como consecuencia de este ataque se produce una pérdida de coherencia entre granos y se ven alteradas en consecuencia las propiedades mecánicas del metal.

6. Corrosión selectiva: implica la disolución selectiva de uno de los componentes de la aleación, formándose una capa porosa con el metal más noble. Es característica de aleaciones que presentan distintas fases, con diversa composición química, y por tanto diferente comportamiento frente a la corrosión.

7. Corrosión erosión: es el resultado de una reacción electroquímica combinada con la pérdida de material por efecto mecánico de sólidos o líquidos en la superficie.

8. Corrosión por estrés: resulta de la combinación de la corrosión con el estrés mecánico, formándose grietas o fisuras que avanzan en el sentido de la aplicación de la fuerza, a través del grano o por el límite de grano en función de las características de la aleación.

En la figura 16 se representan de forma esquemática los ocho tipos de corrosión en función de la morfología del ataque (30).

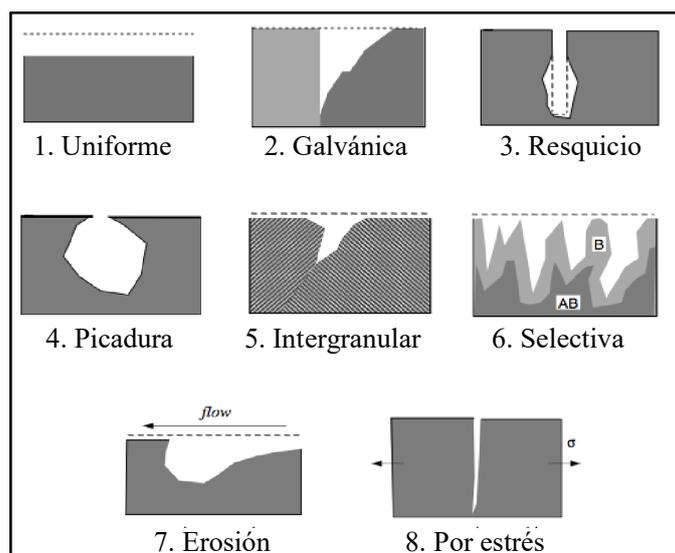


Figura 16. Representación esquemática de los ocho tipos de daño por corrosión (tomado de Landolt. D.: Corrosion and Surface Chemistry of Metals).

I.3.5 CORROSIÓN GALVÁNICA

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.17). La *American Society for Testing and Materials* recoge en su norma ASTM G15 (29) 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”.

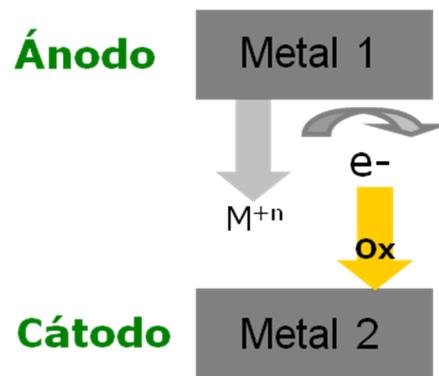


Figura 17. Par galvánico: el metal más activo (menos noble) actúa como ánodo, liberando iones metálicos al medio

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.

En determinadas circunstancias, la cavidad oral puede simular una celda electroquímica. Cuando conectamos una estructura de aleación metálica sobre los implantes se forma una celda 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 (34).

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 (7,8,35,36).

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

1- El potencial de electrodo y la cinética de la 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- La composición de la aleación y las 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- Las características de la disolución y el 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- La geometría del par galvánico y tipo de 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.

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 (37). Se trata de un método sensible, rápido, reproducible, y que proporciona información instantánea.

Como ya ha sido comentado en el apartado I.3.2 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 la saliva), 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 18. El metal menos noble (Metal 1 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 Metal 2).

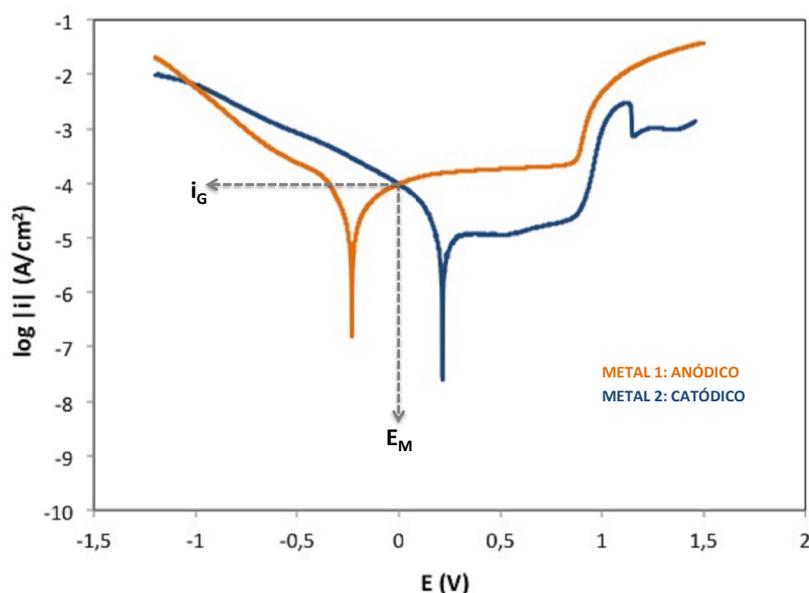


Figura 18. Predicción del potencial y la intensidad galvánica a partir de las curvas de polarización de cada uno de los metales que constituyen el par.

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.

I.4. - CONOCIMIENTOS ACTUALES DE LA CORROSIÓN GALVÁNICA EN IMPLANTOLOGÍA ORAL

Se realizó una búsqueda bibliográfica en PubMed y en ScienceDirect con las palabras clave *galvanic corrosion and dental implants*. El resultado en Pubmed fue de 15 artículos, de los cuales sólo 2 correspondían a los 10 últimos años. En ScienceDirect el resultado de la búsqueda fue de 507 publicaciones, de las cuales, 347 eran artículos, y 212 de ellos correspondían a los 10 últimos años. En ambas fuentes se excluyeron las revisiones bibliográficas, los estudios referentes al campo de la ortopedia (por no tratarse del medio oral), así como también los estudios de corrosión en el área de ortodoncia y endodoncia, y todos aquellos que no incluyesen aleaciones metálicas, o que hiciesen referencia a otros tipos de corrosión (tribocorrosión, *fretting*, corrosión por erosión, y corrosión electroquímica de aleaciones sin acoplar), quedándonos únicamente con 4 artículos. Por este motivo se eliminó el límite de fecha, incluyendo así un total de 14 artículos, desde el año 1992 a 2015. Los resultados de la búsqueda quedan recogidos en la tabla 2 (7, 9, 38-49).

Todos los materiales utilizados en los diferentes estudios presentan pasividad espontánea, aunque algunos de ellos tienen un rango de pasividad muy estrecho, como es el caso de los materiales de obturación directa con base de galio y amalgama de plata o amalgama rica en cobre, que por otra parte también presentan los valores de densidad de corriente galvánica más elevados. Asimismo, son los materiales que registran mayor liberación de iones al medio oral (9, 38, 39, 43, 45, 47). La situación más desfavorable se produce en los casos en los que el ánodo presenta una superficie mayor que el cátodo, y se debe tener en cuenta además las características de cada individuo y la susceptibilidad de cada aleación a la corrosión (41, 43).

Por lo que respecta a las aleaciones empleadas en implantoprótesis, las combinaciones Ti/CoCr y Ti/NiCr muestran los resultados menos favorables, ya

que para estas aleaciones sí que se registran potenciales de rotura o *Breakdown*, y los análisis de las superficies muestran corrosión por picadura y en resquicio. Asimismo, las aleaciones de NiCr presentan gran susceptibilidad a la rotura de su capa pasiva y son las que registran mayor liberación de iones al medio (7, 9, 38, 39, 44).

Las combinaciones de implante/supraestructura más aceptables serían aquellas capaces de resistir las condiciones más extremas que se puedan encontrar en la cavidad oral, presentando densidades de corriente galvánica lo más bajas posible y el potencial mixto significativamente más bajo que el de rotura. Esta situación la encontramos en las combinaciones Ti/aleación noble y Ti/Ti, en las que se reportan densidades de corriente galvánica del orden de 10^{-6} a 10^{-9} A/cm² (9, 40, 41). Sin embargo, existe estudios que muestran que se produce migración de titanio alrededor del área cervical del implante tras 6 meses de carga, debido al polimetralismo entre la supraestructura de aleación noble (Au o AgPd) y el implante de Ti (que en estos casos actúa de ánodo). Este hecho no se observa para las supraestructuras de titanio, aunque la oseointegración no se ve afectada en ningún caso (42). Lo mismo sucede para las combinaciones Ti6Al4V/aleación, aunque con valores de densidad de corriente galvánica ligeramente superiores a las de Ti/aleación. No obstante, en todos estos casos el efecto galvánico se considera despreciable (38-41, 46).

En cuanto a la presencia de fluoruros en el medio, las densidades de corriente se mantienen con valores bajos mientras el pH se sitúa en un rango entre 6,5 y 3,5. Cuando el pH desciende a 3 la agresividad del medio supone un problema tanto para la supraestructura como para el Ti (40).

AUTOR, AÑO	MATERIALES	MEDIO pH T(°C)	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	OTRAS TÉCNICAS ANALÍTICAS	PARÁMETROS	APORTACIONES
Lemons, 1992 (38)	- Implante: Ti, Ti6Al4V, CoCrMo, 316L SS - Supraestructura: aleaciones base Au, Pd, Ni, Cu - Otras: amalgama	0,9% NaCl 7 ± 0,5 37 ± 1	PD ¹		E_{corr} (mV) i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Pares galvánicos (ánodo/cátodo): -aleaciones base Ni, Cu, y amalgama/ Ti -aleaciones base Ni, Cu, y amalgama/ Ti6Al4V -aleaciones base Ni, Cu, y amalgama/ CoCr -316L SS/Ti, Ti6Al4V, CoCr, Au, Pd -aleaciones base Ni, Cu, y amalgama/316L SS Mecanismo de corrosión: Picadura y resquejo en todos los casos.
Vennugopalan, 1998 (39)	- Implante: Ti cp grado 2 - Supraestructura: aleaciones base Au, AgPd, 316L SS, CoCr, Ni(67%), Ni(70,4%) y Ni(77,5%) - Otras: amalgama	AS1 ² sin O ₂	OCP PD ¹ ZRA		E_M (mV) I_g ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Pares galvánicos (ánodo/cátodo): -aleaciones base Ni, CoCr, amalgama, 316L SS/Ti Mecanismo de corrosión: Picadura y resquejo en todos los casos Intergranular en aleación de CoCr
Reclartu, 1998 (40)	- Implante: Ti c.p. grado 4 - Supraestructura: aleaciones base Au, Ag, Pd, CoCr y 316L SS	1) ASFm ³ y ASFm ³ + 0,1% F ⁻ (sin O ₂) 2) NaCl 1% y NaCl 1% + 0,1% F ⁻	-OCP -PD ¹ -ZRA -TPM ⁴ -CR ⁵ (ASTM F746-81)	SEM ⁶	E_M (mV) I_g ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Pares galvánicos (ánodo/cátodo): -aleación base Ag / Ti Mecanismo de corrosión: Resquejo (F ⁻ y pH<3,5)

¹ Curvas Potenciodinámicas

² Saliva artificial 1: NaCl + KCl + NaH₂PO₄·2H₂O + CaCl₂·H₂O + Na₂S9H₂O + urea

³ Saliva artificial de Fusayama modificada

⁴ Teoría del Potencial Mixto

⁵ Corrosión en Resquejo

			1) ASF-M ⁷ :			
			5			Pares galvánicos (ánodo/cátodo):
						-aleación CoCr / Ti
Grosoggeat, 1999 (41)	-Implante: Ti cp, Ti6Al4V	37	-OCP	SEM ⁶	E _M (mV)	-aleación CoCr / Ti6Al4V
	-Supraestructura:		-PD ¹	ASM ⁹	i _g (nA/cm ²)	Mecanismo de corrosión:
	aleaciones base Au, Ag, Pd,	2) AFNOR ⁸ con O ₂ :	-ZRA			Picadura y resquejío.
	CoCr	6,7	-TPM ⁴			
		37				
Foti, 1999 (42)	-Implante: Ti c.p			Histología		No existe par galvánico.
	-Supraestructura: Ti,	<i>In vivo</i>		IO ¹⁰		
	aleaciones base Au					

	- Ti colado grado 2 (0,125, 0,225, 0,5, 0,75 cm ²).					
	- materiales de obturación	AS 2 ¹¹	-OCP		E _M (V)	Pares galvánicos (ánodo/cátodo):
	directa: amalgama rica en	6,8	-PD ¹		i _g (A/cm ²)	-amalgama rica en Cu / Ti
Horasawa, 1999 (43)	cobre y aleación base galto (0,125 cm ²)	37				-aleación base galto / Ti
	Ratios Ti/aleación 1:1, 2:1, 4:1, 6:1					

⁶ Scanning Electron Microscopy

⁷ Saliva artificial de Fusayama-Meyer: NaCl + KCl + CaCl₂·2H₂O + NaH₂PO₄ + urea

⁸ Carter-Brugirard (French Association of Normalization): NaCl + KCl + Na₂HPO₄ + NaHCO₃ + KSCN + urea

⁹ Auger Spectrometry

¹⁰ análisis histomorfométrico (índice de oseointegración)

¹¹ saliva artificial 2: KCl+NaHCO₃+NaH₂PO₄·H₂O+KSCN

	-Implante: Ti cp grado 1				E_z	
	-Supraestructura: Ti				E_{corr}	Pares galvánicos (ánodo/cátodo):
	maquinado cp grado 2, Ti				i_{corr}	-aleación base Ni / Ti
Corrada, 2000 (7)	colado cp grado 2, y	AS 3 ¹² sin O ₂				Mecanismo de corrosión:
	aleaciones base Au, Pd y	6.7				Picadura y resquejío.
	NiCr.	37				

	-Implante: Ti cp grado 1					
	-Supraestructura: Ter Ti ¹⁴ ,					Pares galvánicos (ánodo/cátodo):
	SSTi ¹⁵ , Au, AgPd, NiCr,	ASm ¹⁶ (ASTM, 1978)				-aleación base CoCr 1/ Ti
Taber, 2003 (9)	CoCr 1 (Co 61%-Cr 25%),	7.2				-aleación base NiCr / Ti
	CoCr 2 (Co 63,5%-Cr 30%) y					-amalgama/ Ti
	amalgama					

Oh, 2004 (44)	-Implante: Ti cp grado 3	SA 1 ²			i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Pares galvánicos (ánodo/cátodo):
	-Supraestructura: Ti cp				E_b (mV)	-aleación base CoCr / Ti
	grado 3, aleación Au tipo II,	37			i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) vs E (mV)	Mecanismo de corrosión:
	AgPd, CoCr, NiCr					Picadura y resquejío

¹² Saliva artificial 3: $\text{K}_2\text{PO}_4 + \text{KCl} + \text{KSCN} + \text{Na}_2\text{PO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3 + \text{urea}$
¹³ *inductively coupled plasma-mass spectrometry technique*
¹⁴ Ternary Ti (experimental: Ti-Ag-Cu)
¹⁵ material de referencia: pilar de cicatrización de Ti
¹⁶ Saliva artificial modificada ASTM, 1978
¹⁷ ensayos potencioestáticos

	-amalgama - amalgama						
	-amalgama - metal noble						
	-metal noble - metal noble						
	-amalgama - metal no noble	<i>In vivo</i>					Mayores corrientes galvánicas en la combinación:
Sutow, 2004 (45)	-amalgama-metal noble-metal no noble	35.1					amalgama-metal noble-metal no noble (con amalgamas de <6 meses)
	Grupos:						
	-Nuevas: ≤ 12 meses						
	-Viejas: > 12 meses						
	-Implante: Ti cp grado 2						
	-Supraestructura: aleaciones						
	Au tipo IV, Au-Ag-Pt,					E_{corr}	
	Ag-Au-Pd	Solución Ringer				i_{corr}	La unión mecánica favorece el aumento de la corrosión en resquicio.
Al-Ali, 2005 (46)						E_{corr} Mixto	
	- SL ¹⁸ Ti/aleación noble					i_{corr} Mixto	
	- UM ¹⁹ Ti/aleación noble						
	-aleaciones NiCr y CoCr						
	-amalgama de plata	ASF ²⁰ con O ₂				E_{corr} (mV)	
						i_{corr} (μA/cm ²)	
Ciszewski, 2007 (47)	Combinaciones:	5,6				VDA ²²	
	-amalgama/NiCr	37				(1, 2, 4, 6, 7 y 30 días)	
	-amalgama/CoCr						Pares galvánicos (ánodo/cátodo):
	-NiCr/CoCr						-amalgama/NiCr
							-amalgama/CoCr

¹⁸ Unión Ti/aleación mediante Soldadura Laser

¹⁹ Unión Mecánica Ti/aleación

²⁰ Saliva artificial de Fusayama: NaCl + KCl + CaCl₂·2H₂O + NaH₂PO₄·2H₂O + Na₂S·9H₂O + NH₂CONH₂

²¹ Electrochemical Impedance Spectroscopy

²² Voltamperometría de Disolución Adsoritiva.

		AS	-PD ¹ -EIS ¹⁸	SEM ⁵ EDS ²³	E_{corr} (mV) $E_{picadura}$ (mV)	Mecanismo de corrosión: Picadura y resquejio (> en sistemas implante-pilar con uso clínico)
Chung, 2009 (48)	sistemas de implantes (implante+pilar) con y sin uso clínico.	36.5				
	-Implante: Ti cp y Ti6Al4V -Supraestructura: Ti cp, Ti6Al4V, 5 aleaciones nobles					
Yamazoe, 2010 (49)	MP ²⁴ , 5 aleaciones base Au, aleación Ag-Pd-Cu-Au, aleación base Ag	Solución ácido láctico 1%		(ICPE ²⁷) (SCLM ²⁸)		Pares galvánicos (ánodo/cátodo): - aleación base Ag / Ti - aleación Ag-Pd-Cu-Au / Ti
	-DI/S ²⁵ -C I/S ²⁶					

- ²³ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
²⁴ aleación noble para restauración metal-porcelana
²⁵ Unión directa implante/supraestructura
²⁶ Unión mediante cementado de supraestructura a implante
²⁷ Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
²⁸ scanning confocal laser microscope

Tabla 2. Revisión de estudios publicados sobre corrosión galvánica.

I.5. JUSTIFICACIÓN: FENÓMENOS DE CORROSIÓN EN LA CAVIDAD ORAL.

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 con oxígeno y diversas sales tales como NaCl, MgCl₂, 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 procesos infecciosos, 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 la cavidad 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, que depende fundamentalmente del bicarbonato y los iones fosfato (50). Estas variables son las que controlarán los procesos de corrosión, y son diferentes para cada individuo e incluso en el mismo individuo pueden variar a diferentes horas del día por la alimentación.

En nutrición, el valor de pH es utilizado como indicador del contenido ácido que presenta un determinado alimento o bebida, el cual varía entre 0 y 14. De esta manera, los alimentos y bebidas que presentan un pH inferior a 7 se consideran ácidos, y se ha determinado que por debajo de 5,5 (considerado pH crítico) comienza a producirse la desmineralización del esmalte dental (51). En la tabla 3 se muestran algunos ejemplos de alimentos comunes y su valor de pH.

ALIMENTO	PH
Frutas	
Manzanas	3
Plátanos	4,5
Higos	4,6
Limones	2,2 – 2,4
Piña	3,2
Fresas	3,3
Uvas blancas	2,9
Cerezas	4
Naranjas	3,6
Limas	1,8 – 2,0
Nectarinas	3,9
Ciruelas	4,6
Sandías	5,2
Verduras, legumbres y vegetales	
Alcachofas	5,6
Espárragos	4 – 6
Habichuelas	4,6
Col de Bruselas	6
Zanahorias	4,9
Maíz	6
Berenjenas	4,5
Puerros	3
Lechuga	4
Lentejas	5,8
Perejil	5,7
Guisantes	5,8
Patatas	6,1
Calabaza	4,8
Carnes	
Cerdo	5,3
Cordero	5,4
Ternera	6
Pollo	6,5
Pavo	5,8
Pescados	
Cangrejos	7
Ostras	4,8
Atún	5,2
Salmón	6,1
Langostinos	6,8
Pescado fresco (en general)	6

ALIMENTO	PH
Lácteos	
Actimel natural	4,28
Actimel natural 0%	4,29
Petit Suisse Danonino fresa	4,3
Dan up piña y coco	4,5
Dan up fresa	4,49
Cola Cao Energy	6,24
Puleva batido sabor vainilla	6,31
Puleva batido chocolate	6,92
Puleva leche sin lactosa	6,5
Pascual leche desnatada	6,52
Puleva leche entera	6,54
Nestlé energía y crecimiento	6,59
Puleva Max energía y crecimiento	6,6
Bebidas Gaseosas	
Coca cola	2,56
Coca Cola Light	2,68
Fanta de naranja	3,12
Fanta de Naranja Zero	3,35
Pepsi	2,75
Bebidas Isotónicas	
Aquarius Naranja	2,82
Aquarius Limón	2,84
Gatorade Naranja	3,17
Gatorade Limón	3,18
Zumo de frutas	
Minute Maid Limonada	2,68
Juver Naranja	3,43
Don Simón Manzana	3,52
Biosolan naranja	3,59
Pascual zumosol piña y uva	3,72
Pascual Bifrutas Mediterráneo	3,59
Otros	
Vinagre	1,0-3,3
Mayonesa	3
Ketchup	3,7
Aceite de Oliva	5
Café	2,4-5,0
Té	5,5
Vino	3,5
Cerveza y Ron	4
Vodka	7,5

Tabla 3. Alimentos comunes y su valor de pH. (Consulta realizada 14/02/2016. Disponible en: www.natursan.net/el-ph-de-los-alimentos).

Además, por su salinidad, la saliva tiende a ser altamente corrosiva con los metales menos nobles. La boca es por tanto un ambiente hostil, ya que se encuentra sometida a cargas variables durante la masticación y deglución, y bañada por saliva. Por ello, 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 discoloración de los tejidos blandos adyacentes (fig.19) 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 (34).



Figura 19. Discoloración de la mucosa alrededor de una restauración ceramometálica (de aleación CrNi) sobre implante de titanio. El análisis histopatológico determinó que se trataba de tinción metálica producida por liberación de iones metálicos. Imagen radiológica de la restauración sobre el implante.

Las características que determinan cómo y por qué los materiales dentales se corroen son:

- 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 (34,52).

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 microorganismos, 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 en un ambiente ácido podrían conducir a la degradación de la capa de óxido de titanio (TiO_2) y posiblemente inhibir la oseointegración (53, 54).

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 (NaF) en una concentración superior a 0,5%. Existen colutorios y geles comerciales contienen entre 1.000 y 10.000 ppm de 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 (55).

Las aleaciones de oro han sido 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 NiCr y

CoCr que presentan buenas propiedades mecánicas y son rentables, pero su biocompatibilidad y resistencia a la corrosión, especialmente cuando se combinan con implantes de titanio, son motivo de preocupación y estudio.

OBJETIVOS

"No hay ningún viento favorable para el que no sabe a qué puerto se dirige"

Arthur Schopenhauer

II.OBJETIVOS

Los objetivos planteados en este trabajo fueron:

1- Analizar el comportamiento electroquímico *in vitro* (resistencia a la corrosión general y a la corrosión galvánica en particular) de las aleaciones utilizadas para la realización de las estructuras de prótesis sobre implantes:

- Aleación de cobalto-cromo para estructuras coladas (Colado[®]CC.IVOCLAR)
- Aleación de cobalto-cromo forjado para estructuras CAD-CAM
- Aleación de níquel-cromo-titanio (Tilite[®]Vita.TALLADIUM)
- Aleación de oro (D.sign 91[®]. IVOCLAR)
- Aleación de titanio (Ti-6Al-4V)

en un medio acuoso que simule la saliva de la cavidad oral, para poder determinar la mejor alternativa a la utilización de aleaciones nobles de alto contenido en oro, desde el punto de vista electroquímico y de la biocompatibilidad.

2- Estudiar el efecto galvánico que supone el contacto (físico o eléctrico a través del electrolito) de cada una de las aleaciones utilizadas en las estructuras de las prótesis con el titanio comercialmente puro grado 2 (TiG2) que se utiliza para la fabricación de los implantes dentales.

3- Comprobar la influencia que podrían tener las variaciones del pH y los fluoruros presentes en el medio (saliva artificial) sobre los procesos de corrosión electroquímica y galvánica en los implantes dentales y en las estructuras protésicas ancladas a los mismos.

—— **MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL** ——

"Recordarás algo de lo que leas, bastante de lo que oigas, mucho de lo que veas y todo lo que hagas"

John Little B.

III. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

III.1. MATERIALES

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

- Material de referencia en la fabricación de implantes:
 - Titanio comercialmente puro grado 2

- Material de referencia en la fabricación de prótesis sobre implantes:
 - Aleación de alto contenido en oro (D.sign 91[®]. IVOCLAR)

- Alternativas en la fabricación de estructuras protésicas coladas:
 - Aleación de cobalto-cromo colado (Colado[®]CC.IVOCLAR)
 - Aleación de níquel-cromo-titanio (Tilite[®]Vita.TALLADIUM)

- Alternativas en la fabricación de estructuras protésicas CAD-CAM:
 - Aleación de cobalto-cromo forjado
 - Aleación de titanio (Ti6Al4V)

Las muestras de aleaciones que se utilizan para la fabricación de estructuras coladas se prepararon en forma de cilindros colados de 6mm de diámetro (Laboratorio de prótesis dental Justo Rubio. Valencia 46014. España): aleación de oro (Au), cobalto-cromo colado (CoCr COL) y níquel-cromo-titanio (NiCrTi).

Las muestras de titanio c.p. grado 2 (TiG2) que se utiliza para la fabricación de los implantes, y las aleaciones de titanio (Ti6Al4V) y cobalto-cromo forjado (CoCr) que se utilizan para la confección de estructuras de Cad-Cam fueron preparadas en forma de cilindros de 8mm de diámetro con rosca interior maquinada (BIOMET 3i Dental Ibérica , S.L. 08940-Cornellá de Llobregat (Barcelona)).

La tabla 4 resume la composición química de los materiales estudiados.

ELEMENTOS	ALEACIONES					
	% wt	Ti Grado 2	Ti-6Al-4V	Co-Cr Forjado (low C)	Co-Cr COL (Colado® CC.IVOCLAR)	Ni-Cr-Ti (Tilite®Vita. TALLADIUM)
Ti	Resto	Resto	0.006		4	
Al		5.5-6.5	0.005			
V		3.5-4.5				
N	0.03	0.05	0.16			
C	0.1	0.08	0.036			
H	0.015	0.012				
Fe	0.3	0.25	0.07	<1		
O	0.25	0.13	0.01			
Co			65.32	59		
Cr			27.42	25.5	14.5	
Mo			5.51	5.5	9	
Mn			0.68			
Ni			0.07		72	
W			0.02	5		
Ga				3.2		1
Nb			LT .02	<1		
B			LT .01	<1		
Si			0.66	<1		
Au						60
Pd						30.6
In						8.4
Cu			0.01			
P			0.004			
S			0.002			
Residuos c/u	0.1	0.1				<1
Residuos total	0.4	0.4				<1

TABLA 4: Composición química de los metales y aleaciones en estudio.

III.2. ELECTROLITO

Las disoluciones de referencia empleadas para los ensayos electroquímicos fueron:

1- Saliva Artificial (AS), basada en la saliva artificial de Fusayama-Meyer, 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 ajustaron a los valores medios de la saliva en la cavidad oral (tabla 5a).

2- Saliva artificial con fluoruros (ASF⁻), para analizar el efecto de los fluoruros contenidos en los productos de higiene oral sobre el comportamiento electroquímico del titanio y las aleaciones metálicas en estudio. Para ello se realizó la misma formulación de saliva artificial a la que se añadieron 2,21 g/l de fluoruro sódico (NaF), aportando así 1.000ppm de ión flúor (F⁻) a la disolución (tabla 5b). Los valores de pH y temperatura se ajustaron a 6,5 y 37°C respectivamente.

Así mismo, para determinar la influencia que pueden tener las variaciones del pH bucal en los procesos de corrosión electroquímica de los diferentes materiales, se realizaron los ensayos en condiciones de acidez de ambos medios, reduciendo el pH a 3 mediante la adición de ácido láctico. En el caso de los fluoruros, se realizaron también los ensayos a pH=5 (situación intermedia entre la condición ideal de pH neutro y la reducción extrema de pH=3) para determinar si los resultados obtenidos son más dependientes de la presencia de fluoruros, del pH o una combinación de ambos. La temperatura se mantuvo en todos los casos a $37^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

DISOLUCIÓN AS	
COMPUESTO	g/l
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl ₂	0,6
Na ₂ HPO ₄ (12H ₂ O)	1,46
Urea	1
Agua destilada	hasta 1 litro
-	-

TABLA 5a: Composición química de la saliva artificial

DISOLUCIÓN ASF ⁻	
COMPUESTO	g/l
NaCl	0,4
KCl	0,4
CaCl ₂	0,6
Na ₂ HPO ₄ (12H ₂ O)	1,46
Urea	1
Agua destilada	hasta 1 litro
NaF	2,21 (1000ppm F ⁻)

TABLA 5b: Composición química de la saliva artificial con fluoruros (1.000ppm).

Tras realizar los ensayos en ambos medios se realizaron pruebas en saliva natural (NS), recogida de dos individuos sanos, midiendo su pH antes y después de cada ensayo electroquímico y manteniendo las condiciones térmicas a 37°C, para conocer si serían extrapolables los resultados obtenidos en saliva artificial a las condiciones reales de la cavidad oral.

III.3. PREPARACIÓN SUPERFICIAL DE LAS MUESTRAS

Siguiendo la norma ASTM G5-13 (31), el primer paso en la preparación de las muestras que iban a ser sometidas a estudio electroquímico consistió en realizar un desbaste de la superficie para eliminar las deformaciones y defectos que se pudiesen haber formado durante la confección de las mismas. Para ello se empleó papel esmeril de carburo de silicio (SiC) y la lijadora *Struers LaboPol-21* (fig.20).



Figura 20. Lijadora/Pulidora Struers Labopol-21

El desbaste húmedo comenzó con la lija SiC 500 para eliminar los defectos más groseros, seguido de la lija SiC 1000 hasta eliminar las rayas que dejó la lija anterior, y se terminó con las lijas de papel de SiC 2400 y 4000, para conseguir un alto pulido, eliminando cualquier raya perceptible, quedando una superficie homogénea (en espejo) (fig.21).



Figura 21. Superficie de una de las muestras maquinadas antes y después del pulido.

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.

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.22a y 22b):

- Electrodo auxiliar (de platino)
- Electrodo de referencia palta-cloruro de plata (Ag/AgCl, KCl 3M)
- Electrodo de trabajo (contiene los metales y aleaciones en estudio).



Figura 22a. Disposición de los electrodos en la celda electroquímica vertical

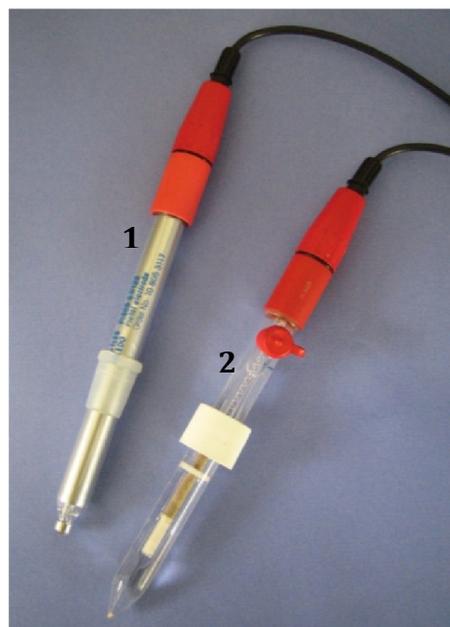


Figura 22b.

1 Electrodo de platino (auxiliar)

2 Electrodo 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 el caso de las muestras de aleaciones coladas (CoCr COL, NiCrTi, y Au) se empleó una pinza metálica, que tuvo que 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. 23).

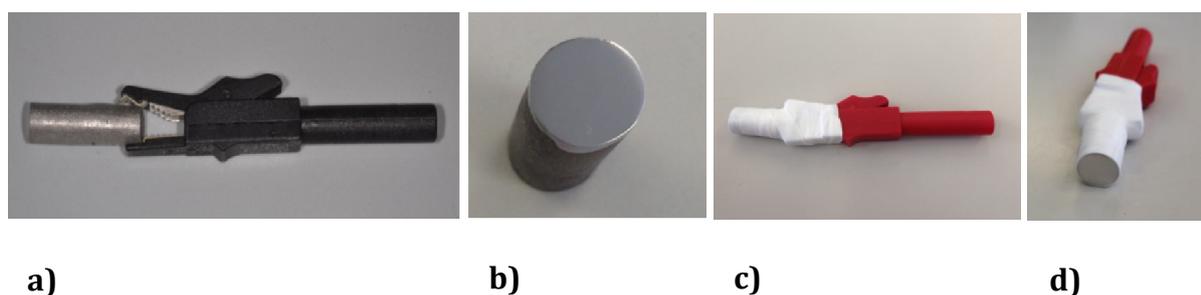


Figura 23. Elementos que componen el electrodo de trabajo que contiene las aleaciones coladas: **a)** pinza que sujeta la muestra, **b)** muestra de metal colado pulida, **c)** electrodo montado y aislado con teflón, **d)** superficie metálica pulida expuesta.

Las muestras forjadas (CoCr, TiG2, Ti6Al4V), que contenían un paso de rosca interior, fueron roscadas para constituir el electrodo de trabajo e igualmente aisladas mediante teflón, dejando expuesta la superficie pulida (fig. 24).

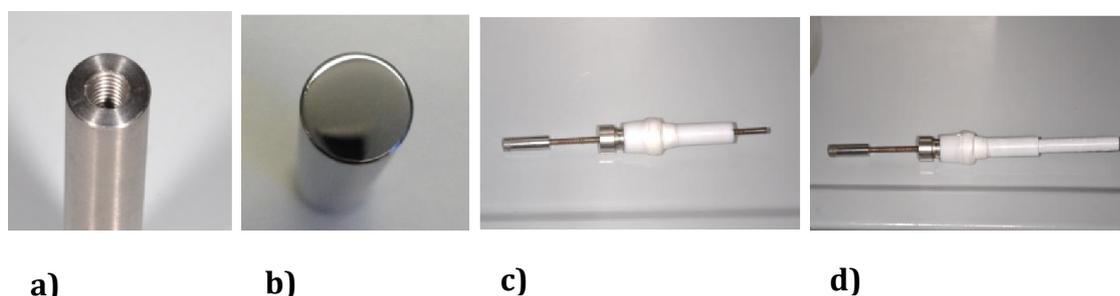


Figura 24. Elementos que componen el electrodo de trabajo que contiene las aleaciones fresadas: **a)** paso de rosca de las muestras maquinadas, **b)** muestra pulida, **c)** soporte roscado para las muestras fresadas, **d)** electrodo de trabajo aislado con teflón y superficie metálica pulida expuesta.

La disolución de trabajo (electrolito) se precalentó a 37°C antes de introducir la muestra para el ensayo electroquímico.

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 (fig. 25).

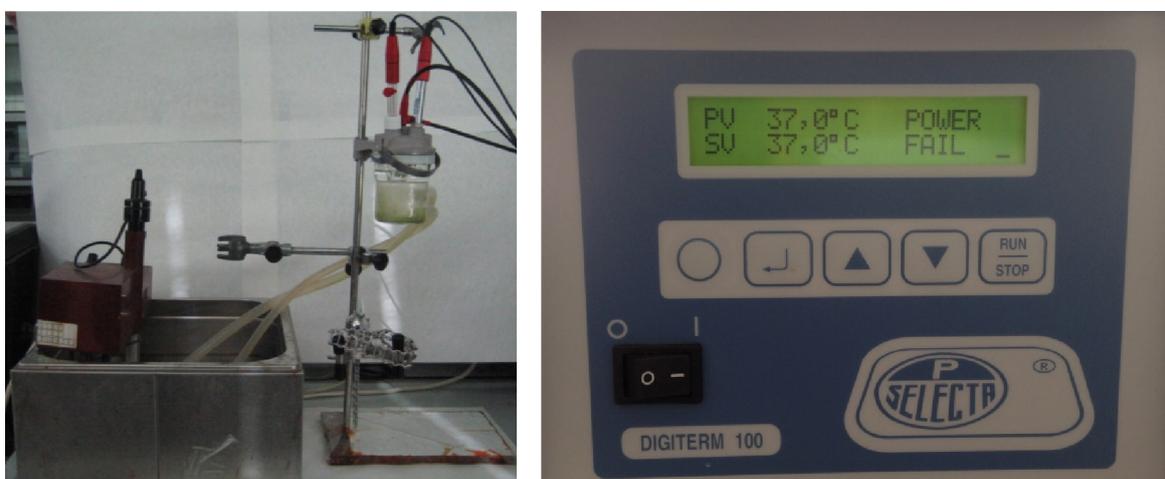


Figura 25. Conexión de la celda al baño para mantener la temperatura de la disolución a 37°C

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 26 se muestra un esquema del montaje de la celda electroquímica conectada al potenciostato.

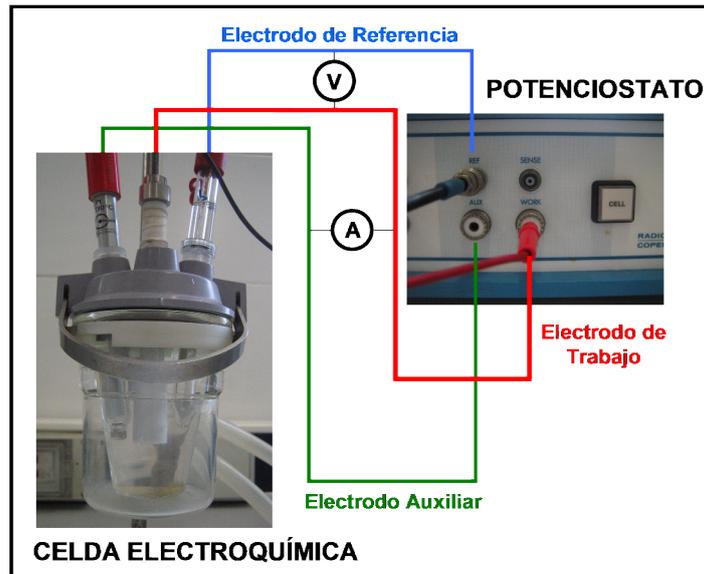


Figura 26. Celda Electroquímica con 3 electrodos conectada al potenciostato.

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 el estudio se caracterizó en primer lugar su comportamiento en la situación de equilibrio con el medio 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:

Es el registro de la intensidad (I) en función del potencial aplicado. La curva se realizó aumentando el potencial aplicado desde un potencial inferior al de corrosión (-1,2V) hasta un potencial anódico de 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 (29), se indican a continuación los parámetros que obtuvimos a partir de la curva de polarización de cada material en los diferentes medios (reflejados en la figura 27):

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 obtuvieron 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.

- Potencial de rotura o “Breakdown” (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.

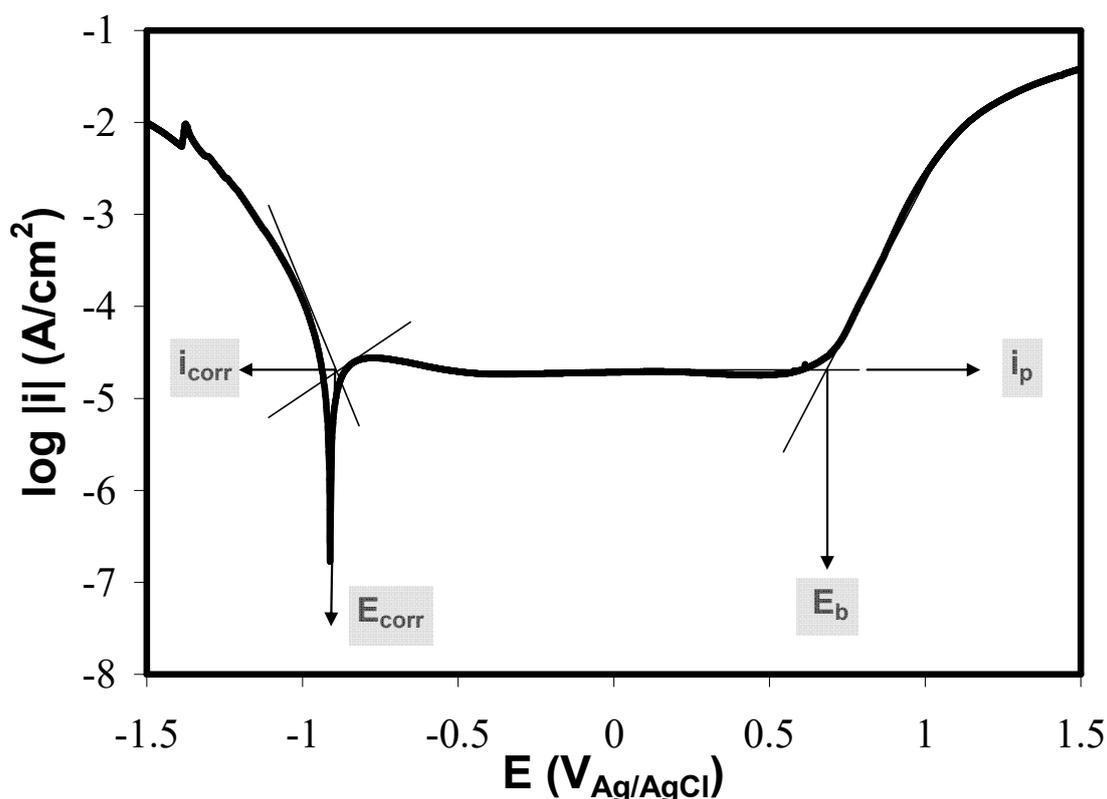


Figura 27. Parámetros electroquímicos que se determinan a partir de la curva de polarización potenciodinámica: i_{corr} ; E_{corr} ; E_b ; i_p .

La velocidad de corrosión (V_{corr}), definida como la pérdida de masa que tiene lugar por unidad de tiempo, se midió de forma indirecta para cada uno de los materiales en los 5 medios analizados, mediante la aplicación de la ley de Faraday, obteniendo los miligramos (mg) por cm^2 de cada aleación que se disolverían en un año de funcionamiento en la cavidad oral. Mediante la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se obtuvo la disolución cuando el metal está activo, es decir, cuando está desprovisto de la capa pasiva. Del mismo

modo, mediante la densidad de corriente de pasivación (i_p) se obtuvo la velocidad de corrosión cuando ya se ha formado la capa pasiva.

$$V_{\text{corr}} \text{ ACTIVA} = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{año}} = \frac{i_{\text{corr}} \cdot \text{Equivalentes}}{96500} \cdot (3600 \times 24 \times 365) \cdot 1000$$

$$V_{\text{corr}} \text{ PASIVA} = \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{año}} = \frac{i_p \cdot \text{Equivalentes}}{96500} \cdot (3600 \times 24 \times 365) \cdot 1000$$

ecuación 5

Para las muestras de las aleaciones coladas de oro (Au), cobalto-cromo colado (CoCr COL) y níquel-cromo-titanio (NiCrTi), cuyos diámetros eran de 6mm, la velocidad de corrosión se calculó en base a su superficie de 0,28cm² y para las muestras de cobalto-cromo forjado (CoCr), titanio c.p grado 2 (TiG2) y aleación de titanio (Ti6Al4V), de 8mm de diámetro, el cálculo se realizó para una superficie de 0,5 cm², obteniendo así los mg de metal disuelto de cada aleación y en cada uno de los medios, por unidad de superficie en un año.

c) Corrosión Galvánica: Potencial Mixto (E_{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 del titanio grado 2 con las curvas obtenidas para los demás materiales, simulando la combinación del implante de titanio c.p con los posibles materiales de los que puede estar confeccionada la prótesis. 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.28).

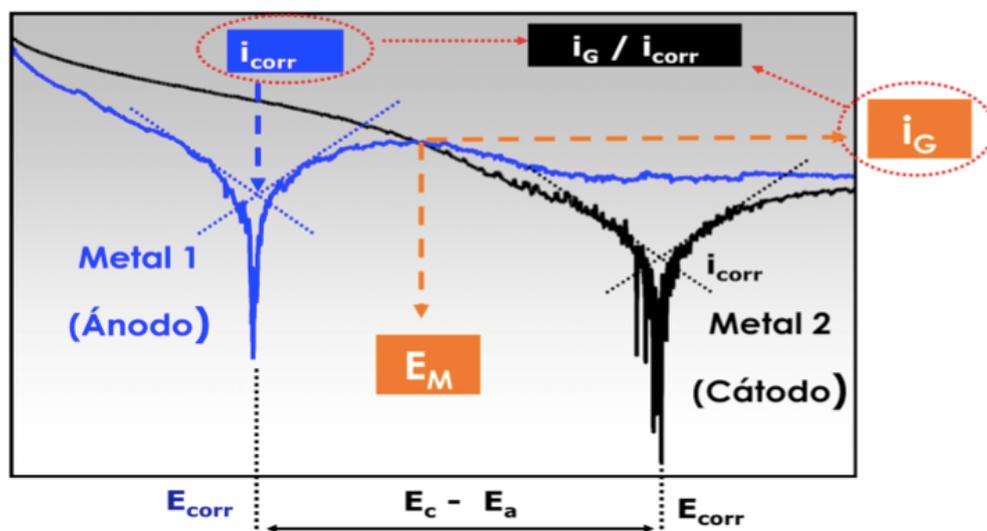


Figura 28. Cálculo del E_m e i_g en el punto de intersección entre las curvas potenciodinámicas de dos metales diferentes acoplados galvanicamente. El metal 1 actuará de ánodo mientras que el metal 2 lo hará de cátodo. E_c : potencial catódico. E_a : potencial anódico.

En cada par, el metal con un potencial de corrosión (E_{corr}) más activo actuará de ánodo (situado más a la izquierda del gráfico), viendo acelerada su velocidad de corrosión con respecto a su velocidad de corrosión individual, mientras que el metal de E_{corr} más noble (más a la derecha del gráfico) actuará de cátodo, quedando protegido y sufriendo menor ataque que si estuviera aislado. Para medir la magnitud del fenómeno galvánico se calculó la diferencia entre el potencial catódico (E_c) y el potencial anódico (E_a). Se consideran necesarias diferencias de potencial mínimas del orden de los 100-130mV para que el fenómeno galvánico sea importante (32). Asimismo, la relación entre la densidad de corriente galvánica (i_g) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr})

del metal anódico del par nos permitió conocer el número de veces que se acelera la corrosión del metal menos noble por el efecto galvánico.

Tanto el OCP como las curvas potenciodinámicas se realizaron inicialmente para todos los materiales en saliva artificial (AS), como medio de referencia, y en saliva artificial con fluoruros a pH3 (ASF⁻pH3) como situación hipotética más extrema del medio. Ello nos permitió tener una primera aproximación de las aleaciones con mejores características electroquímicas para utilizar como alternativa a las de alto contenido en oro, y por ello, en lo sucesivo los ensayos se realizaron con dichas aleaciones.

d) ZRA (*Zero Resistance Ammeter*):

Dado que es objetivo de esta tesis determinar qué sistema implante-prótesis funcionaría mejor desde el punto de vista electroquímico en el medio oral, se hace interesante también estudiar las fluctuaciones de potencial y corriente que se producen con el tiempo en los sistemas seleccionados (TiG2/aleación), sumergiendo simultáneamente en el electrolito los dos materiales que componen dicho sistema. De esta manera se genera de forma espontánea una diferencia de potencial entre ambos que desencadena el paso de corriente de ánodo a cátodo. Para ello se utilizó una configuración de tres electrodos en la que encontramos: dos electrodos de trabajo con un ratio de superficie expuesta 1:1 (WE, *Working Electrode*), que denominamos WE1 (conteniendo el material que actúa de implante: TiG2) y WE2 (conteniendo la aleación que actúa de prótesis), y un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl, conectados al potenciostato Solartron 1287 en modo amperímetro de resistencia cero (*ZRA, Zero Resistance Ammeter*) (fig. 29), registrando así la señal de intensidad que fluye entre los elementos que forman el par electroquímico en función del tiempo, y las

variaciones del potencial común de ambos electrodos con respecto al electrodo de referencia.

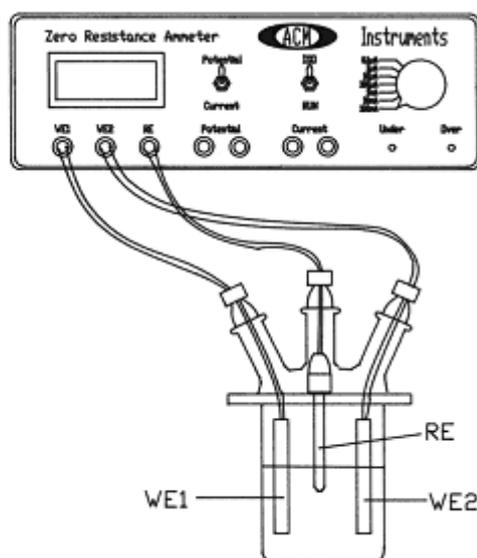


Figura 29. Esquema de la disposición de los electrodos en la celda electroquímica para la realización de ZRA. La celda consta de un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl (RE) y dos electrodos de trabajo (WE1 y WE2).

Los registros de densidad de corriente galvánica y de potencial galvánico se obtuvieron simultáneamente a una frecuencia de 2 Hz (2 puntos/segundo) durante 8 horas, en períodos de 3600 segundos (1h), sin influir externamente en el sistema. Estos ensayos se realizaron en las disoluciones de referencia: AS y ASF^- pH3 a 37°C. La disposición de los electrodos se realizó siempre conectando el TiG2 al WE1 y la aleación protésica al WE2.

e) Ensayos potencioestáticos. Cinética de pasivación:

Una vez conocidas las condiciones de activación, pasivación y transpasivación de cada uno de los materiales en estudio a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas, se procedió a la realización de ensayos potencioestáticos con las aleaciones de CoCr (colado y forjado) en ASF^- pH3 para poder determinar

las diferencias existentes en el dominio de pasivación entre ambas aleaciones. Para ello se realizó una medida del OCP durante 15 minutos, alcanzando la situación de equilibrio de la aleación con el medio. A continuación se realizó una limpieza catódica de la superficie de la aleación aplicando un potencial de -1,2V durante 5 minutos, potencial por debajo del E_{corr} que permite la reducción de la posible capa de óxido generada en la superficie, seguido de la aplicación de un potencial constante de 0,1V, situado dentro de su rango de pasividad, durante 10 minutos. Los primeros 10 segundos se obtuvo un punto cada 1 milisegundo (frecuencia de adquisición de datos: 1000Hz) y los siguientes 600 segundos un punto cada segundo (frecuencia de adquisición de datos: 1Hz), obteniendo el registro de la densidad de corriente en función del tiempo durante la formación de la capa pasiva. Los ensayos se realizaron con la celda aireada y a 37°C, y se llevaron a cabo 3 repeticiones con cada una de las aleaciones de CoCr y CoCr COL.

A continuación se repitió el mismo procedimiento para ambas aleaciones pero sin presencia de oxígeno, aplicando para ello nitrógeno a la disolución (ASF⁻ pH3). La celda se encontraba conectada al potenciostato/galvanostato Autolab y el software empleado para el tratamiento de los datos fue el NOVA 1.7 (fig. 30).

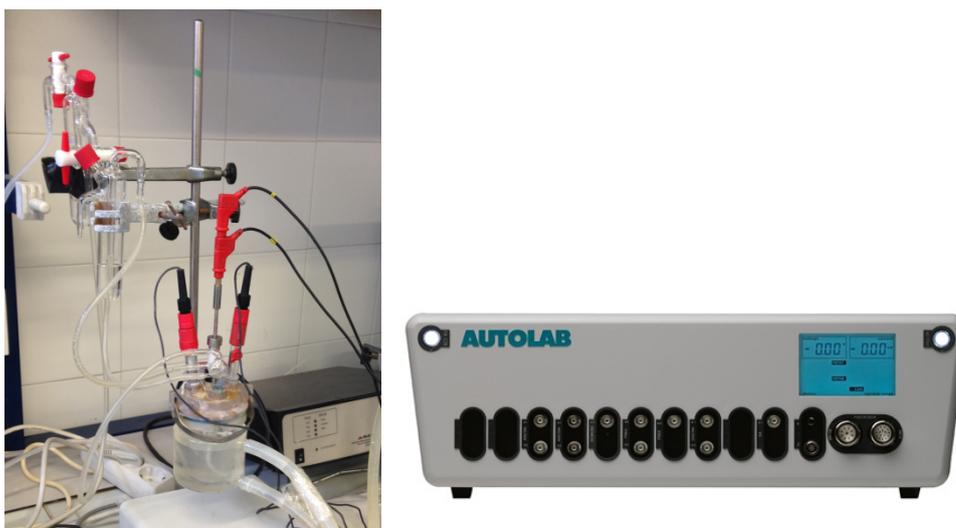


Figura 30. Celda electroquímica nitrogenada y conectada al potenciostato/galvanostato Autolab para los ensayos potencioestáticos.

RESULTADOS

"El experimentador que no sabe lo que está buscando
no comprenderá lo que encuentra"

Claude Bernard

IV. RESULTADOS

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de los ensayos electroquímicos realizados y el cálculo de los diferentes parámetros de interés a partir de los mismos, para la caracterización del comportamiento electroquímico y corrosión galvánica de las aleaciones objeto de estudio.

IV.1- POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP)

En primer lugar se registró para cada uno de los materiales su potencial a circuito abierto en función del tiempo (OCP), en AS y en presencia de fluoruros a pH3, tal y como se muestra en las figuras 31a y 31b 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 6. En aleaciones pasivas, las que generalmente se utilizan en implantología, cuanto más alto sea el OCP de un metal o aleación mayor será su resistencia a la corrosión (más noble), y valores más bajos de OCP indicarán menor resistencia a la corrosión (más activo).

En saliva artificial (AS) (fig. 31a) la aleación de oro, con un potencial de $121 \pm 7,07\text{mV}$, mostró un comportamiento más noble que el resto de los materiales. Para el resto de materiales se obtuvieron valores de potencial de equilibrio similares entre ellos, destacando únicamente el potencial más negativo ($-611 \pm 16,97\text{mV}$) de la aleación de cobalto-cromo colado (CoCr COL), que indicaría una mayor actividad de este material frente a la corrosión.

La presencia de fluoruros en AS a pH 3 (ASF^- pH3) tiene una gran influencia sobre el OCP del TiG2 y Ti6Al4V, disminuyéndolo considerablemente cuando se compara con los obtenidos en AS, pasando de -309mV a -954mV en el caso del TiG2, y de -281mV a $-963,50\text{mV}$ en el caso del Ti6Al4V, tal y como se

puede comprobar en la tabla 6 y en su correspondiente representación gráfica (fig. 31b). En el resto de los materiales los fluoruros no modifican en el mismo grado los valores de OCP, generando un ligero aumento de los OCP de las dos aleaciones de cobalto-cromo (CoCr y CoCr COL) y en la aleación de oro (Au), y una ligera reducción en el OCP del níquel-cromo-titanio (NiCrTi).

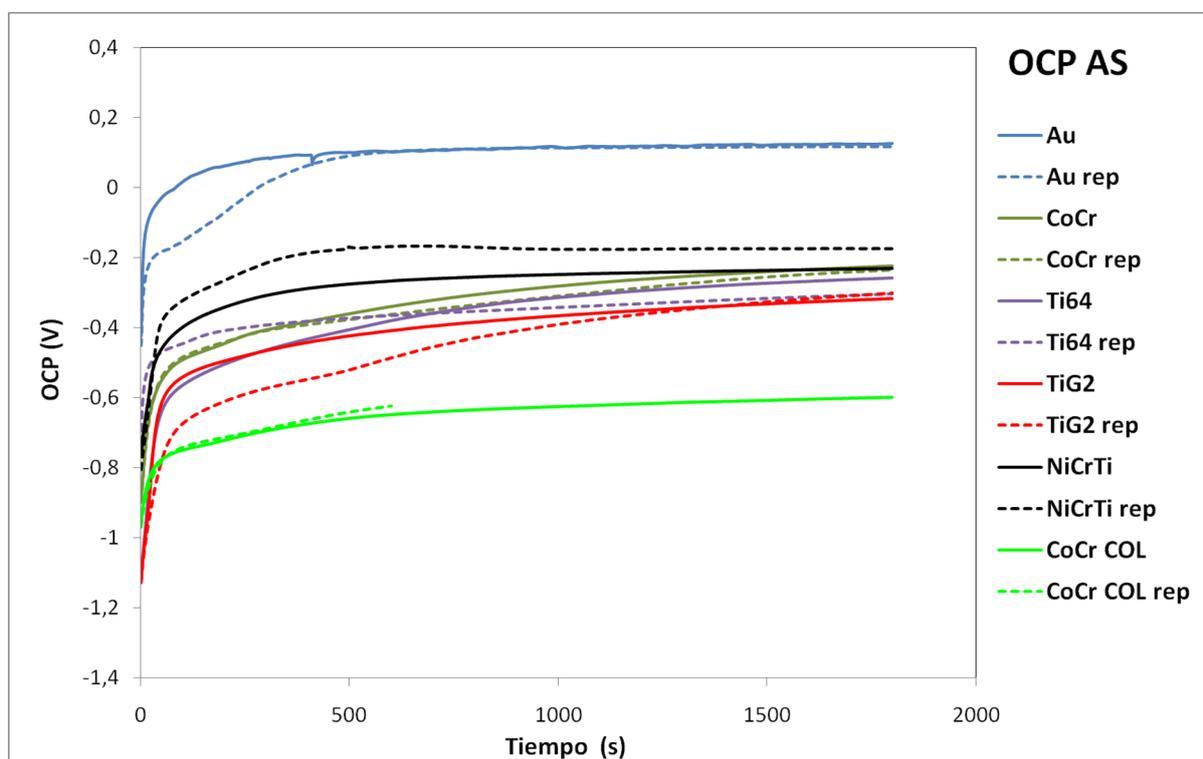


Figura 31a. Evolución temporal del OCP en Saliva Artificial de cada uno de los materiales (línea sólida). La repetición del ensayo (rep) para cada material se representa con línea discontinua.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;
TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

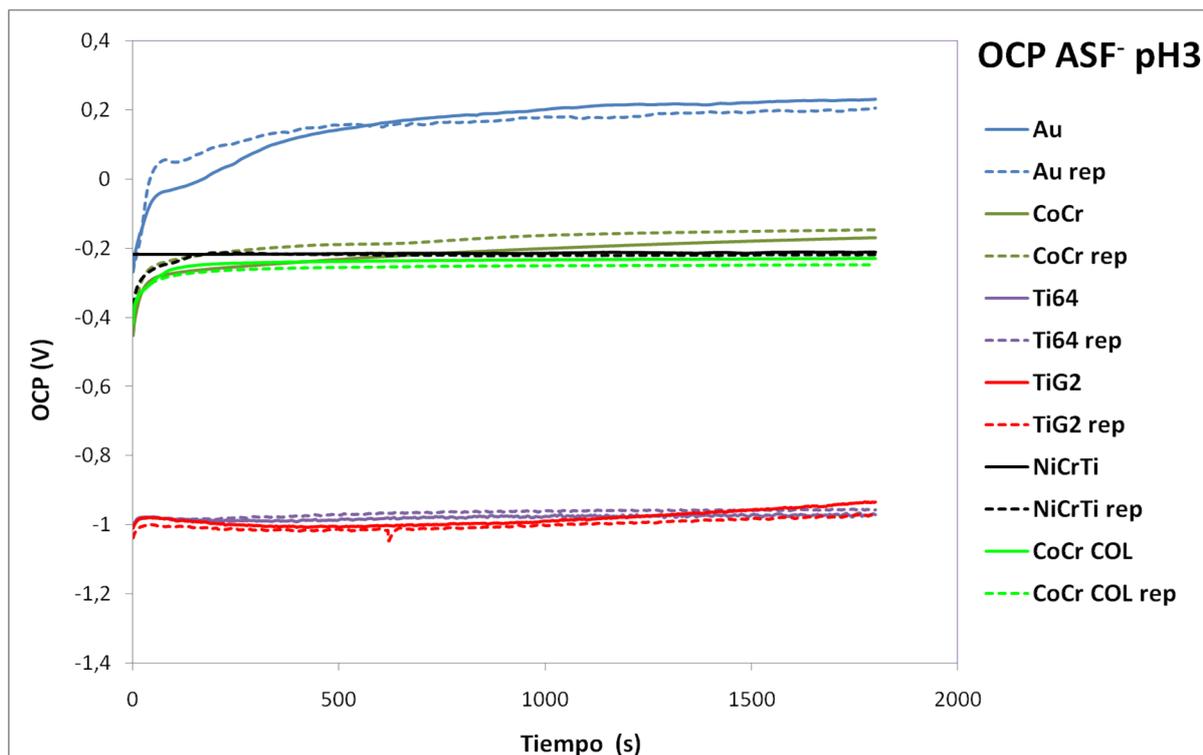


Figura 31b. Evolución temporal del OCP en ASF⁻ pH3 de cada uno de los materiales (línea sólida). La repetición del ensayo (rep) para cada material se representa con línea discontinua.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;

TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

OCP (mV)	AS		AS F ⁻ pH3	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
Au	121,00	7,07	219,50	17,68
CoCr	-229,50	9,19	-157,50	16,26
CoCr COL	-611,00	16,97	-237,50	13,44
Ti6Al4V	-281,00	31,11	-963,50	9,19
TiG2	-309,00	11,31	-954,00	26,87
NiCrTi	-203,00	39,60	-215,00	5,66

Tabla 6: Valores medios y desviaciones estándar del OCP de los materiales estudiados en AS y ASF⁻pH3.

IV.2- CURVAS POTENCIODINÁMICAS

Una vez determinado el OCP se midieron las curvas potenciodinámicas de los materiales estudiados en AS y ASF⁻pH3 (fig.32a y 32b respectivamente). Los parámetros electroquímicos de potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), densidad de corriente de pasivación (i_p) y potencial de rotura o “*Breakdown*” (E_b), extraídos de cada una de las curvas y su correspondiente repetición, quedan recogidos en las tablas 7a y 7b.

En las curvas obtenidas se distinguen cuatro dominios de potencial. 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, ya que los ensayos se llevan a cabo en presencia de oxígeno. En segundo lugar se distingue la transición catódica-anódica al potencial de corrosión (E_{corr}), en el cual la densidad de corriente pasa de signo negativo a positivo. En tercer lugar se encuentra el dominio pasivo, caracterizado por la formación de la capa de óxidos en la superficie de la aleación (capa pasiva), y como consecuencia la densidad de corriente se mantiene constante en un amplio rango de potenciales (i_p). Finalmente, se observa un aumento de la densidad de corriente al potencial de *Breakdown* (E_b) o rotura, que se corresponde con 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.

En AS, de acuerdo con estas curvas (fig.32a), todos los materiales mostraron pasividad espontánea, ya que sus valores de OCP se situaron dentro de sus correspondientes dominios de pasividad, es decir, entre los valores de E_{corr} y E_b (tabla 7a).

La aleación de oro (Au), con el potencial más elevado de corrosión ($E_{\text{corr}} = 63,00 \pm 15,56\text{mV}$), fue la aleación que mostró el comportamiento más noble, sufriendo disolución transpasiva a un valor de potencial muy elevado ($E_b = 1195,00 \pm 7,07\text{mV}$).

El comportamiento electroquímico de las aleaciones de CoCr y CoCr COL fue muy similar en AS, mostrando ambas un amplio dominio de pasividad.

La aleación de NiCrTi, presentó un E_{corr} más positivo que el de las aleaciones CoCr y CoCr COL. Sin embargo, su rango de pasividad (de $-295,50 \pm 21,92\text{mV}$ a $158,50 \pm 10,61\text{mV}$) es más estrecho, sufriendo disolución transpasiva a partir de $158,50\text{mV}$, valor de potencial muy bajo si lo comparamos con el resto de aleaciones estudiadas, y presentó además la mayor i_p de todos los materiales estudiados ($12,10 \pm 1,45\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Por ser el material con menor resistencia a la disolución pasiva, fue considerado inicialmente la peor alternativa a las aleaciones nobles de oro, y por ello se descartó en los sucesivos ensayos.

El TiG2 así como la aleación Ti6Al4V presentaron un comportamiento similar entre ellos. Ambos se pasivaron espontáneamente, permaneciendo pasivos en todo el rango de potenciales analizados en saliva artificial (hasta $1,5\text{ V}$), por lo que en sus respectivas curvas no se distingue la zona de transpasividad al máximo potencial anódico aplicado (fig.32a).

La figura 32b muestra las curvas potenciodinámicas de los biomateriales en ASF pH3, donde se observa que los fluoruros desplazan hacia valores más positivos el E_{corr} del oro, sin embargo, disminuye el E_b y por tanto su rango de pasividad. Los valores obtenidos para todos los materiales en medio ácido con fluoruros se muestran en la tabla 7b.

Las aleaciones de CoCr y CoCr COL ven aumentados sus E_{corr} en presencia de fluoruros, situándose en valores muy similares entre ellos ($-215 \pm 16,97\text{mV}$ y $-246 \pm 21,21\text{mV}$ respectivamente). Sin embargo, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) fue mucho más elevada para el CoCr COL ($10,28 \pm 1,25\mu\text{A}/\text{cm}^2$) que para el CoCr ($2,56 \pm 0,42\mu\text{A}/\text{cm}^2$), así como también su densidad de corriente de pasivación (i_p) (fig.32b).

La aleación NiCrTi experimentó un aumento en la densidad de corriente en presencia de fluoruros, eliminando su pasividad y sufriendo un aumento constante de la intensidad con el potencial aplicado a partir del E_{corr} . Este material es también en presencia de fluoruros el de mayor susceptibilidad a sufrir disolución activa, quedando por tanto descartado en los sucesivos ensayos.

Los fluoruros a pH 3 desplazan a valores muy negativos los E_{corr} del TiG2 ($-925 \pm 35,36\text{mV}$) y Ti6Al4V ($-947 \pm 7,07\text{mV}$) como consecuencia de la formación de complejos solubles, generando un aumento muy significativo de la densidad de corriente en todo el rango de potenciales estudiado.

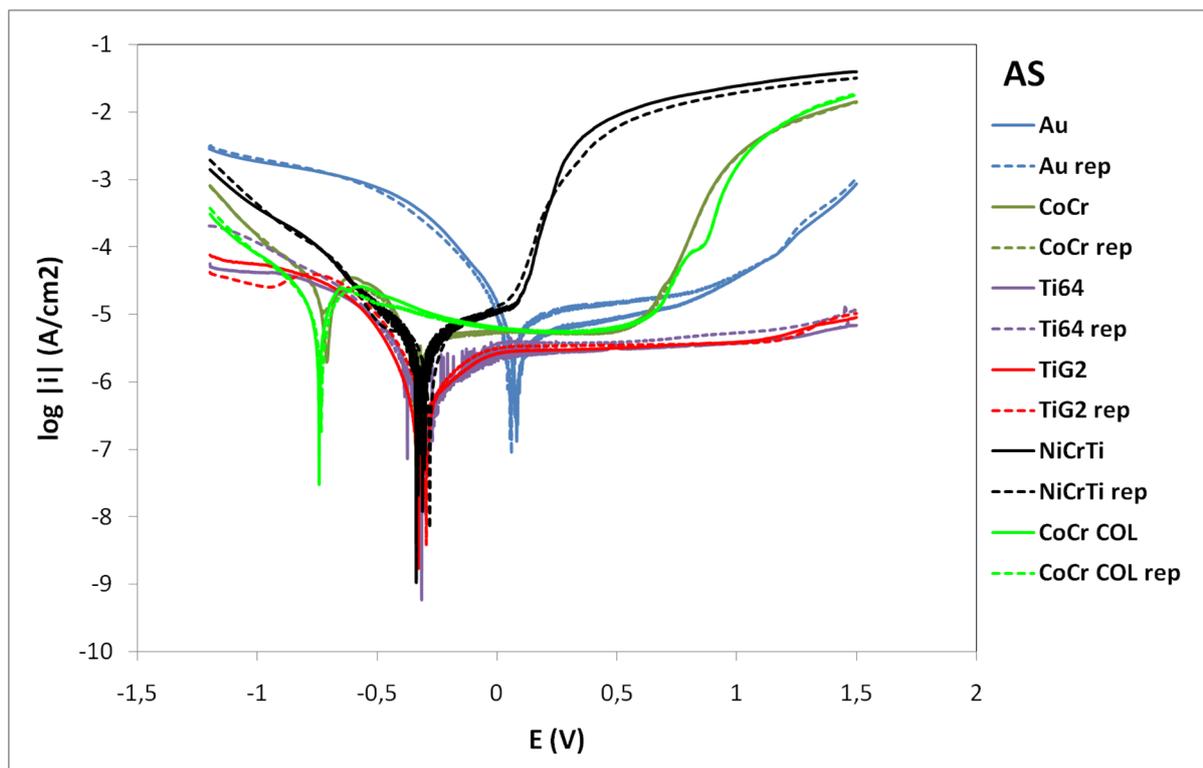


Figura 32a. Curvas potenciodinámicas en Saliva Artificial (AS) para cada uno de los materiales (línea sólida). La repetición del ensayo (rep) para cada material se representa con línea discontinua.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;

TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

AS	E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
Au	63,00	15,56	1,67	0,15	12,24	4,62	1195,00	7,07
CoCr	-342,00	1,41	1,31	0,14	5,32	0,01	790,00	0,00
CoCr COL	-738,00	7,07	5,14	0,49	6,39	0,04	853,00	5,66
Ti6Al4V	-305,00	4,24	0,06	0,07	3,34	0,55		
TiG2	-311,50	23,33	0,22	0,07	3,33	0,25		
NiCrTi	-295,50	21,92	1,18	0,00	12,10	1,45	158,50	10,61

Tabla 7a: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de cada material en Saliva Artificial.

E_{corr} : potencial de corrosión, i_{corr} : densidad de corriente de corrosión, i_p : densidad de corriente de pasivación y E_b : potencial de rotura o “Breakdown”.

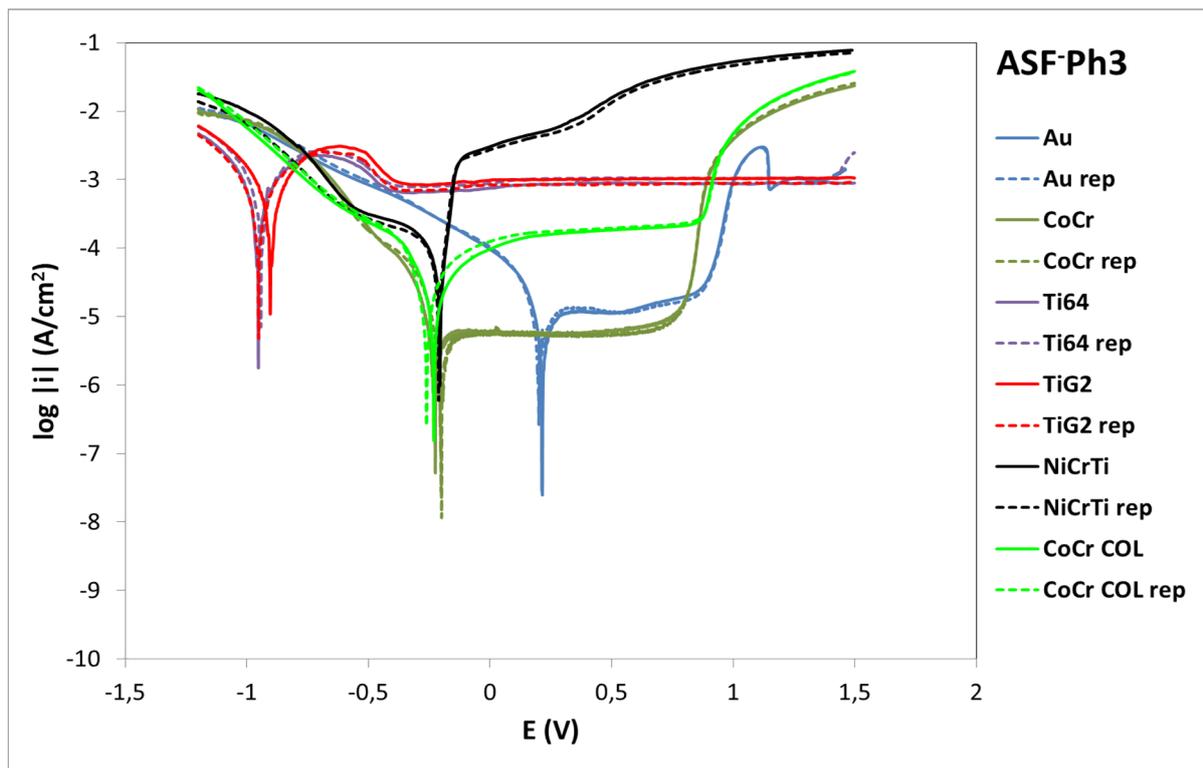


Figura 32b. Curvas potenciodinámicas en Saliva Artificial con fluoruros a pH 3 (ASF pH3) para cada uno de los materiales (línea sólida). La repetición del ensayo (rep) para cada material se representa con línea discontinua.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;
TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

ASF pH3	E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
Au	201,00	0,00	4,07	0,74	12,00	0,14	940,00	0,00
CoCr	-215,00	16,97	2,56	0,42	5,50	0,14	849,00	1,41
CoCr COL	-246,00	21,21	10,28	1,25	189,78	8,87	890,00	7,07
Ti6Al4V	-947,00	7,07	293,50	67,18	975,23	114,79		
TiG2	-925,00	35,36	238,00	39,60	940,56	111,93		
NiCrTi	-207,50	3,54	43,73	6,46	2921,35	213,05	290,30	38,24

Tabla 7b: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de cada material en Saliva Artificial con fluoruros a pH 3.

E_{corr} : potencial de corrosión, i_{corr} : densidad de corriente de corrosión, i_p : densidad de corriente de pasivación y E_b : potencial de rotura o "Breakdown".

Para poder determinar si la influencia del medio sobre el comportamiento electroquímico de estos materiales es debida al pH ácido del medio o a la presencia de fluoruros, se realizaron curvas potenciodinámicas en una disolución de AS sin F^- reduciendo su pH a 3 mediante ácido láctico (ASpH3) (fig.32c), en otra disolución de AS con fluoruros a pH neutro (ASF^-) (fig.32d) y en otra disolución de AS con fluoruros a pH 5 (ASF^- pH5) (fig.32e). Los valores E_{corr} , i_{corr} , i_p y E_b obtenidos a partir de estas curvas quedan recogidos en las tablas 7c, 7d y 7e respectivamente. Los materiales utilizados en estos ensayos fueron el TiG2 y las aleaciones que acorde a lo obtenido en los ensayos anteriores se muestran como mejor alternativa a la aleación de alto contenido en oro: CoCr, CoCr COL y Ti6Al4V.

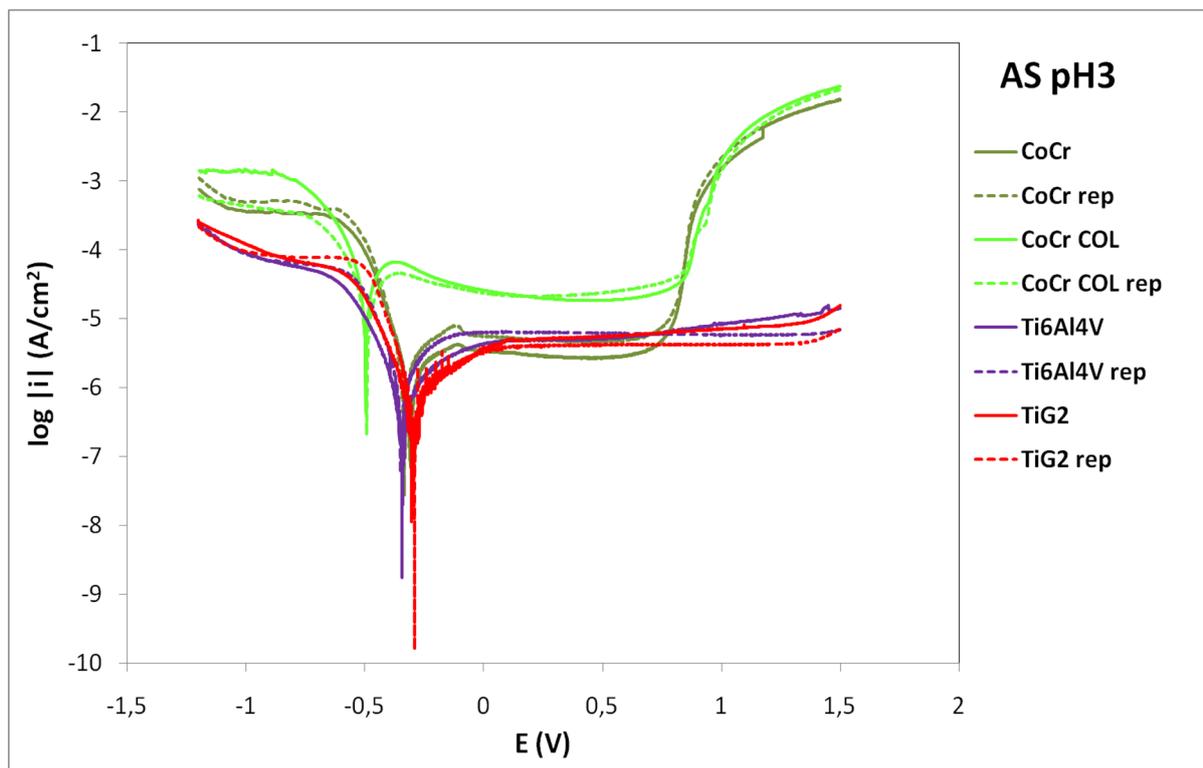


Figura 32c. Curvas potenciodinámicas en Saliva Artificial a pH 3 (**ASpH3**) para cada uno de los materiales (línea sólida). La repetición del ensayo (rep) para cada material se representa con línea discontinua.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;

TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

AS pH3	OCP (mV)		E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
CoCr	-297,50	27,58	-322,00	18,38	1,08	0,25	3,87	1,33	854,00	1,41
CoCr COL	-437,00	9,90	-494,00	2,83	16,85	6,58	20,65	1,06	879,00	4,24
Ti6Al4V	-297,00	42,43	-343,50	0,71	0,41	0,28	5,70	0,83		
TiG2	-245,00	19,80	-297,50	7,78	0,16	0,01	4,79	0,96		

Tabla 7c: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de cada material en Saliva Artificial a pH 3.

E_{corr} : potencial de corrosión, i_{corr} : densidad de corriente de corrosión, i_p : densidad de corriente de pasivación y E_b : potencial de rotura o "Breakdown".

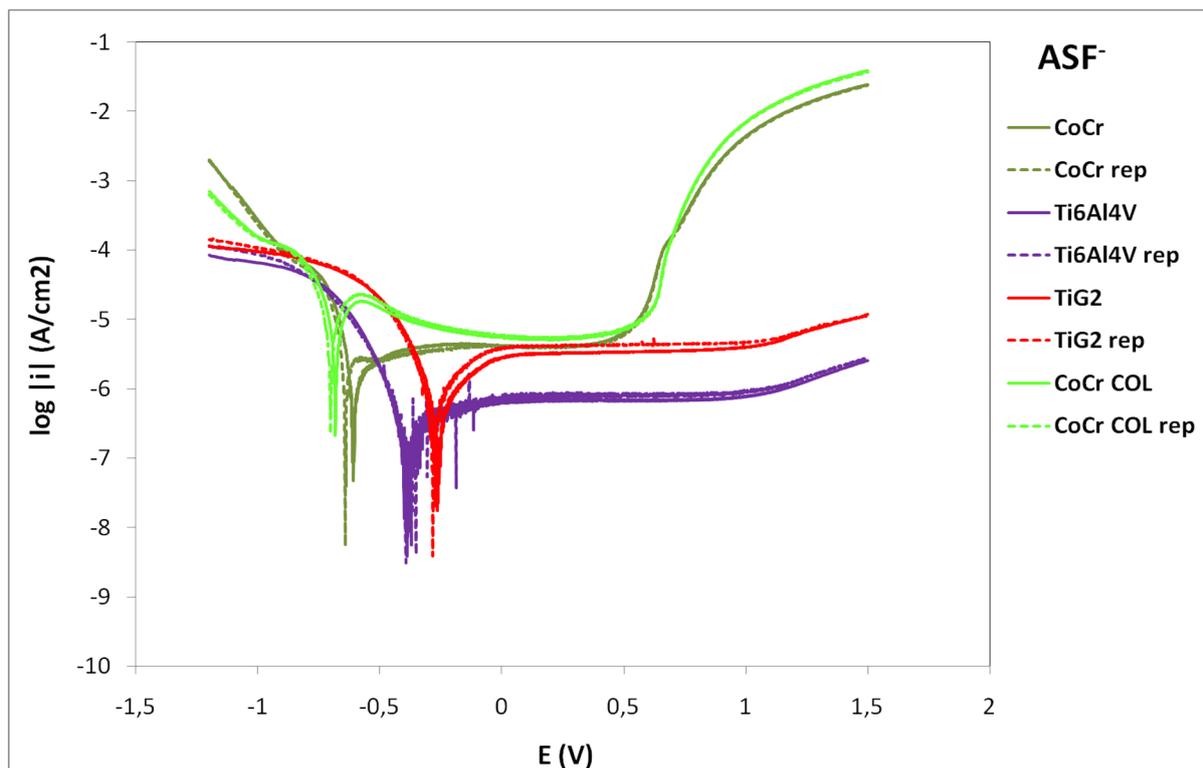


Figura 32d. Curvas potenciodinámicas en Saliva Artificial con fluoruros a pH neutro (ASF^-) para cada uno de los materiales (línea sólida). La repetición del ensayo (rep) para cada material se representa con línea discontinua.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;
TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

ASF ⁻	OCP (mV)		E _{corr} (mV)		i _{corr} (μA/cm ²)		i _p (μA/cm ²)		E _b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
CoCr	-419,50	30,41	-624,00	24,04	1,27	0,39	4,06	0,09	662,50	0,71
CoCr COL	-595,00	33,94	-691,00	14,14	6,65	0,22	5,79	0,23	680,50	0,71
Ti6Al4V	-313,00	21,21	-389,50	6,36	0,06	0,02	0,76	0,08		
TiG2	-277,00	14,14	-271,50	14,85	0,20	0,04	3,81	0,64		

Tabla 7d: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de cada material en Saliva Artificial con fluoruros.

E_{corr}: potencial de corrosión, i_{corr}: densidad de corriente de corrosión, i_p: densidad de corriente de pasivación y E_b: potencial de rotura o "Breakdown".

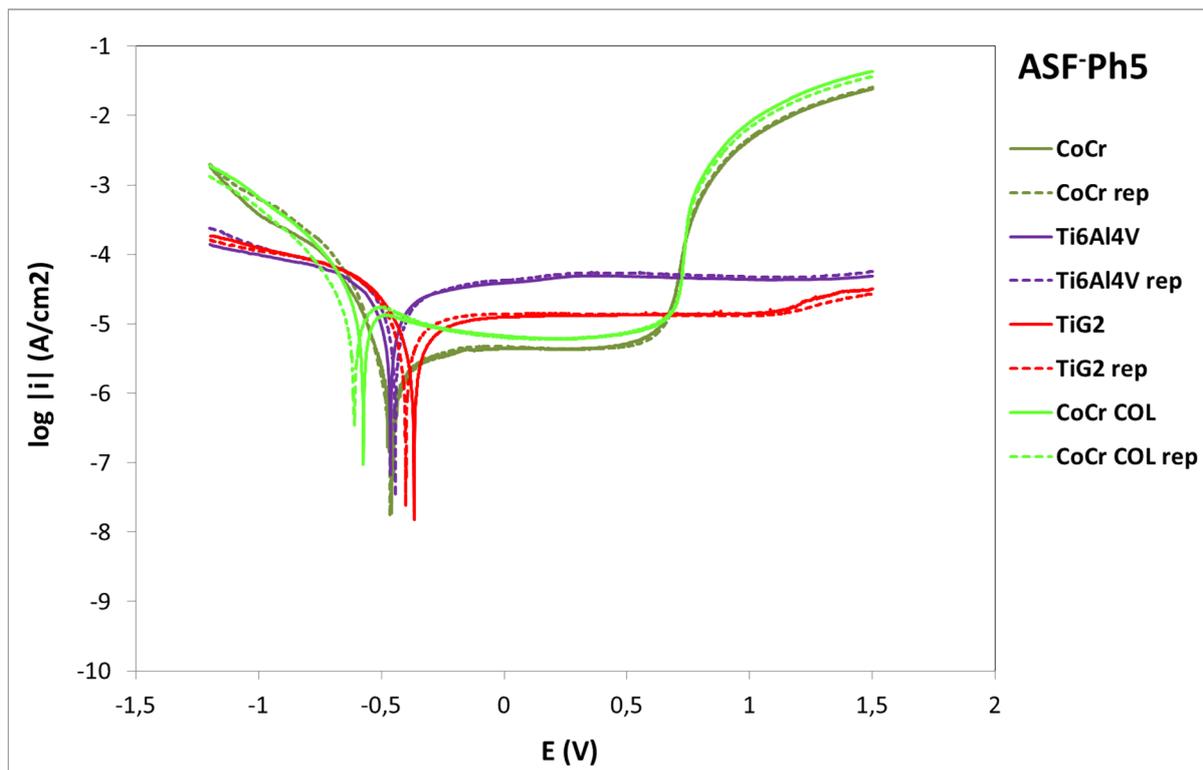


Figura 32e. Curvas potenciodinámicas en Saliva Artificial con fluoruros a pH 5 (ASF pH5) para cada uno de los materiales (línea sólida). La repetición del ensayo (rep) para cada material se representa con línea discontinua.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;
TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

ASF pH5	OCP (mV)		E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
CoCr	-280,00	29,70	-461,50	4,95	0,59	0,01	4,58	0,17	728,00	1,41
CoCr COL	-567,50	14,85	-592,00	26,87	5,88	0,60	6,47	0,17	734,00	0,00
Ti6Al4V	-520,50	0,71	-453,00	14,14	4,74	0,33	50,80	3,68		
TiG2	-428,50	31,82	-383,50	24,75	2,20	0,28	13,50	0,00		

Tabla 7e: Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas de cada material en Saliva Artificial con fluoruros a pH 5.

E_{corr} : potencial de corrosión, i_{corr} : densidad de corriente de corrosión, i_p : densidad de corriente de pasivación y E_b : potencial de rotura o "Breakdown".

De estas curvas se puede concluir que el comportamiento del CoCr COL es sensible tanto a los cambios de pH como a la presencia de fluoruros, siendo el pH la variable más importante, mientras que el CoCr no modifica significativamente su comportamiento en ninguno de los medios.

Por lo que respecta al TiG2 y a la aleación Ti6Al4V, ambas disminuyen su resistencia a la corrosión en presencia de fluoruros. Mientras que el pH no es una variable que modifique significativamente su comportamiento electroquímico.

La densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenida para cada material y en cada uno de los medios considerados (tablas 7a a 7e), permitió conocer la velocidad de disolución activa del metal, es decir, cuando el metal no forma su capa pasiva, a través de la relación directa entre ellas:

$$\frac{Vc}{S} = \frac{Eq}{96500} \cdot i_{\text{corr}} \quad \text{ecuación 6}$$

donde: **Vc**: es la velocidad de corrosión

S: el área de electrodo expuesta al medio (cm^2)

Eq: los equivalentes mol de cada material

i_{corr} : la densidad de corriente de corrosión del material (A/cm^2)

En base a esta relación se realizó un cálculo indirecto de cuántos miligramos (mg) por cm^2 de cada aleación se disolverían en un año de funcionamiento en la cavidad oral. Para calcular los equivalentes de cada aleación se utilizaron los siguientes datos (peso atómico dividido por el estado de oxidación del elemento):

Au: $196,97 / 3 = 65,57$ (g/equivalente)

Co: $58,933 / 2 = 29,47$ (g/equivalente)

Ti: $47,867 / 4 = 11,97$ (g/equivalente)

Ni: $58,693 / 2 = 29,35$ (g/equivalente)

Los cálculos de V_{corr} activa realizados para todos los medios considerados: AS, $\text{ASF}^- \text{pH}3$, $\text{ASpH}3$, ASF^- , y $\text{ASF}^- \text{pH}5$, quedan recogidos en la tabla 8, y se reflejan gráficamente en la figura 33. Dado que los valores en $\text{ASF}^- \text{pH}3$ son muy elevados, se ha representado la misma figura sin este medio para poder valorar las diferencias entre materiales en el resto de electrolitos (fig.33b).

Todas las aleaciones analizadas presentaron una mayor velocidad de disolución en $\text{ASF}^- \text{pH}3$, destacando el marcado aumento en la velocidad de corrosión activa del TiG2 ($930,7 \pm 154,9 \text{mg/cm}^2 \cdot \text{año}$), Ti6Al4V ($1.147,8 \pm 262,7 \text{mg/cm}^2 \cdot \text{año}$), y NiCrTi ($419,4 \pm 62 \text{mg/cm}^2 \cdot \text{año}$), ya que sus densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) fueron hasta 3 órdenes de magnitud mayores en este medio.

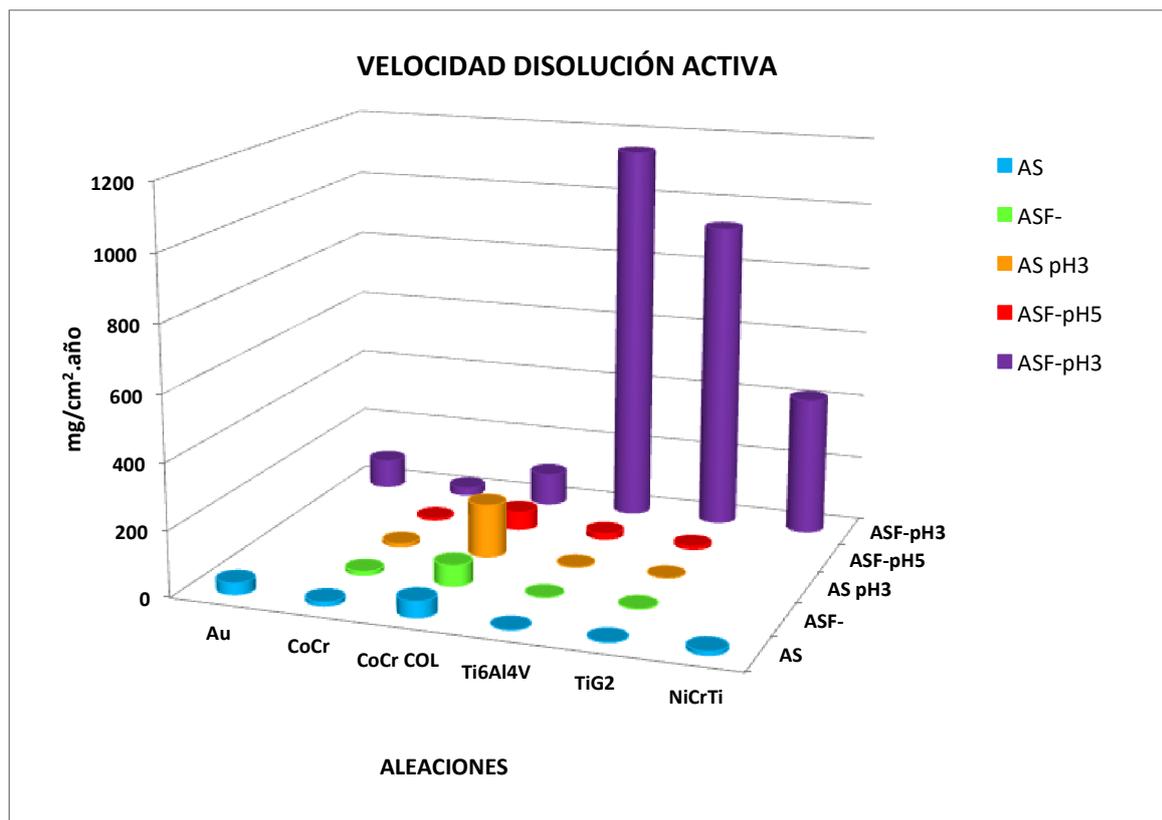


Figura 33. Representación gráfica de la velocidad de disolución activa de las aleaciones en los 5 medios analizados.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;

TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

Vcorr ACTIVA	AS		AS F' pH3		AS pH3		AS F'		AS F' pH5	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
Au	35,7	3,2	87,2	15,9						
CoCr	12,6	1,4	24,7	4,1	10,4	2,4	12,2	3,7	5,7	0,1
CoCr COL	49,5	4,8	98,9	12,1	162,3	63,3	64,0	2,1	56,6	5,8
Ti6Al4V	0,2	0,3	1.147,8	262,7	1,6	1,1	0,2	0,1	18,5	1,3
TiG2	0,9	0,3	930,7	154,9	0,6	0,1	0,8	0,1	8,6	1,1
NiCrTi	11,3	0,0	419,4	62,0						

Tabla 8. DISOLUCIÓN ACTIVA: miligramos de aleación que se disuelven en cada uno de los medios por cm^2 y año.

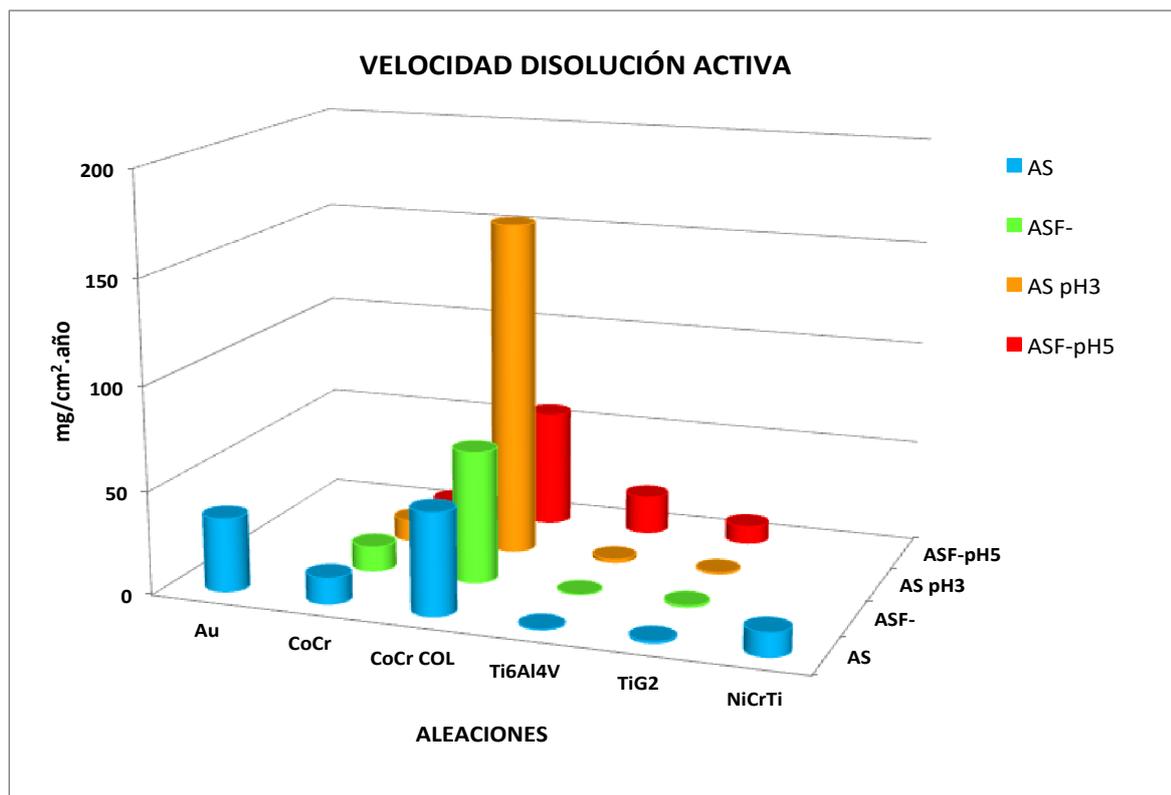


Figura 33b. Zoom de los valores de velocidad de disolución activa de las aleaciones en los medios AS, ASF⁻, ASpH3, y ASF⁻pH5 para poder apreciar las diferencias entre aleaciones y medios con más detalle.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;
TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

Igualmente se determinó la velocidad de disolución pasiva de los materiales en estudio a partir de la densidad de corriente de pasivación (i_p), aplicando la misma relación de Faraday (ecuación 6). Los resultados se recogen en la tabla 9 y quedan representados en la figura 34. Dado que los valores obtenidos en ASF⁻pH3 son muy elevados, se han eliminado en la figura 34b para obtener un

detalle ampliado de las velocidades de corrosión en AS, ASF⁻, ASpH3, y ASF⁻ pH5.

En el cálculo de la velocidad de disolución pasiva en ASF⁻pH3 destaca el marcado aumento que sufre el NiCrTi. Las aleaciones CoCr COL, Ti6Al4V y TiG2 también experimentaron un aumento de la disolución pasiva en el medio ácido con fluoruros, aunque sin alcanzar los niveles de incremento del NiCrTi. La aleación de CoCr forjado no sufre variación en su velocidad de corrosión pasiva en función del medio.

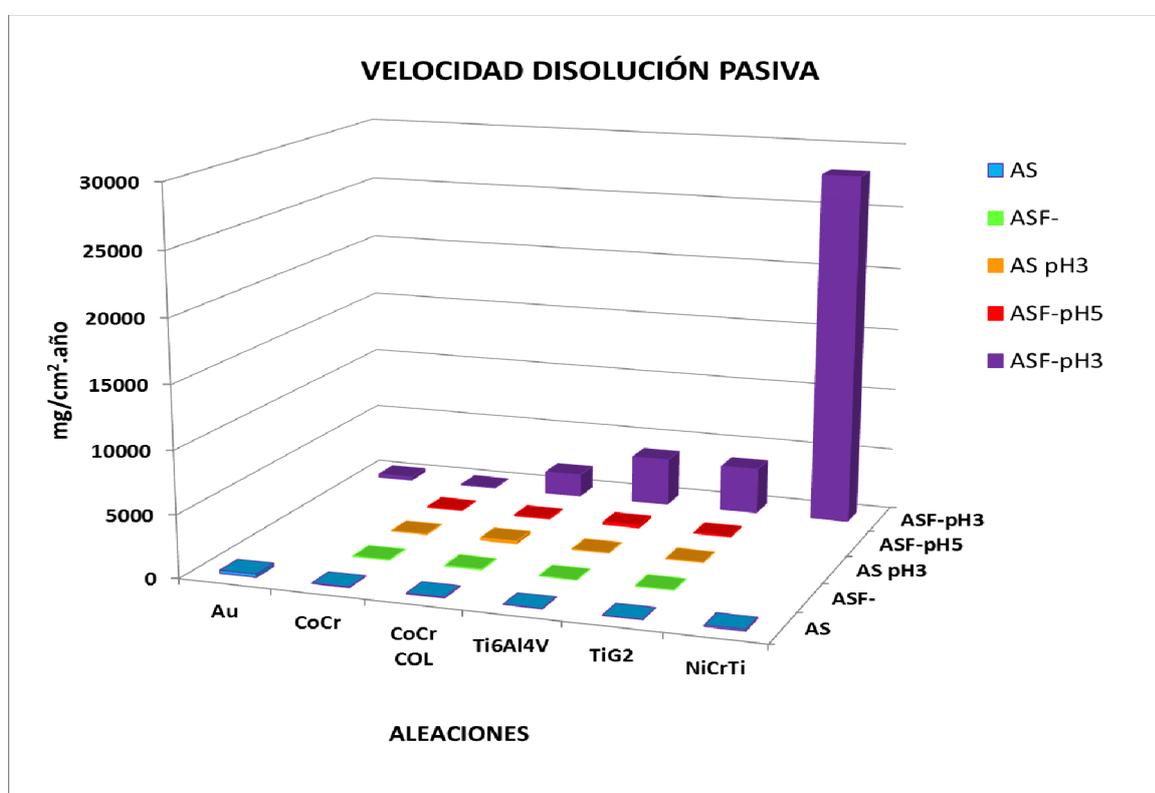


Figura 34. Representación gráfica de la velocidad de disolución pasiva de las aleaciones en los 5 medios analizados.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;
TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

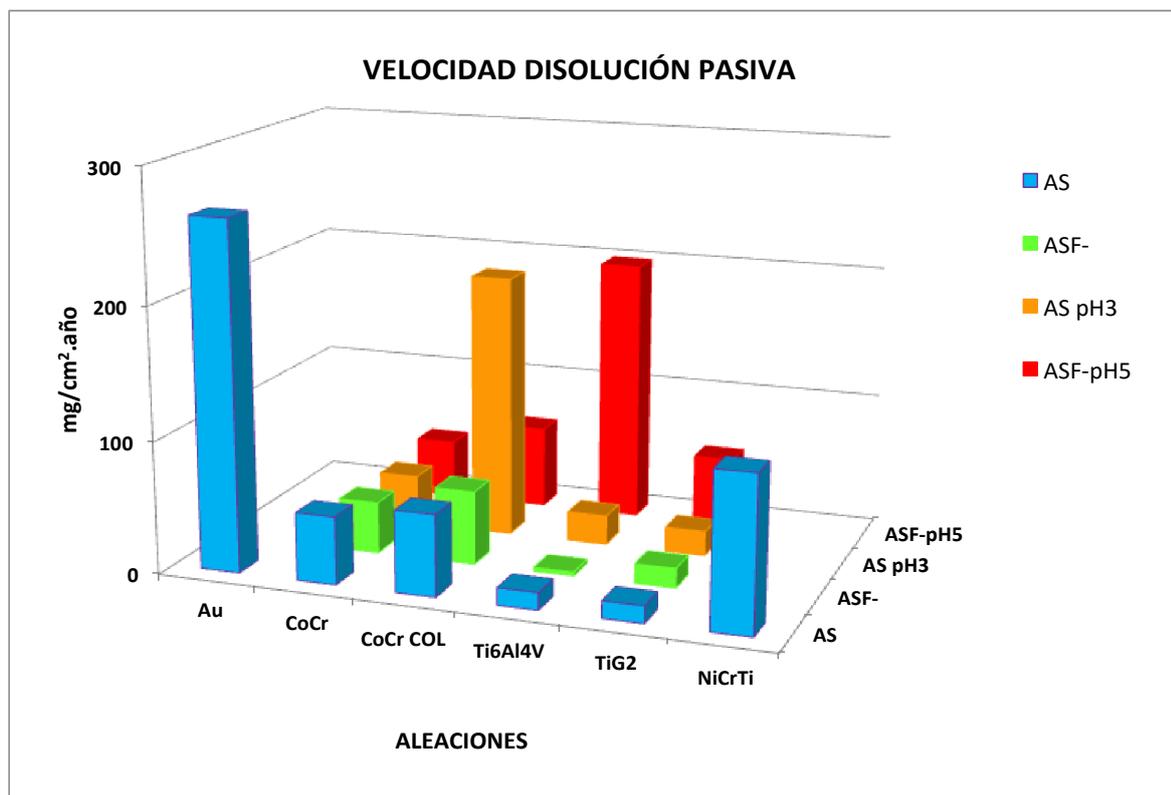


Figura 34b. Zoom de los valores de velocidad de disolución pasiva de las aleaciones en los medios AS, ASF⁻, ASpH3, y ASF⁻pH5 para poder apreciar las diferencias entre aleaciones y medios con más detalle.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;

TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

Vcorr PASIVA	AS		AS F pH3		AS pH3		AS F ⁻		AS F ⁻ pH5	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
Au	262,5	99,1	257,5	3,0						
CoCr	51,2	0,1	53,0	1,4	37,3	12,8	39,0	0,9	44,1	1,6
CoCr COL	61,5	0,4	1.827,4	85,5	198,8	10,2	55,7	2,2	62,3	1,6
Ti6Al4V	13,1	2,2	3.813,8	448,9	22,3	3,3	3,0	0,3	198,7	14,4
TiG2	13,0	1,0	3.678,2	437,7	18,7	3,8	14,9	2,5	52,8	0,0
NiCrTi	116,0	13,9	28.016,8	2.043,2						

Tabla 9. DISOLUCIÓN PASIVA: miligramos de aleación que se disuelven en cada uno de los medios por cm² y año.

IV.3- ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS. CINÉTICA DE PASIVACIÓN

A razón de las diferencias obtenidas en el dominio pasivo entre ambas aleaciones de CoCr (forjado y colado) cuando el medio presenta fluoruros y pH 3, se realizaron ensayos potencioestáticos aplicando un potencial de 0,1V (potencial comprendido dentro del rango de pasividad de ambas aleaciones). Las figuras 35 y 36 muestran la evolución temporal de la densidad de corriente a dicho potencial para las aleaciones CoCr y CoCr COL, en AS y ASF⁻pH3 en presencia y ausencia de oxígeno disuelto en el medio respectivamente. En ellas se observa la influencia del medio (AS y ASF⁻ pH3) en la evolución de la densidad de corriente con el tiempo en la región pasiva. Al inicio del ensayo, se produce un pronunciado pico de intensidad anódico como consecuencia de la polarización del electrodo de trabajo. Tras los segundos iniciales, se produce una recuperación exponencial de la corriente hasta alcanzar valores estables entorno a niveles muy bajos de intensidad, fruto de la polarización o de la formación de la capa pasiva en la superficie del metal, que reduce el paso de corriente a medida que va aumentando su espesor. Una vez pasivada la aleación, el valor de densidad de corriente (i_{pp}) permanece constante y estable en valores muy bajos debido a que la capa de óxido establecida impide la circulación electrónica.

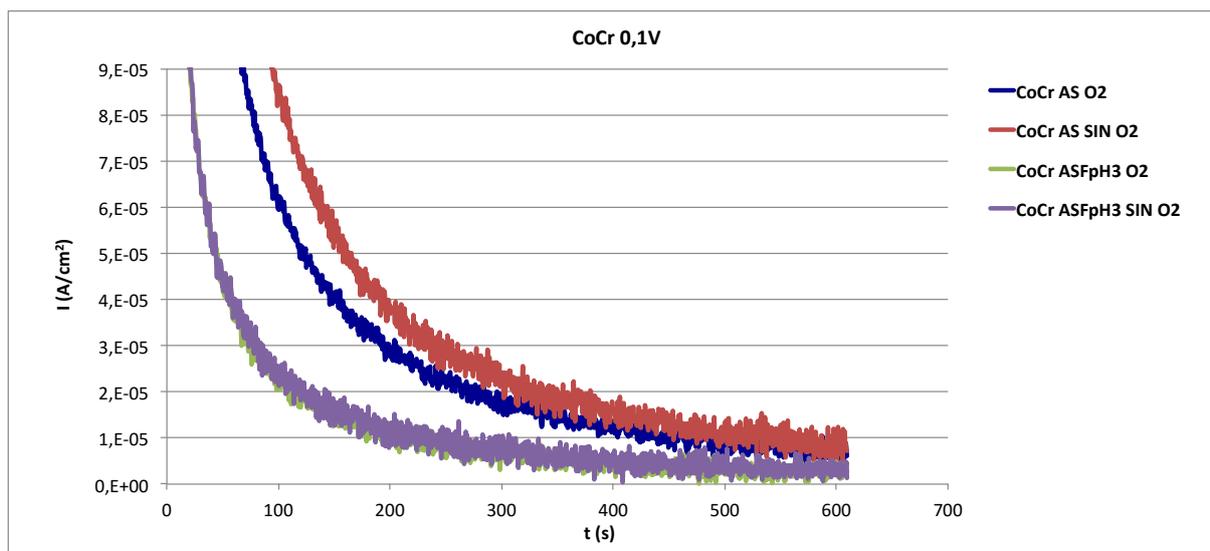


Figura 35. Cinética de pasivación de la aleación CoCr a 0,1V en los medios AS y ASF⁻ pH3 con y sin presencia de oxígeno.

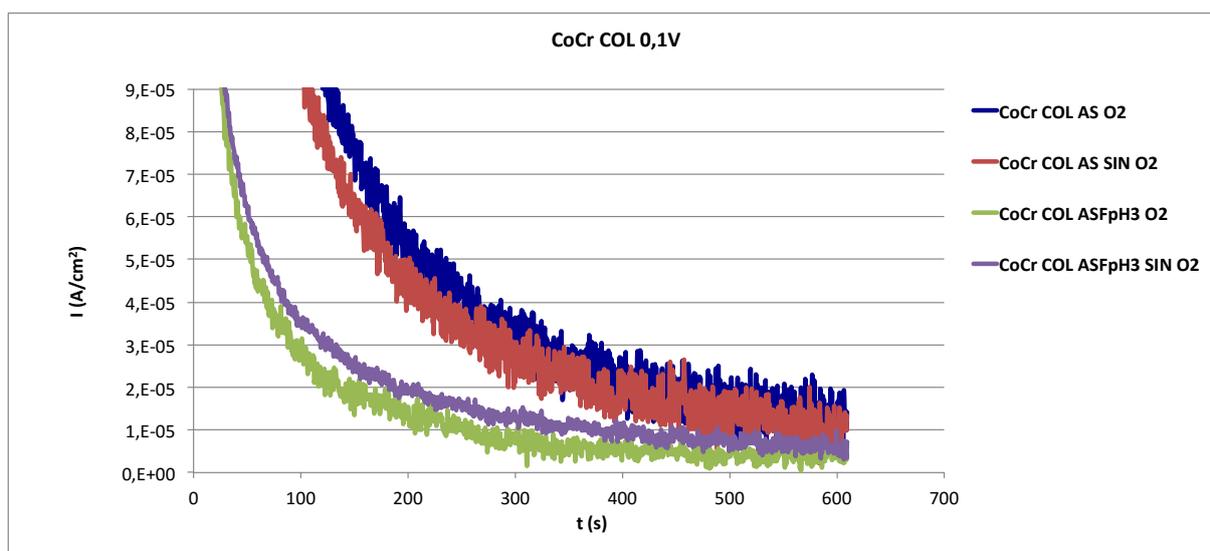


Figura 36. Cinética de pasivación de la aleación CoCr COL a 0,1V en los medios AS y ASF⁻ pH3 con y sin presencia de oxígeno.

El área bajo la curva representa la carga necesaria para la pasivación y depende del potencial aplicado. La densidad de carga de pasivación Q_p (mC/cm²) se obtiene de integrar la densidad de corriente con el tiempo, y corresponde a la cantidad de metal que es oxidado a un potencial determinado durante el tiempo de pasivación de la superficie. Los valores de i_{pp} y de Q_p registrados para CoCr

y CoCr COL en ambos medios con y sin presencia de O₂ quedan recogidos en las tablas 10a y 10b:

i_{pp} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	AS				ASF pH3			
	O ₂		SIN O ₂		O ₂		SIN O ₂	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
CoCr	8,49	1,79	9,40	0,68	2,54	0,65	3,12	0,07
CoCr COL	14,18	1,06	13,09	2,64	2,24	1,05	7,02	1,99

Tabla 10a. Densidad de corriente de pasivación obtenida mediante ensayos potenciostáticos a 0,1V en AS y ASF pH3 con y sin presencia de oxígeno.

Q_p (mC/cm^2)	AS				ASF pH3			
	O ₂		SIN O ₂		O ₂		SIN O ₂	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
CoCr	19,21	3,44	23,53	1,03	6,91	0,87	6,57	0,38
CoCr COL	16,48	1,08	13,15	0,47	4,26	0,61	6,25	0,34

Tabla 10b. Densidad de carga de pasivación obtenida de la integración de la i_{pp} en AS y ASF pH3 con y sin presencia de oxígeno.

En los resultados obtenidos y mostrados en la tabla 10, no se observan diferencias entre los valores de carga y densidad de corriente de pasivación en el electrolito en ausencia y en presencia de O₂, lo que significa que la pasividad del CoCr se consigue por combinación del metal con el oxígeno del H₂O y por tanto, la presencia de O₂ disuelto en la disolución no modifica su cinética de pasivación.

IV.4- 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) resultantes de la combinación de la curva de polarización del TiG2 con la de cada una de las aleaciones consideradas para la confección de la prótesis: Ti6Al4V (fig.37a),

Au (fig.37b), CoCr (fig.37c), CoCr COL (fig.37d), NiCrTi (fig.37e), según la teoría del potencial mixto. Los respectivos valores de E_m e i_g quedan recogidos en la tabla 11.

En cada par, el metal con un E_{corr} más activo actuó de ánodo, viendo acelerada su velocidad de corrosión con respecto a su velocidad de corrosión individual, mientras que el metal de E_{corr} más noble actuó de cátodo, quedando protegido. Al combinar materiales con potenciales similares no se modifica apreciablemente la corrosión de los mismos. Se consideran necesarias diferencias de potencial ($E_c - E_a$) mínimas del orden de los 100-130mV para que el fenómeno galvánico sea importante (32):

$$E_c (\text{Ti6Al4V}) - E_a (\text{TiG2}): 6 \text{ mV}$$

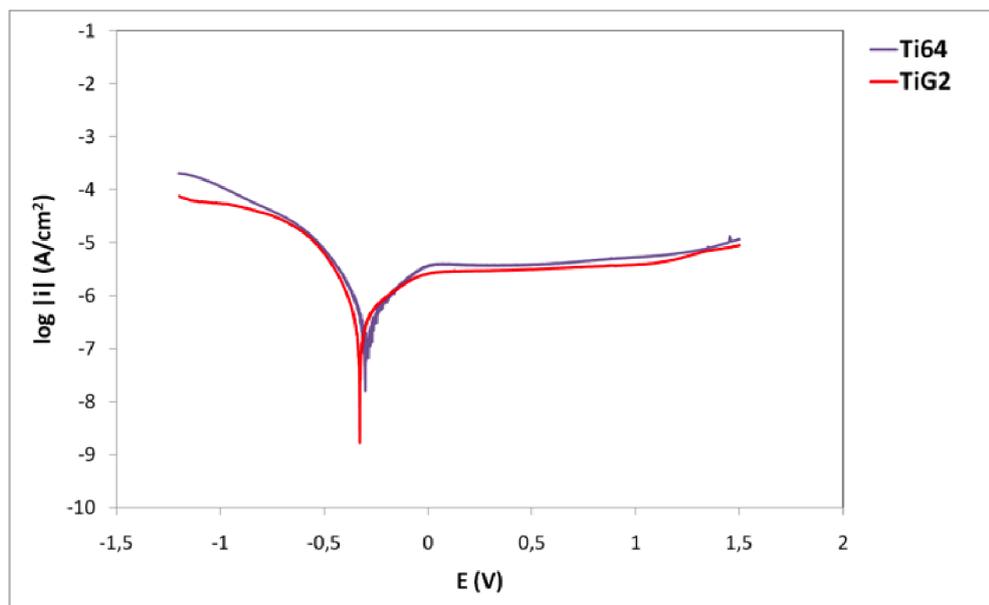
$$E_c (\text{Au}) - E_a (\text{TiG2}): 374 \text{ mV}$$

$$E_c (\text{TiG2}) - E_a (\text{CoCr}): 30 \text{ mV}$$

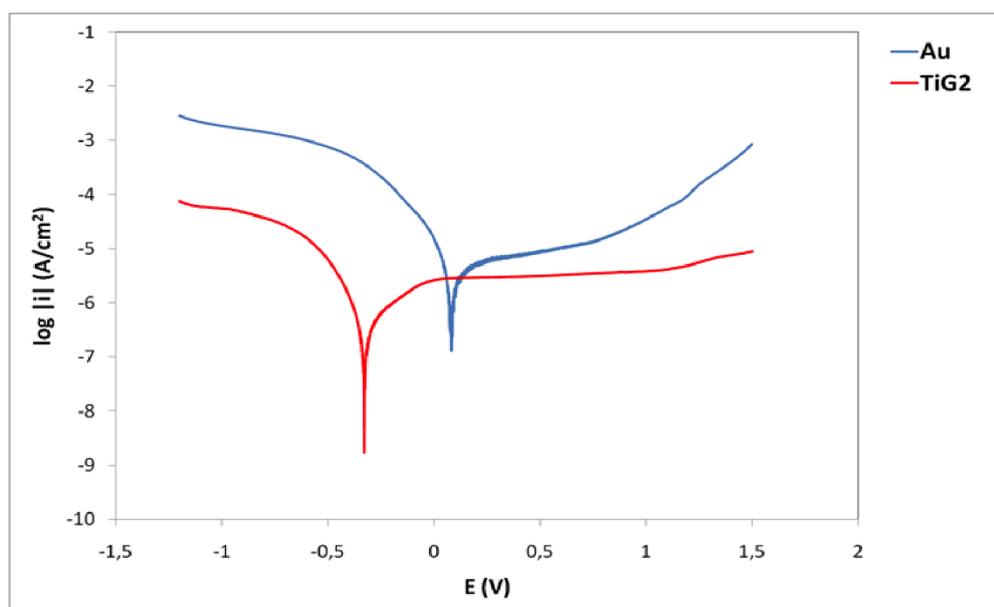
$$E_c (\text{TiG2}) - E_a (\text{CoCr COL}): 426 \text{ mV}$$

$$E_c (\text{NiCrTi}) - E_a (\text{TiG2}): 16 \text{ mV}$$

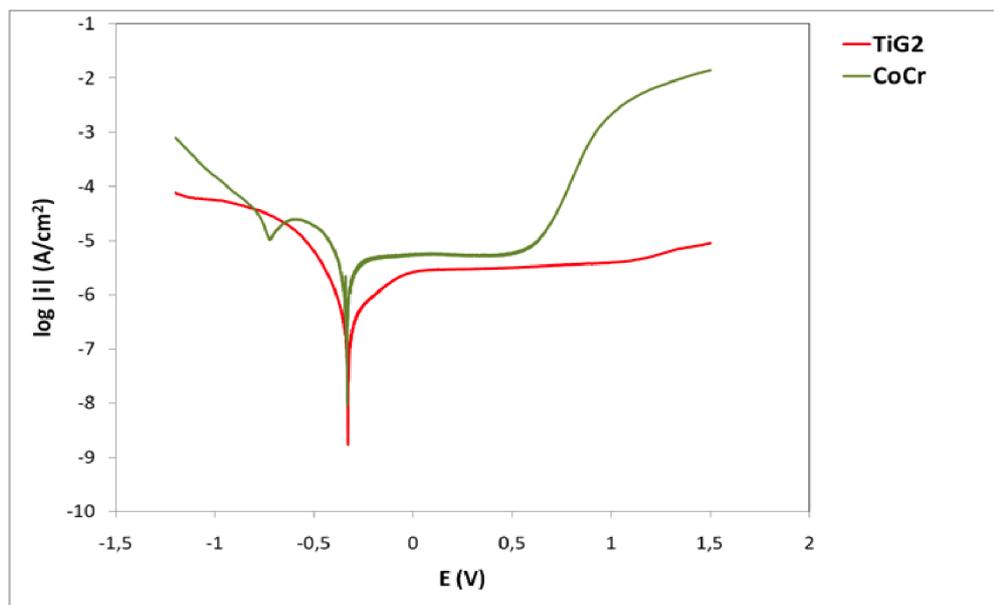
Según estos valores sólo se considerarían pares galvánicos las combinaciones: TiG2 / Au, donde el ánodo sería el TiG2, y CoCr COL / TiG2, donde el CoCr COL actúa de ánodo.



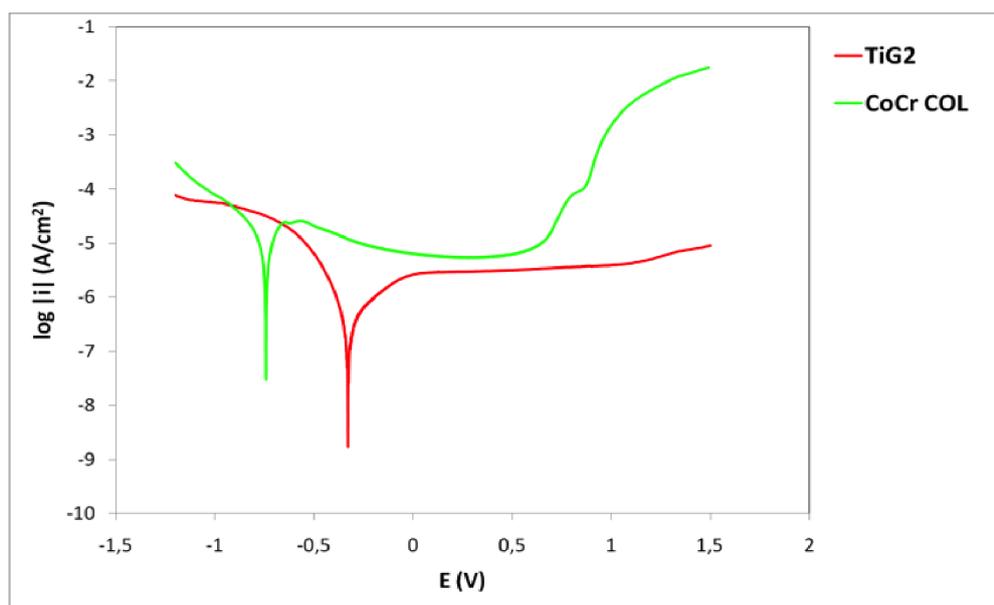
37 a) TiG2 / Ti6Al4V



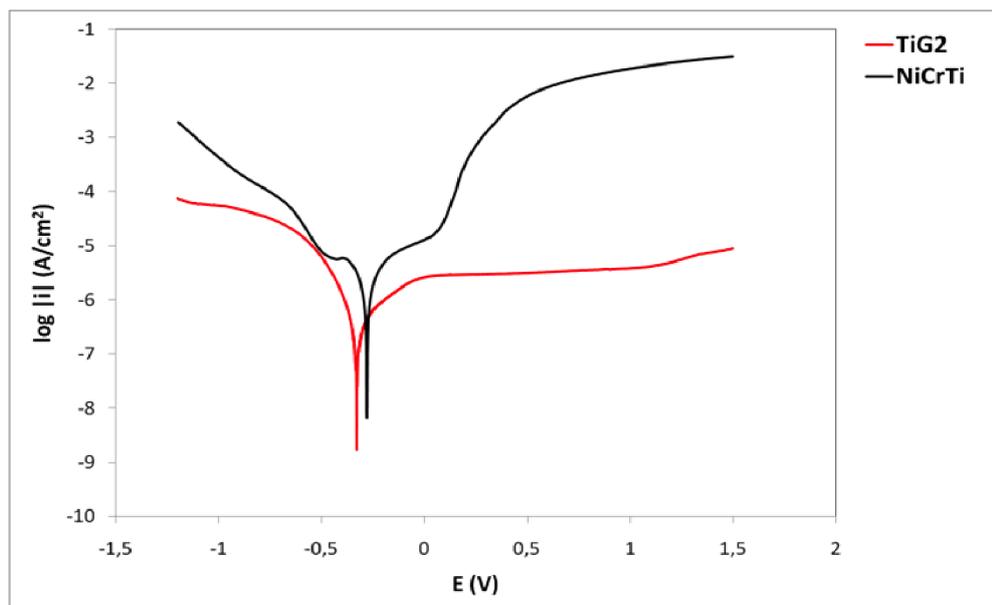
37 b) TiG2 / Au



37 c) CoCr / TiG2



37 d) CoCr COL / TiG2



37 e) TiG2 / NiCrTi

Figura 37(a-e). Combinación de las curvas potenciodinámicas del TiG2 con la de todos los materiales estudiados en saliva artificial (AS). Se observa par galvánico en las combinaciones TiG2 / Au y CoCr COL / TiG2.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;
TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

AS	CoCr COL		CoCr		NiCrTi		Ti6Al4V		Au	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
$E_m(mV)$	-628,5	29,8	-332,8	3,9	-312,0	31,2	-308,8	1,9	47,5	10,5
$i_g(\mu A/cm^2)$	21,9	1,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,2	0,0	3,1	0,3

Tabla 11. Potencial mixto (E_m) y Densidad de corriente galvánica (i_g) de las combinaciones del TiG2 con Ti6Al4V, Au, CoCr, CoCr COL y NiCrTi en saliva artificial (AS).

Estas mismas combinaciones se realizaron con las curvas obtenidas en el medio $\text{ASF}^- \text{pH}3$, en el que el TiG2 y Ti6Al4V presentaron una marcada reducción en su resistencia a la corrosión. En consecuencia, el TiG2 actuó de ánodo en todos los pares formados excepto en el caso de la combinación con Ti6Al4V, donde lo hizo de cátodo, aunque por la diferencia de potencial establecido entre ambos no podemos considerar que se produzca aceleración de la corrosión por efecto galvánico en dicha combinación (fig. 38a-38e, tabla 12):

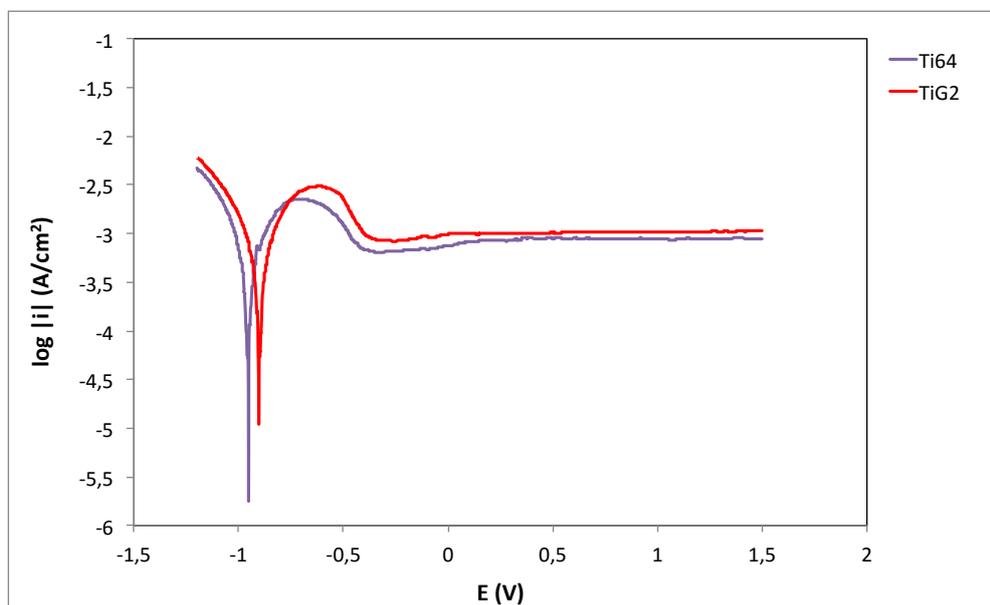
$$E_c (\text{TiG2}) - E_a (\text{Ti6Al4V}): 22\text{mV}$$

$$E_c (\text{Au}) - E_a (\text{TiG2}): 1.126\text{mV}$$

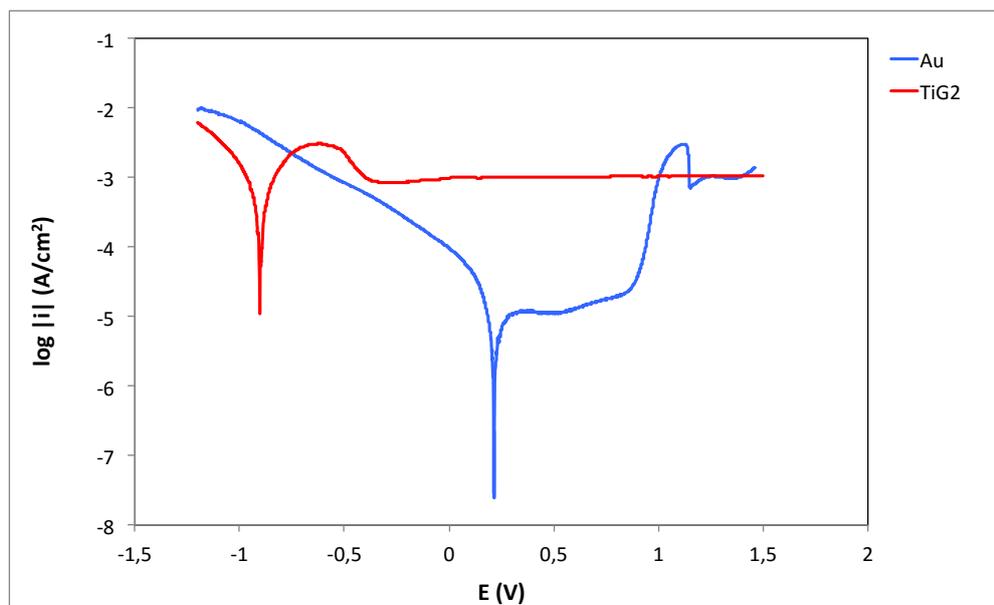
$$E_c (\text{CoCr}) - E_a (\text{TiG2}): 710\text{mV}$$

$$E_c (\text{CoCr COL}) - E_a (\text{TiG2}): 679\text{mV}$$

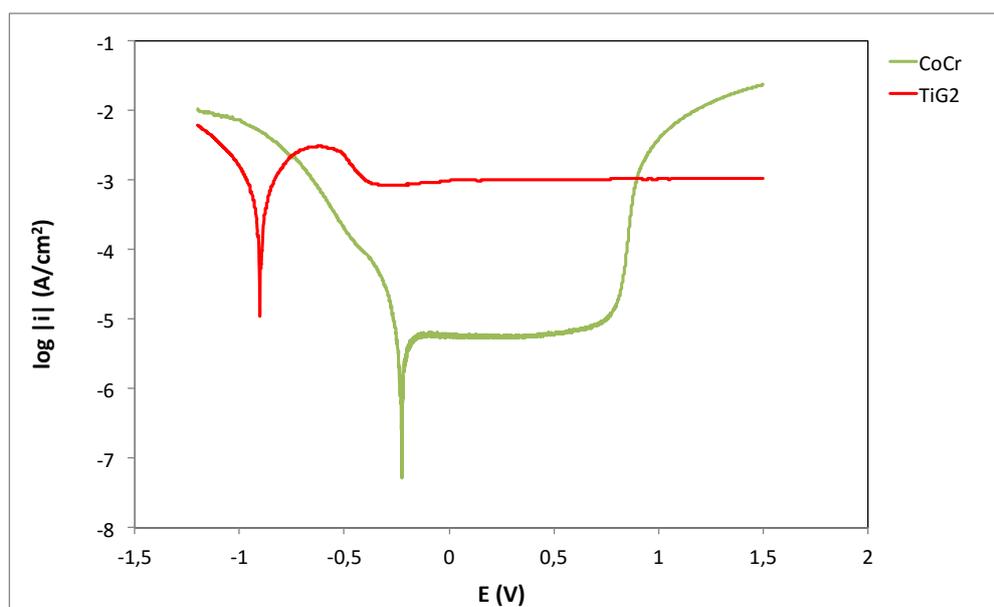
$$E_c (\text{NiCrTi}) - E_a (\text{TiG2}): 718\text{mV}$$



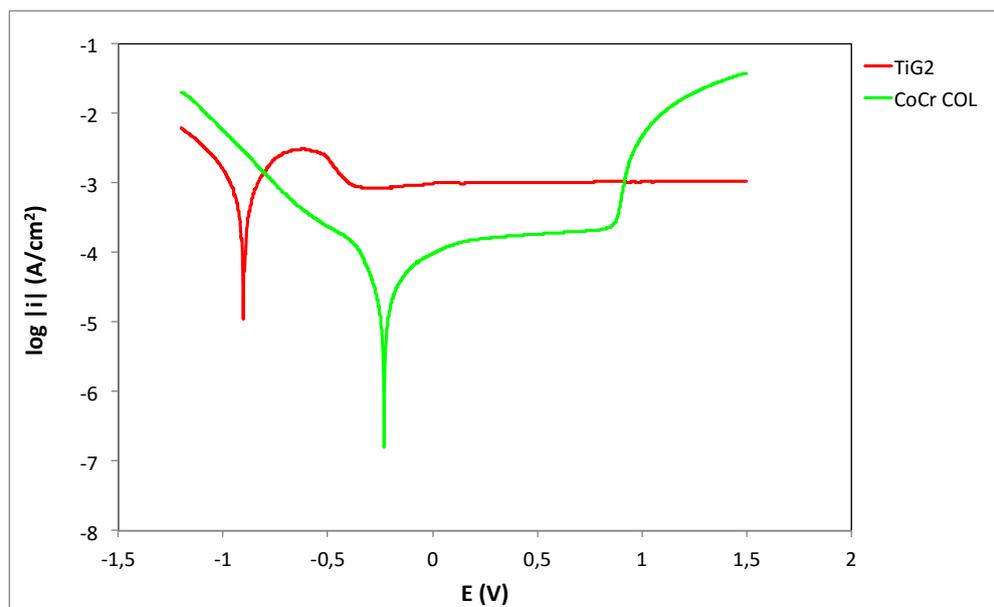
38 a) Ti6Al4V / TiG2



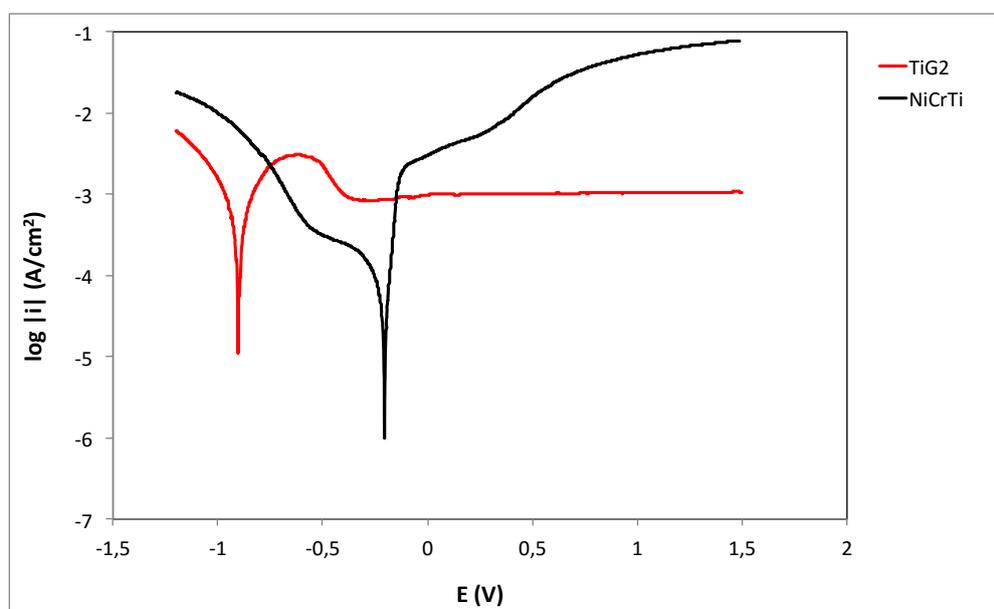
38 b) TiG2 / Au



38 c) TiG2 / CoCr



38 d) TiG2 / CoCr COL



38 e) TiG2 / NiCrTi

Figura 38(a-e). Combinación de las curvas potenciodinámicas del TiG2 con la de todos los materiales estudiados en ASF pH3. Se observa par galvánico en todas las combinaciones excepto Ti6Al4V / TiG2.

Au: aleación de oro; **CoCr:** aleación de cobalto-cromo forjado; **Ti64:** aleación de titanio Ti6Al4V;

TiG2: titanio c.p grado 2; **NiCrTi:** aleación de níquel-cromo-titanio; **CoCr COL:** aleación de cobalto-cromo colado

ASF pH3	Ti6Al4V		CoCr COL		NiCrTi		CoCr		Au	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
$E_m(mV)$	-931,0	13,4	-804,9	9,1	-771,7	27,7	-752,8	2,8	-738,8	14,6
$i_g(\mu A/cm^2)$	258,8	157,6	1551,7	117,2	1937,5	334,1	2184,8	41,0	2300,9	107,8

Tabla 12. Potencial mixto (E_m) y Densidad de corriente galvánica (i_g) de las combinaciones del TiG2 con Ti6Al4V, Au, CoCr, CoCr COL y NiCrTi en ASF⁻pH3.

Para conocer cuánto se acelera por el efecto galvánico la velocidad de corrosión del metal que actúa de ánodo en cada uno de los pares establecidos se calculó la relación i_g / i_{corr} en los medios AS y ASF⁻pH3, donde i_g es la densidad de corriente galvánica del par (recogida en las tablas 11 y 12 respectivamente) e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión del miembro anódico sin acoplar (recogida en las respectivas tablas 7a y 7b). La magnitud de esta relación refleja la severidad del efecto galvánico en el par, teniendo en cuenta que, según la diferencia de potenciales $E_c - E_a$, sólo existe acoplamiento galvánico en los pares TiG2 / Au y CoCr COL / TiG2 en AS (fig.39, tabla 13) y en todos los pares del medio ASF⁻pH3 excepto en la combinación con la aleación d titanio (fig.40, tabla 14).

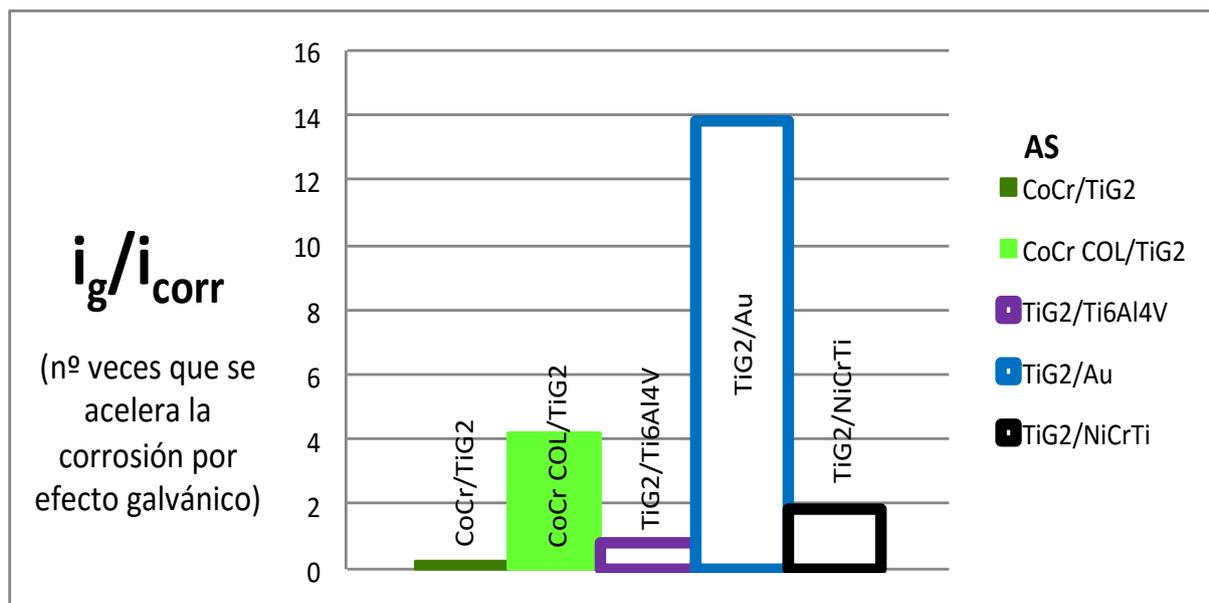


Figura 39. Relación i_g / i_{corr} . Número de veces que se acelera la corrosión del miembro anódico del par por el acoplamiento galvánico en AS.

i_g/i_{corr} AS	CoCr/TiG2		CoCr COL/TiG2		TiG2/Ti6Al4V		TiG2/Au		TiG2/NiCrTi	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
	0,3	2,5	4,3	2,8	0,8	0,4	13,9	4,1	1,9	5,2

Tabla 13: Número de veces que se acelera la velocidad de corrosión del miembro anódico del par con respecto a su velocidad de corrosión individual en AS.

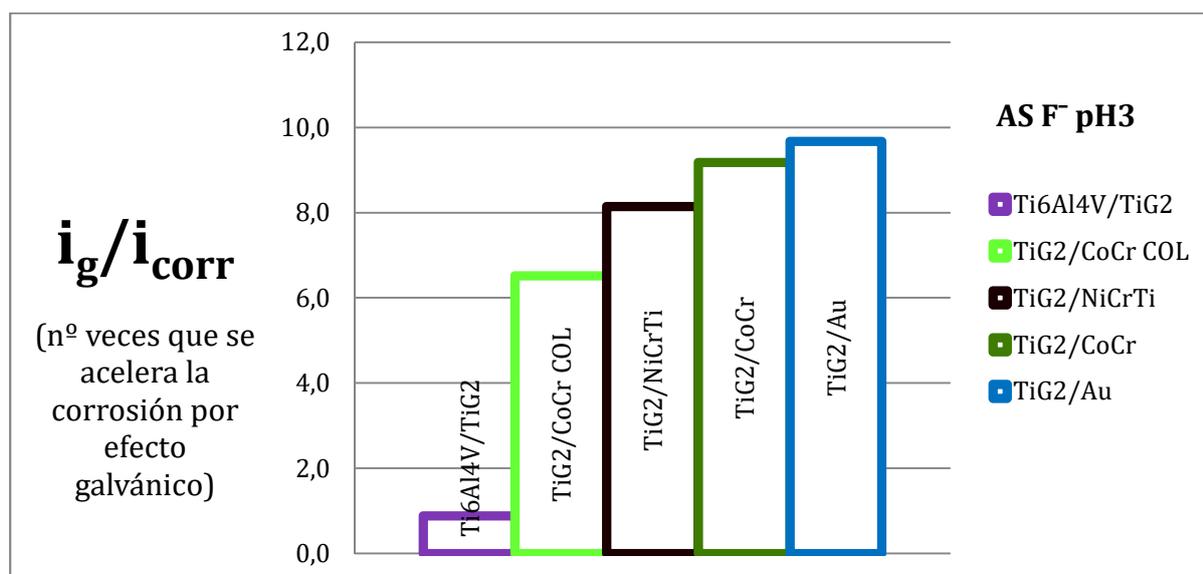


Figura 40. Relación i_g / i_{corr} . Número de veces que se acelera la corrosión del miembro anódico del par por el acoplamiento galvánico en AS F⁻ pH3.

i_g/i_{corr} AS F ⁻ pH3	Ti6Al4V/TiG2		TiG2/CoCr COL		TiG2/NiCrTi		TiG2/CoCr		TiG2/Au	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
	0,9	2,3	6,5	3,0	8,1	8,4	9,2	1,0	9,7	2,7

Tabla 14: Número de veces que se acelera la velocidad de corrosión del miembro anódico del par con respecto a su velocidad de corrosión individual en AS F⁻ pH3.

IV.5- ZRA

La medición directa de la densidad de corriente galvánica y del potencial galvánico mediante ZRA se llevó a cabo para los pares implante-prótesis: TiG2/CoCr, TiG2/CoCr COL, y TiG2/Ti6Al4V, en los medios de referencia AS y AS F⁻ pH3. Las señales de densidad de corriente y potencial registradas simultáneamente a 2Hz (2 puntos/s) durante 8h (7.200 puntos/h) quedan reflejadas en las figuras 41, 42, y 43 respectivamente. La representación se ha llevado a cabo con el valor final de cada hora, en forma de gráfico de puntos, en

los que se puede observar que en AS no se produjeron variaciones en la intensidad de corriente con el tiempo, por lo que se detuvo el ensayo pasadas 2 ó 3h. En ASF^- pH3 sí se registró circulación de corriente entre ánodo y cátodo, por lo que se mantuvo el registro durante las 8h. Los valores negativos de corriente indican que la transferencia de electrones tiene lugar del WE2 (aleación de prótesis) al WE1 (TiG2), de manera que la prótesis estaría actuando de ánodo (sufriendo corrosión) y el implante actuaría de cátodo, quedando por tanto protegido. Los valores positivos indican que el paso de corriente va del WE1 al WE2 y por tanto el ánodo sería el implante.

En las tres gráficas se observa que no hay paso de corriente en AS para ninguno de los pares cuando no aplicamos ningún potencial externo al sistema, mientras que en presencia de fluoruros y pH 3, la diferencia de potencial establecida entre ambos materiales sí que genera corriente galvánica. En dicho medio, el TiG2 actuó como ánodo en las combinaciones con CoCr (fig. 41 a y b) y CoCr COL (fig. 42 a y b), siendo el valor de corriente positivo, y como cátodo en la combinación con la aleación Ti6Al4V. En este último par, la aceleración de la corrosión del Ti6Al4V por efecto galvánico es la mayor y se produce un cambio de polaridad tras 5h de ensayo, donde el TG2 pasa a actuar de cátodo (fig. 43 a y b).

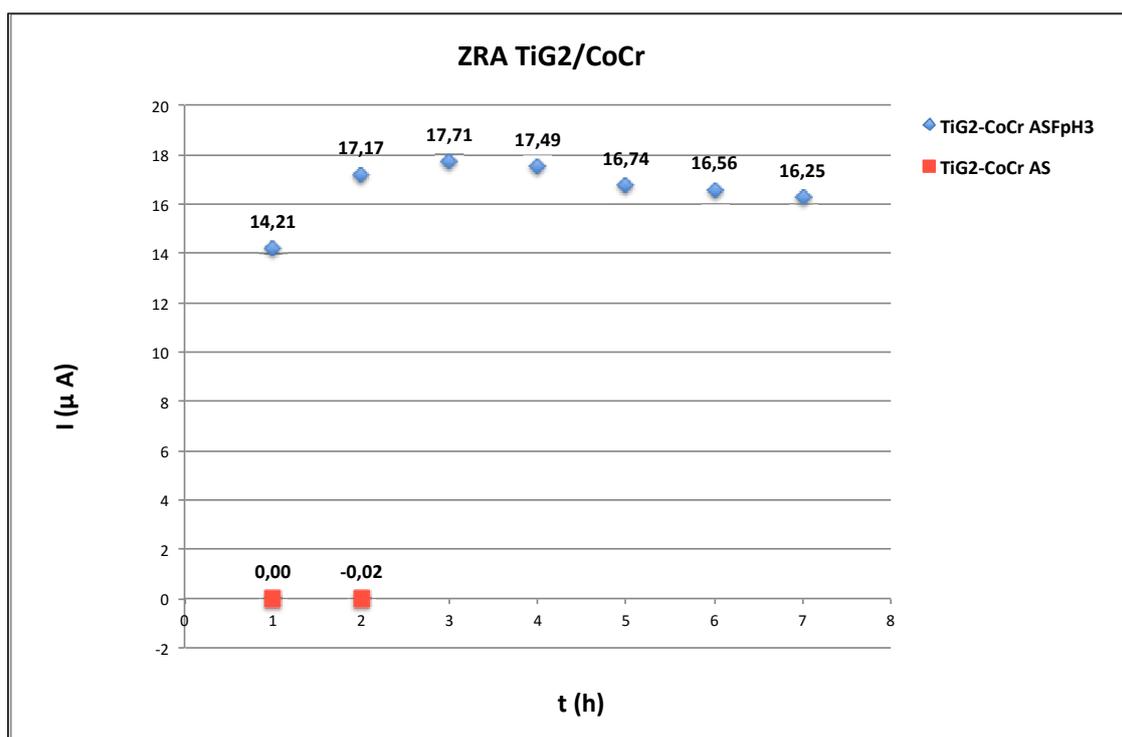


Figura 41a. Densidad de corriente galvánica registrada mediante ZRA para el sistema implante-prótesis TiG2/CoCr en AS y ASF⁻ pH3.

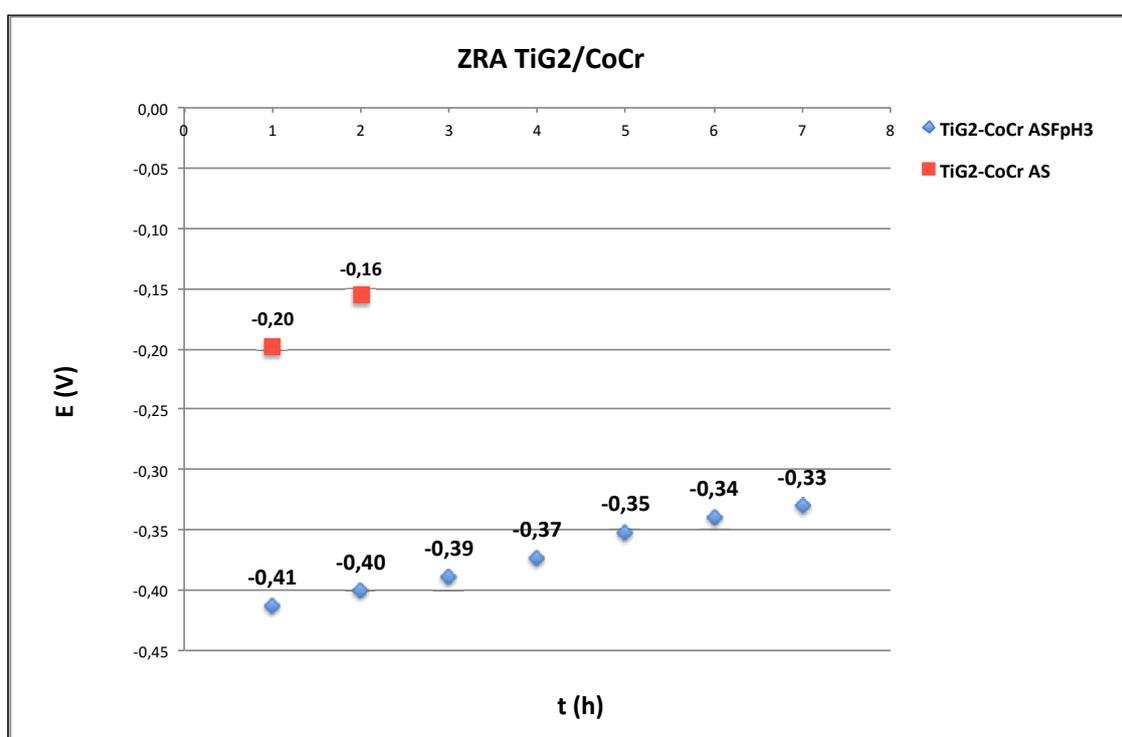


Figura 41b. Potencial galvánico registrado para el sistema implante-prótesis TiG2/CoCr en AS y ASF⁻ pH3.

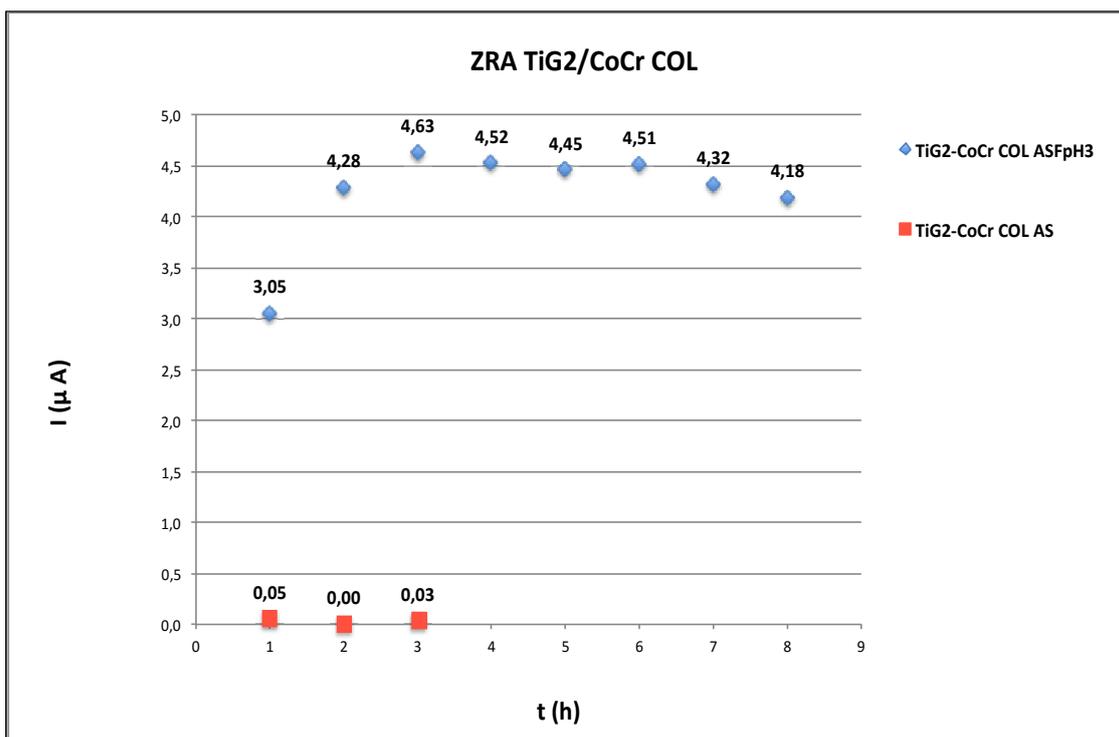


Figura 42a. Densidad de corriente galvánica registrada mediante ZRA para el sistema implante-prótesis TiG2/CoCr COL en AS y ASF^- pH3.

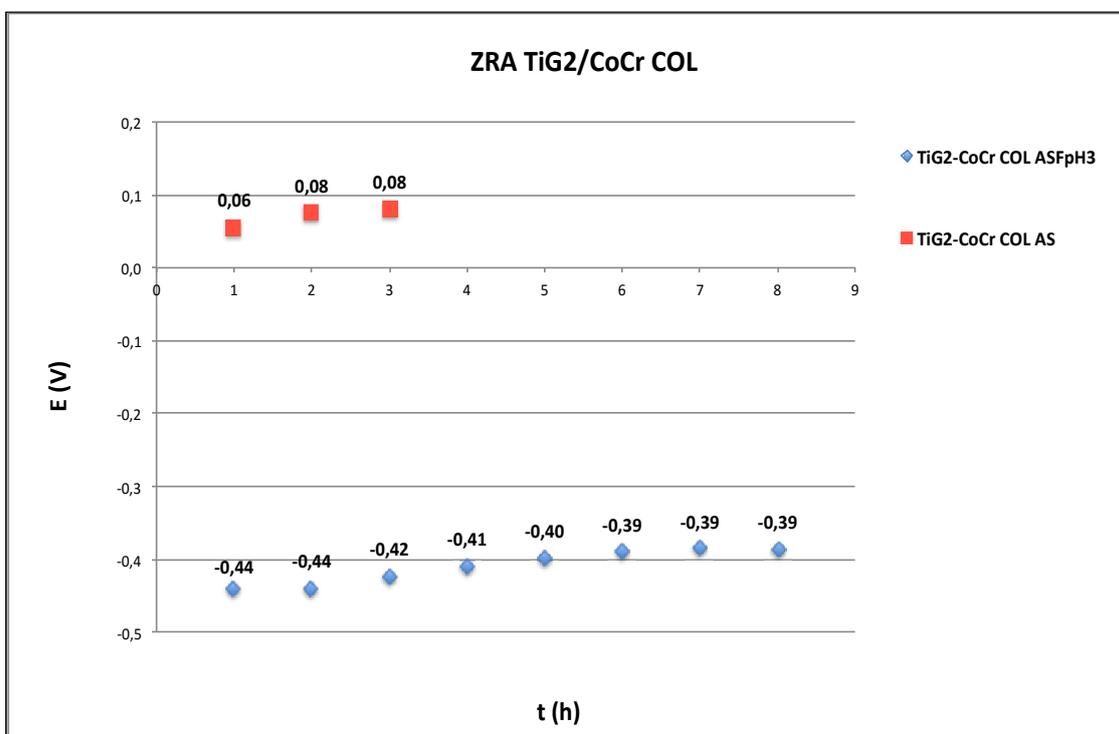


Figura 42b. Potencial galvánico registrado para el sistema implante-prótesis TiG2/CoCr COL en AS y ASF^- pH3.

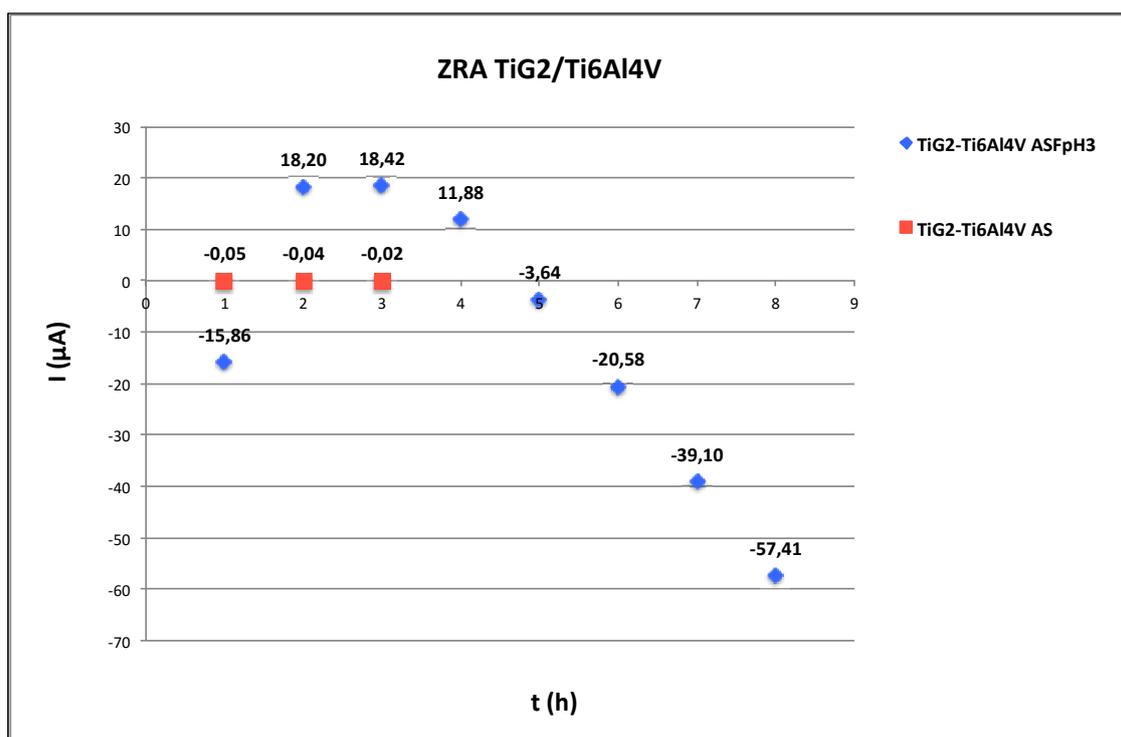


Figura 43a. Densidad de corriente galvánica registrada mediante ZRA para el sistema implante-prótesis TiG2/Ti6Al4V en AS y ASF⁻ pH3.

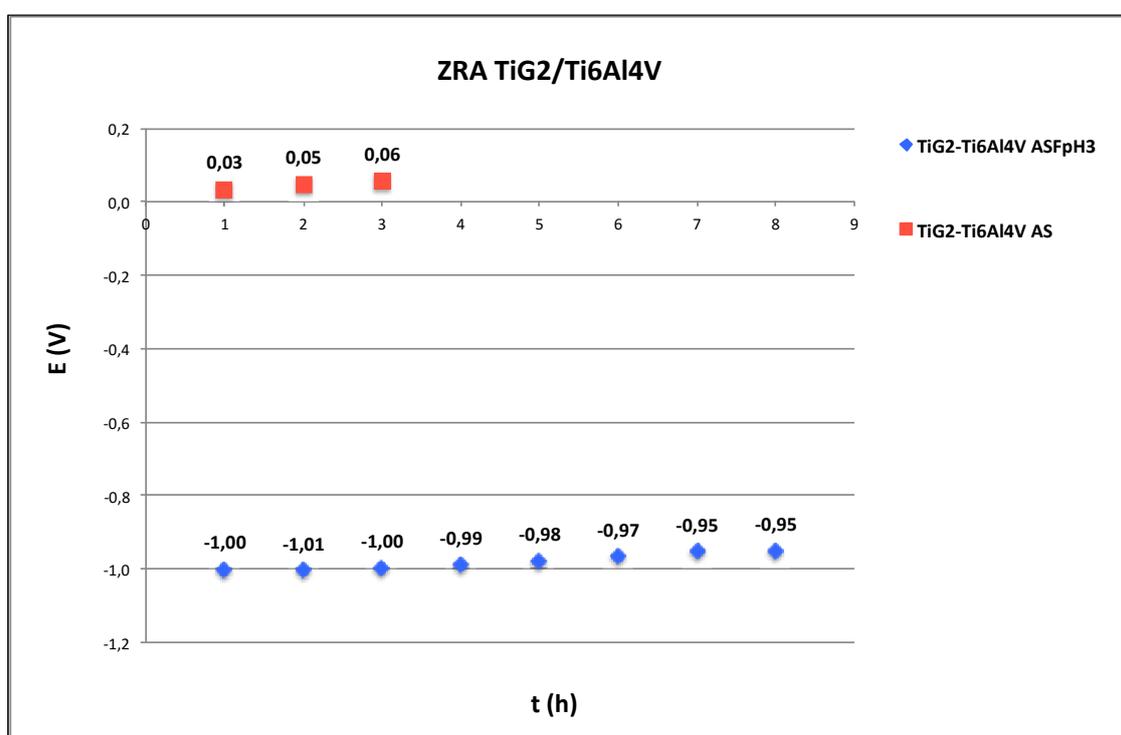


Figura 43b. Potencial galvánico registrado para el sistema implante-prótesis TiG2/Ti6Al4V en AS y ASF⁻ pH3.

DISCUSIÓN

"Dejamos de temer aquello que se ha aprendido a entender"

Marie Curie

V. DISCUSIÓN

La corrosión de las aleaciones dentales es un proceso complejo que depende de diversos factores relacionados no sólo con los materiales implicados (composición y microestructura de las aleaciones y ratio de superficie expuesta cátodo/ánodo), sino también con el medio (composición química del electrolito, pH y temperatura) (56).

Uno de los principales factores que determina la durabilidad de un material es su estabilidad química. De esta manera, los metales y aleaciones que van a ser utilizados en la boca deben ser resistentes a la degradación causada por la humedad, los cambios constantes de temperatura que oscilan entre los 0 y 70°C y las variaciones en el pH entre 2 y 11 producidas por la dieta (51), así como en el rango de potenciales que pueden ser registrados en la boca (-300 a +300 mV) (57, 58). El comportamiento electroquímico de los biomateriales metálicos en el medio oral es de gran interés como factor indicador de su biocompatibilidad, ya que la transferencia de carga que se produce como consecuencia de los procesos de oxidación anódica y reducción catódica en su superficie puede resultar perjudicial para el crecimiento celular y la transmisión de estímulos de una célula a otra (59, 60, 61, 62).

Para la caracterización cuantitativa *in vitro* de la resistencia a la corrosión de los biomateriales el Standard ISO 10271:2001 (63) describe dos técnicas:

- Medidas indirectas por ensayos electroquímicos (que han sido los utilizados en esta investigación)
- Medidas directas por ensayos de inmersión (pérdida de masa o concentración de iones liberados al electrolito).

Ambas técnicas han sido empleadas de forma individual o combinadas en todos los estudios revisados, y con ambas se ha determinado que para un medio específico la corrosión es dependiente de la estructura y composición química

de la aleación. El estudio realizado por Al-Hity et al. en 2007 evalúa la correlación entre los resultados obtenidos por ambos métodos y concluye que es factible la utilización de métodos más sencillos inicialmente, es decir, ensayos electroquímicos, para predecir el comportamiento de las aleaciones dentales frente a los fenómenos de corrosión que pueden tener lugar en la cavidad oral (64).

Validación del modelo de estudio empleado.

Las técnicas electroquímicas *in vitro* para el análisis de la corrosión (técnicas de polarización potencioestáticas y potenciodinámicas, y medidas directas de corrosión bimetálica -ZRA-), son técnicas de elevada repetibilidad y reproducibilidad, y han demostrado ser efectivas y suficientemente sensibles para medir incluso bajas velocidades de corrosión (31, 64, 65), convirtiéndose por ello en una herramienta valiosa para orientar la selección del material más adecuado para combinar con el titanio.

Para comprobar la repetibilidad en este estudio se realizaron inicialmente 5 ensayos con el material de referencia para la fabricación de los implantes (TiG2) en saliva artificial (AS), siguiendo la metodología descrita en el apartado III, obteniendo el mismo comportamiento del material en dicho medio para los 5 ensayos (fig. 44, tabla 15). Tal y como indica la literatura, las consideraciones prácticas limitan el número de muestras repetidas para cada ensayo, siendo dos el número recomendable, y más si se desea analizar pequeñas diferencias dentro de un mismo procedimiento (66). En la mayoría de los estudios revisados y recogidos en la tabla 2 se realizan entre 1 y 3 repeticiones de cada ensayo, excepto en determinadas situaciones como en los estudios de Horasawa et al. (43) o Cortada et al. (7) en los que se realizan 5 repeticiones con cada material para determinar mediante análisis estadístico la influencia del ratio en la combinación de dos materiales con diferentes áreas en un mismo electrolito, o

medir la liberación de iones que se produce en función del tiempo en un mismo ensayo respectivamente.

La reproducibilidad de los ensayos electroquímicos empleados en este estudio queda también refrendada por los resultados de una investigación realizada entre 13 laboratorios de 7 países europeos y 2 de Japón, y avalado por COST 533 Action “Materials for Improved Wear resistance of Total Artificial Joints” y la European Federation of Corrosion, WP18 Biotribocorrosion, que evalúa la reproducibilidad de los protocolos de los ensayos electroquímicos comúnmente utilizados para analizar el comportamiento electroquímico de aleaciones biomédicas (67).

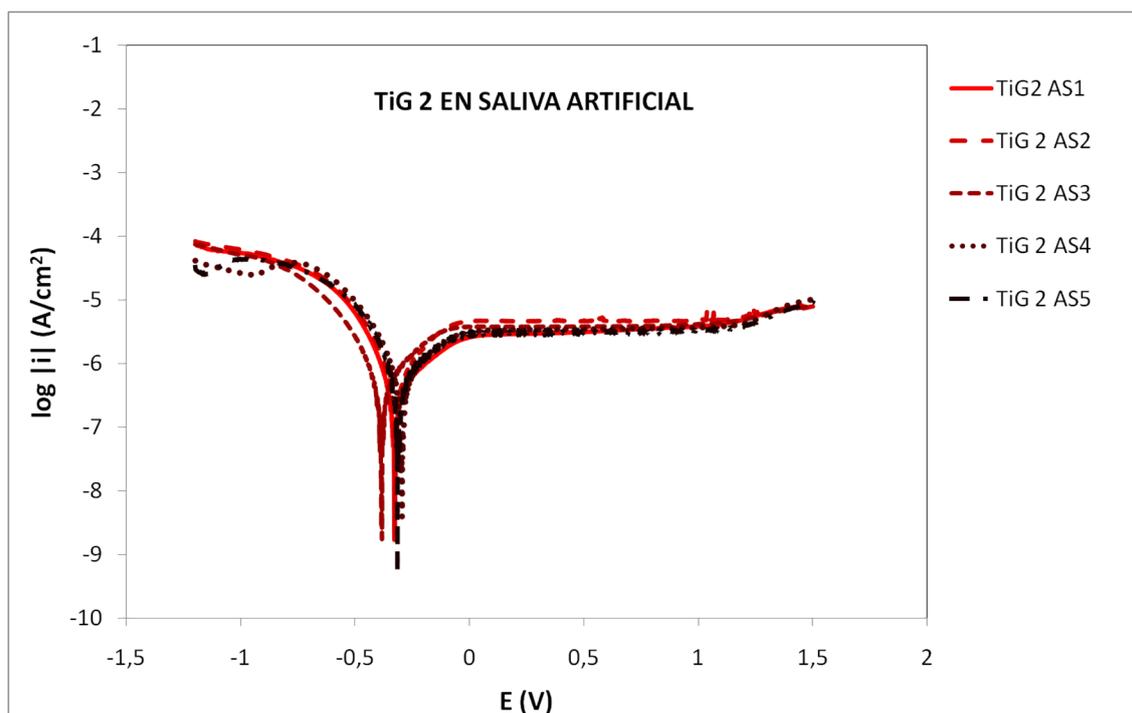


Figura 44. Curvas potenciodinámicas del titanio puro grado 2 (TiG2) en saliva artificial (AS) correspondientes a las 5 repeticiones (AS1, AS2, AS3, AS4, AS5) del mismo ensayo.

AS (TiG2)	OCP (mV)		E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
	-334,6	34,515214	-328,8	33,9367058	0,23	0,04636809	3,676	0,70002143		

Tabla 15: Valores medios y desviación estándar de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas correspondientes a las 5 repeticiones del ensayo electroquímico del TiG2 en AS.

Por este motivo el estudio se llevó a cabo realizando un primer ensayo con cada material en cada uno de los medios considerados, y dos repeticiones siguiendo el mismo procedimiento de preparación de las muestras.

Coincidiendo con la revisión de la literatura sobre el estado actual de los estudios de corrosión galvánica en implantología oral, el titanio comercialmente puro en cualquiera de sus 4 grados es el material de referencia para estudiar el comportamiento electroquímico de los implantes dentales (7, 9, 38-44, 46, 49). En referencia a las aleaciones comercializadas para su uso en odontología existe una gran variabilidad en la composición de las mismas, lo que hace difícil comparar los valores obtenidos en los diferentes estudios. Resulta práctico por ello clasificar dichas aleaciones en (68):

- Amalgama (con alto o bajo contenido en Cu): material de restauración directa.
- Nobles (con alto o bajo contenido en oro y con base de paladio o plata).
- No nobles (aleaciones de titanio, cobalto-cromo, níquel-cromo, y acero inoxidable).

En el presente estudio se utilizó el Ti c.p. grado 2 como material representativo del implante y como materiales de prótesis: una aleación noble de Au-Pd, dos aleaciones no nobles para estructuras CAD-CAM (Ti6Al4V y CoCr), y dos aleaciones no nobles para estructuras coladas (CoCr COL y NiCrTi), descartando el acero inoxidable que es mayormente utilizado en dispositivos de ortodoncia y para instrumental de endodoncia, así como también los materiales de obturación directa de amalgama de plata, con alto o bajo contenido en cobre, y aleaciones de galio, cuyo uso clínico se ha ido reduciendo considerablemente en los últimos años al ganar terreno materiales más estéticos y biológicamente menos controvertidos, y por no formar parte de los objetivos de este trabajo, en el que se analiza la mejor combinación directa implante-prótesis desde el punto de vista de la corrosión galvánica. Asimismo, las aleaciones seleccionadas se

corresponden con las que han sido o son de uso clínico en la Unidad Docente de Prostodoncia y Oclusión de la Universidad de Valencia.

En cuanto al electrolito, de acuerdo con lo descrito en la literatura revisada, los diferentes medios utilizados para llevar a cabo el estudio intentan reproducir las condiciones ambientales de la cavidad oral. Aunque es bien sabido que el medio oral ofrece unas características diferentes dependiendo del paciente, se establecieron unas condiciones de temperatura estándar de 37°C y un pH de referencia de 6,5 a partir del cual hacer las modificaciones hacia diferentes condiciones de acidez del medio, ya que el pH de la boca sufre estas modificaciones diariamente con la ingesta de alimentos y bebidas, y por la metabolización de restos alimentarios por parte de los microorganismos (51, 69, 70). En cuanto a la composición del electrolito empleado, reproducir exactamente la saliva humana es muy complicado debido a la naturaleza variable e inestable de la misma, hecho por el cual la saliva natural resulta inapropiada para su utilización en estudios *in vitro* estandarizados (71).

Se han utilizado diversas formulaciones de saliva artificial (AS) para los estudios de corrosión desde 1931, la mayoría de ellas resultado de una combinación arbitraria de sustancias presentes en la saliva humana (71). Meyer y Nally (72) publicaron en 1975 un estudio en el que comparaban el comportamiento de varias aleaciones dentales en saliva natural (NS), solución Ringer y 5 composiciones diferentes de AS, concluyendo que la propuesta por Fusayama producía los resultados más aproximados a los obtenidos en saliva natural.

Así pues, la saliva de Fusayama y sus diferentes modificaciones son las más utilizadas en la literatura revisada. En el presente estudio se utilizó una modificación de la saliva de Fusayama Meyer como electrolito base, minimizando la presencia de sustancias que pudiesen reaccionar formando otro tipo de compuestos e influir en los resultados.

Para comprobar si los resultados podían ser comparables a los que se obtendrían en boca, se realizaron ensayos con TiG2, CoCr y CoCr COL en saliva natural (NS) obtenida de dos individuos sanos. Una vez recogida la saliva natural se midió el pH, en ambos casos situado entre 6,5 y 7, y el ensayo se realizó siguiendo la metodología de trabajo descrita para los ensayos en AS y bajo las mismas condiciones de temperatura (37°C) (fig. 45).

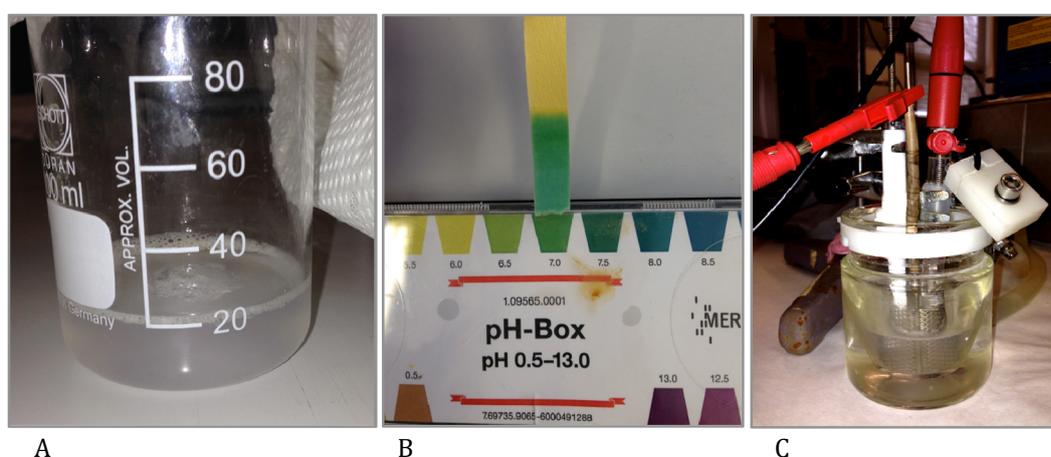


Figura 45. A) Saliva natural recogida de uno de los individuos. B) medición del pH. C) Montaje experimental con 3 electrodos (trabajo, referencia y contraelectrodo) en saliva natural (NS) a 37°C.

En las figuras 46, 47, y 48 se representan las curvas obtenidas para el TiG2, CoCr y CoCr COL respectivamente en los dos medios comparados, AS y NS.

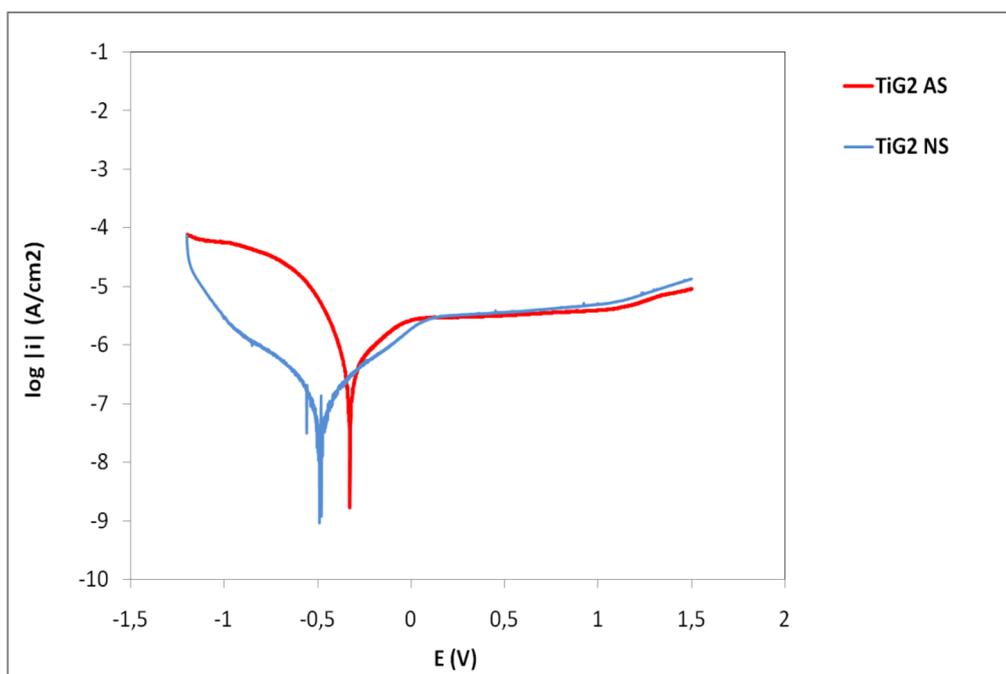


Figura 46. Curvas potenciodinámicas del titanio puro grado 2 en saliva artificial (TiG2 AS) y en saliva natural (TiG2 NS)

TiG2	OCP (mV)		E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
AS	-309,00	11,31	-311,50	23,33	0,22	0,07	3,33	0,25		
NS	-320,00	0,00	-489,00	0,00	0,04	0,00	3,62	0,00		

Tabla 16: Valores medios y desviación estándar de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas del TiG2 en AS y NS.

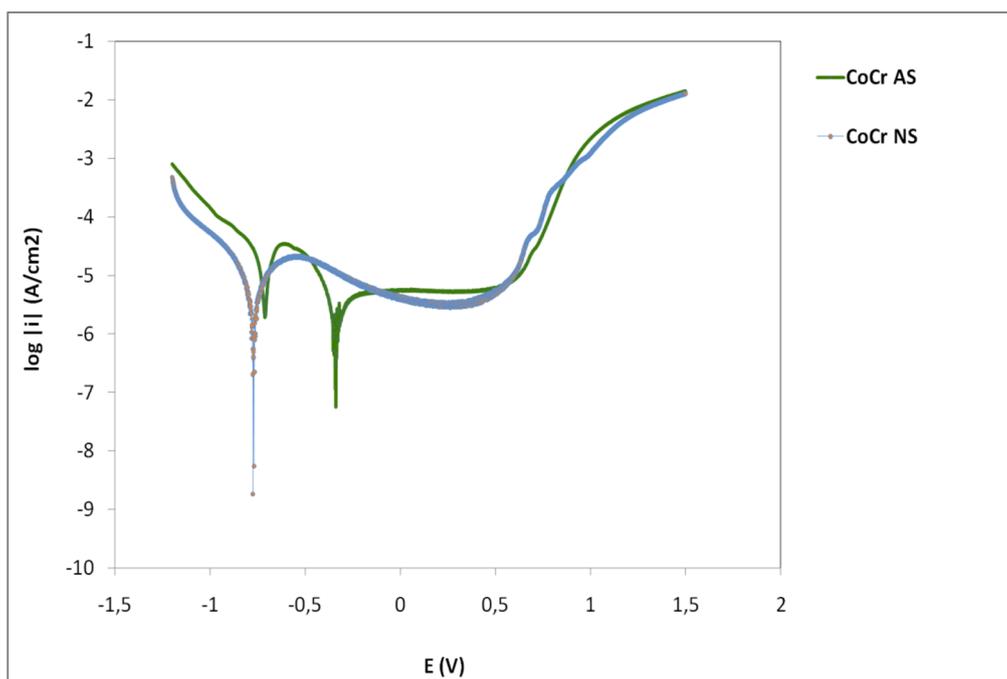


Figura 47. Curvas potenciodinámicas de la aleación de cobalto-cromo forjado en saliva artificial (CoCr AS) y en saliva natural (CoCr NS)

CoCr	OCP (mV)		E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
AS	-229,50	9,19	-342,00	1,41	1,31	0,14	5,32	0,01	790,00	0,00
NS	-242,00	0,00	-768,50	0,00	2,06	0,00	4,42	0,00	750,00	0,00

Tabla 17: Valores medios y desviación estándar de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas del CoCr en AS y NS.

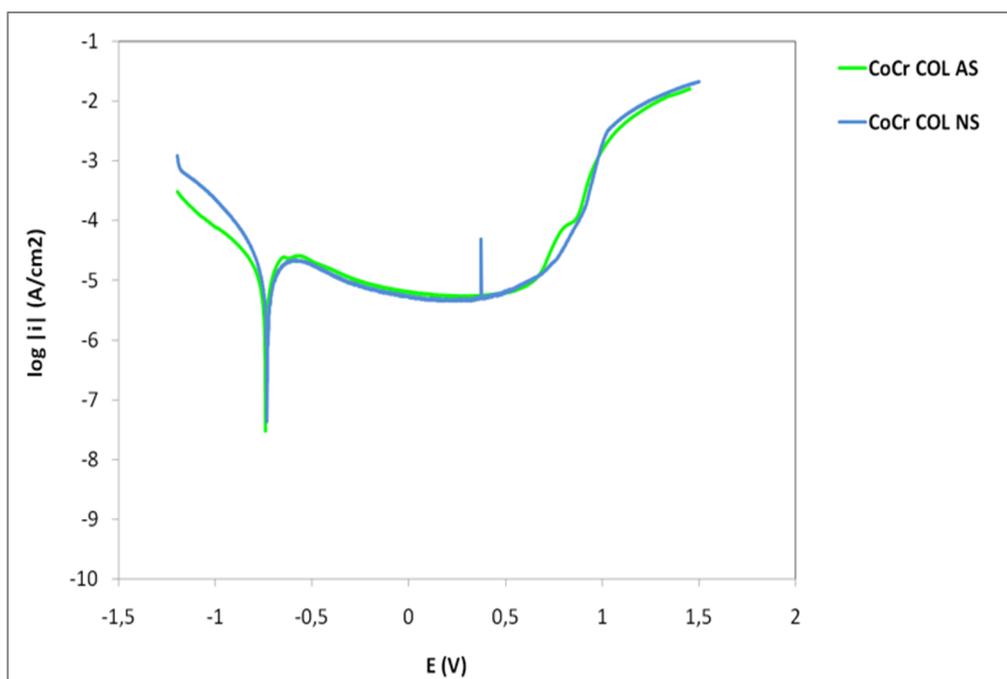


Figura 48. Curvas potenciodinámicas de la aleación de cobalto-cromo colado en saliva artificial (CoCr COL AS) y en saliva natural (CoCr COL NS).

CoCr COL	OCP (mV)		E_{corr} (mV)		i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)		E_b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
AS	-611,00	16,97	-738,00	7,07	5,14	0,49	6,39	0,04	853,00	5,66
NS	-290,00	0,00	-733,00	0,00	5,27	0,00	6,65	0,00	879,00	0,00

Tabla 18: Valores medios y desviación estándar de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas del CoCr COL en AS y NS.

En el caso del CoCr y especialmente en el TiG2 encontramos diferencias entre los ensayos realizados en AS y NS en la rama catódica y potencial de corrosión, siendo en ambos casos más negativo en saliva natural, posiblemente por la presencia de una mayor cantidad de componentes que no se encuentran en el electrolito base preparado para este estudio, y que modifican la cinética y posibles reacciones de reducción sobre la superficie metálica. En el caso del CoCr, la presencia de carburos metálicos en su superficie capaces de catalizar

las reacciones de reducción podrían justificar ese cambio de respuesta electroquímica en AS y NS. Pero una vez pasivado el material, el comportamiento es el mismo en ambos medios. En el caso del CoCr COL ambas curvas prácticamente se superponen, demostrando la idoneidad del electrolito utilizado en esta Tesis Doctoral (tablas 16, 17, 18). Los resultados obtenidos confirmaron la similitud de nuestro electrolito base con respecto a la saliva natural.

Comportamiento electroquímico en AS de los materiales empleados en implantología oral: influencia de la composición química del material.

En la caracterización individual de cada una de las aleaciones estudiadas observamos, que bajo condiciones controladas del medio (AS), a pH 6,5 y temperatura 37°C, y mismo procedimiento de preparación de la superficie de las muestras y área expuesta al medio, la aleación de Au (60%Au, 30,6%Pd, 8,4%In) mostró el comportamiento más noble, al presentar valores de OCP ($121,0 \pm 7,1$ mV), E_{corr} ($63 \pm 15,6$ mV) y E_b ($1195 \pm 7,1$ mV) más elevados que el de las aleaciones de CoCr, CoCr COL y NiCrTi que se plantean como alternativa para la fabricación de supraestructuras implantoprotésicas. Estos resultados coinciden con los registrados en la literatura acerca de las aleaciones nobles que contienen oro y Pd (8, 73, 74). La presencia de estos metales nobles en la aleación proporciona heterogeneidad a la estructura y sitúan el E_b de la aleación en valores más elevados (11, 64, 74). El estudio realizado por Manaranche y Hornberger en 2007 (74) con 29 aleaciones nobles, 8 no nobles, y 7 metales puros, muestra valores de OCP para las aleaciones nobles de oro que oscilan entre +140 y +200mV en función de la proporción de componentes nobles en la aleación, y que son similares a los que se obtienen para los metales nobles puros analizados en ese mismo estudio (Au: 150 ± 1 mV y Pd: 139 ± 56 mV). Dentro de todas las aleaciones nobles analizadas por dichos autores, las

de base Pd mostraron mejor resistencia a la corrosión que las de Au. Frente a estos resultados, destacan los valores más bajos de OCP obtenidos para los metales puros no nobles y las aleaciones de CoCr y NiCr, que se sitúan en el rango de los registrados en el presente trabajo (CoCr COL: $-611 \pm 17\text{mV}$; CoCr: $-229,5 \pm 9,2\text{mV}$; NiCrTi: $-203 \pm 39,6\text{mV}$).

El comportamiento electroquímico de las aleaciones de CoCr y NiCr depende en gran medida de los niveles de Cr y Mo en la aleación (75). Se ha comprobado que un contenido en Cr entre 16 y 27% proporciona una óptima resistencia a la corrosión (7), y las aleaciones de NiCr que presentan un contenido superior al 25% aumentan considerablemente su resistencia a la corrosión debido a una distribución más homogénea del Cr en la microestructura de la aleación (76).

Si observamos las curvas potenciodinámicas de estas aleaciones y los parámetros obtenidos de ellas (fig.32a, tabla 7a), comprobamos que la aleación NiCrTi muestra valores de OCP y E_{corr} más nobles que las aleaciones de CoCr y CoCr COL, sin embargo presenta el E_b más bajo de todos, con un rango de pasividad muy estrecho, que podría explicarse por el bajo contenido en Cr de esta aleación (14,5%). El óxido de cromo (Cr_2O_3), como componente principal de la capa de óxido de estas aleaciones, y en menor proporción el de molibdeno (MoO_3), aumentan la resistencia a la transferencia de iones metálicos a través de la capa pasiva, mientras que el óxido de níquel (Ni_3O_4 / NiO), segundo constituyente en proporción en la capa de óxidos de las aleaciones de NiCr, es más poroso y tiene menor capacidad protectora frente a la corrosión (77). Además, por la microestructura de las aleaciones de NiCr, existe mayor tendencia al inicio de picadura (corrosión localizada) en las zonas ricas en Ni y pobres en Cr y Mo (57, 77, 78, 79). A ello podrían contribuir también los defectos de colado en las aleaciones preparadas mediante esta técnica, en las que pueden presentarse irregularidades y hendiduras donde la concentración de

oxígeno es menor, favoreciendo los mecanismos de corrosión y aumentando la liberación de iones al organismo.

Actualmente no existen estudios epidemiológicos que relacionan las estructuras protésicas de NiCr con la sensibilización o alergia al Ni, pero la Unión Europea (UE) establece dos directrices:

- La liberación de iones Ni de piezas en contacto directo y prolongado con la piel debe ser menor de $0,5\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$
- La liberación de iones Ni de piezas insertadas en alguna parte del cuerpo humano no debe sobrepasar los $0,2\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$

En un estudio realizado en 2012 por Reclaru et al. (80) basado en 8 aleaciones de NiCr comercializadas en el mercado europeo, encontraron que la liberación de Ni sobrepasaba los límites establecidos por la UE, aunque los ensayos biológicos no mostraron efectos citotóxicos.

De todo ello se puede concluir que no existe una relación directa entre la evaluación biológica *in vitro* y la caracterización electroquímica de estas aleaciones, por lo que harían falta estudios epidemiológicos para clarificar estos aspectos. En cualquier caso, este tipo de ensayos *in vitro* sí que permite establecer diferencias entre materiales, así como también dilucidar sus mecanismos de degradación.

En el estudio que aquí se presenta se realizó un cálculo indirecto de la velocidad de corrosión activa y pasiva en diferentes medios, encontrando que la aleación de NiCrTi propuesta como alternativa a las aleaciones nobles de oro mostró elevados valores de V_{corr} tanto activa como pasiva ($11,3 \text{ mg}/\text{cm}^2.\text{año}$ y $116 \text{ mg}/\text{cm}^2.\text{año}$ respectivamente), como reflejan las figuras 33 y 34 cuyos valores se recogen en las tablas 8 y 9. Esto generaría una disolución metálica de $209\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$ y $2150\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{semana}$ respectivamente, valores muy superiores a los permitidos por la UE.

Otro de los materiales que presentó elevados valores de V_{corr} fue la aleación de CoCr COL. La diferencia que encontramos entre las dos aleaciones de CoCr estudiadas, podría deberse también a la técnica de preparación, ya que, además de las diferencias en la composición, el calentamiento y enfriamiento sufridos durante el proceso de colado y las impurezas generadas en el mismo estarían afectando a las propiedades finales de la aleación (81).

Así, en los ensayos realizados en AS, la aleación colada (CoCr COL) mostró peor comportamiento electroquímico, con valores de OCP y E_{corr} más negativos que la aleación forjada (CoCr), y una i_{corr} más elevada, siendo la aleación de comportamiento menos noble de todas las analizadas en AS. Sin embargo, el amplio rango de pasividad de ambas aleaciones de CoCr se corresponde con su elevado contenido en Cr ($> 25\%$) y los potenciales de rotura, por encima de los +790mV, sobrepasan ampliamente el rango de potenciales registrados en la cavidad oral, que se sitúa entre -300 y +300mV (58). Desde este punto de vista, la aleación NiCrTi sería susceptible de sufrir corrosión en el medio oral por rotura de su capa pasiva a 158mV. Estos resultados, que ponen de manifiesto la influencia de la composición de la aleación en su resistencia a la corrosión, se encuentran en consonancia con los obtenidos en los estudios de Ameer et al. (57), que encuentra una mayor resistencia a la corrosión de la aleación de CoCrMo (Cr $> 28\%$) que las de NiCrMo analizadas (Cr $< 25\%$), y entre ellas, la aleación de NiCrMo con menor contenido en Cr y mayor contenido en Mo presentó mayor tasa de corrosión; Kocijan et al. (77), describen que en la capa pasiva de las aleaciones de CoCr y NiCr el principal componente es el Cr_2O_3 pese a no ser el Cr elemento principal en la aleación, y es dicho óxido el que confiere mayor resistencia a la corrosión; Saji y Choe (78), también describen una mayor resistencia a la corrosión de las aleaciones de CoCr frente a las de NiCr, en las que encuentran que las zonas ricas en Ni y pobres de Cr presentan una disolución localizada más severa, y que la presencia de Be en la composición química de la aleación reduce la resistencia a la corrosión de la

misma; Gil et al. (79) describen que la microestructura de las aleaciones de NiCr actúa como una celda electroquímica por la diferente composición entre sus fases, lo que las hace más susceptibles a los fenómenos de corrosión localizada; y Galo et al. (82) concluyen que la disolución de iones se produce en todas las aleaciones estudiadas, pero que la composición química y la microestructura tienen una gran influencia en el comportamiento frente a la corrosión de dichas aleaciones. Así por ejemplo obtienen en su estudio que la cantidad de iones de Cr liberados al medio (AS) de las aleaciones de CoCr fue menor que de las aleaciones de NiCr .

Cabe destacar que a pesar de encontrar diferencias significativas en la i_p de las curvas potenciodinámicas del CoCr COL y CoCr en ASF⁻pH3 (fig.32b), al llevar a cabo un estudio potencioestático (fig. 35 y 36), las diferencias son despreciables. Esto significa que la manera de llevar a cabo la pasivación (potencioestática o potenciodinámica), mediante la cual se forma la capa pasiva de las aleaciones de CoCr, puede modificar significativamente sus propiedades. Además, al no existir diferencias entre la corriente medida con presencia y ausencia de O₂ podemos decir que dicha pasividad no está influenciada por la reacción catódica.

El Ti c.p y la aleación Ti6Al4V tuvieron un comportamiento electroquímico individual similar entre ellos, caracterizándose ambos por la gran estabilidad de su capa pasiva, mostrando los valores más bajos de i_{corr} de todas las aleaciones y por tanto la menor liberación de iones al medio en AS. Esta situación se da bajo condiciones estáticas, y coincide con otros estudios revisados y recogidos en la tabla 2. Pero se ha visto que la resistencia a la corrosión decrece al ser sometidos a condiciones de carga, por el estrés más o menos continuo y la existencia de zonas de fricción de alimentos o cepillado, que van produciendo roturas de la capa de óxidos, quedando zonas de la superficie expuestas al medio corrosivo. Estudios que comparan el comportamiento de los implantes o sistemas implante-prótesis con y sin uso clínico obtienen parámetros de i_{corr} más

elevados, E_{corr} más negativos y E_b más bajos tras el uso, evidenciando que las circunstancias dinámicas del medio oral empeoran la resistencia a la corrosión incluso de materiales tan pasivos como el titanio (48, 79).

Influencia del medio oral simulado en la resistencia a la corrosión de implantes y supraestructuras.

Una vez analizados los materiales objeto de estudio en condiciones estándar, debido a las modificaciones constantes de pH que sufre el medio oral y a que la gran mayoría de productos destinados a la higiene oral contienen cada vez mayor cantidad de flúor en su composición, se hace necesario estudiar las modificaciones que sufren dichos materiales desde el punto de vista electroquímico cuando se producen estas variaciones en el medio.

Acorde a los resultados obtenidos en este estudio, ha sido descrito en la literatura que los iones de flúor afectan a la resistencia del titanio y sus aleaciones frente a la corrosión, y que la severidad del ataque depende no sólo de la concentración de flúor sino también del pH del medio (83, 84). Los resultados del estudio de Nakagawa et al. de 2001 (84) sugieren que existe un límite de valor de pH, situado entre 4.4 y 4.3 para el TiG2 y entre 4.5 y 4.4 para el Ti6Al4V, por encima del cual no se produce corrosión del titanio y sus aleaciones, pero por debajo de dicho nivel sí, y a su vez existe una relación lineal directa con el logaritmo de la concentración de flúor presente en el medio. Las figuras 49 y 50 reflejan respectivamente las curvas potenciodinámicas del TiG2 y Ti6Al4V obtenidas en cada uno de los medios analizados en el presente estudio. En ambos casos se observa que la adición de 1000ppm de ión flúor sin modificar el pH (6,5) tiene poca influencia en el comportamiento electroquímico del titanio y aleación de titanio. De la misma manera, una bajada de pH a 3 en medio AS sin fluoruros no registra importantes variaciones en cuanto a E_{corr} , i_{corr} , i_p y E_b , como puede observarse en las tablas 19 y 20. Sin

embargo, la combinación de 1000ppm de ión flúor con pH 3 reduce considerablemente el E_{corr} y eleva la densidad de corriente de corrosión y de pasivación (tablas 19 y 20), lo que se traduce en un incremento en las velocidades de disolución activa y pasiva (fig. 33 y 34). En las figuras 49 y 50 se puede observar cómo las curvas del TiG2 y Ti6Al4V respectivamente se desplazan hacia valores más negativos de potencial y mayores densidades de corriente en el medio $\text{ASF}^- \text{pH}3$, indicando un aumento de la velocidad de corrosión de ambos materiales en ese medio. Estos resultados coinciden con los del estudio de Reclaru y Meyer (40), en el que se evidencia mediante ensayos electroquímicos y microscopía electrónica (SEM) una destrucción local de la superficie pasivada del Ti a pH3 en presencia de fluoruros, no encontrando alteraciones en el intervalo de pH analizado de 6,15 a 3,5. Estudios posteriores como los de Joska y Fojt (85), y Lindholm-Sethson y Ardlin (86) corroboran la desestabilización de la capa pasiva del Ti y una lenta repasivación en medio ácido con alta concentración de fluoruros, poniendo de manifiesto que tratamientos dentales con elevada concentración de flúor pueden tener consecuencias negativas en los implantes.

Los iones fluoruro interfieren en la formación de la capa pasiva de óxido de titanio mostrando una estructura de dos capas: una interna más densa y otra externa porosa, que podría indicar que la capa pasiva de TiO_2 se destruye significativamente por el ataque de los fluoruros formando complejos solubles Ti-F identificados como Na_2TiF_6 , como sugieren los estudios de Huang y Lee (87), y TiF_6 según Reclaru y Meyer (40).

Topográficamente, el proceso de corrosión resulta diferente entre el Ti c.p y la aleación Ti6Al4V, ya que el Ti c.p presenta picaduras mientras que la aleación sufre un proceso generalizado con microgrietas, incrementándose la rugosidad superficial en ambos materiales y liberándose mayor cantidad de iones al medio (88). Aunque la aleación de titanio presenta mejores propiedades mecánicas que

el Ti c.p, su capa pasiva es menos resistente, produciéndose liberación de Al y V al medio (89).

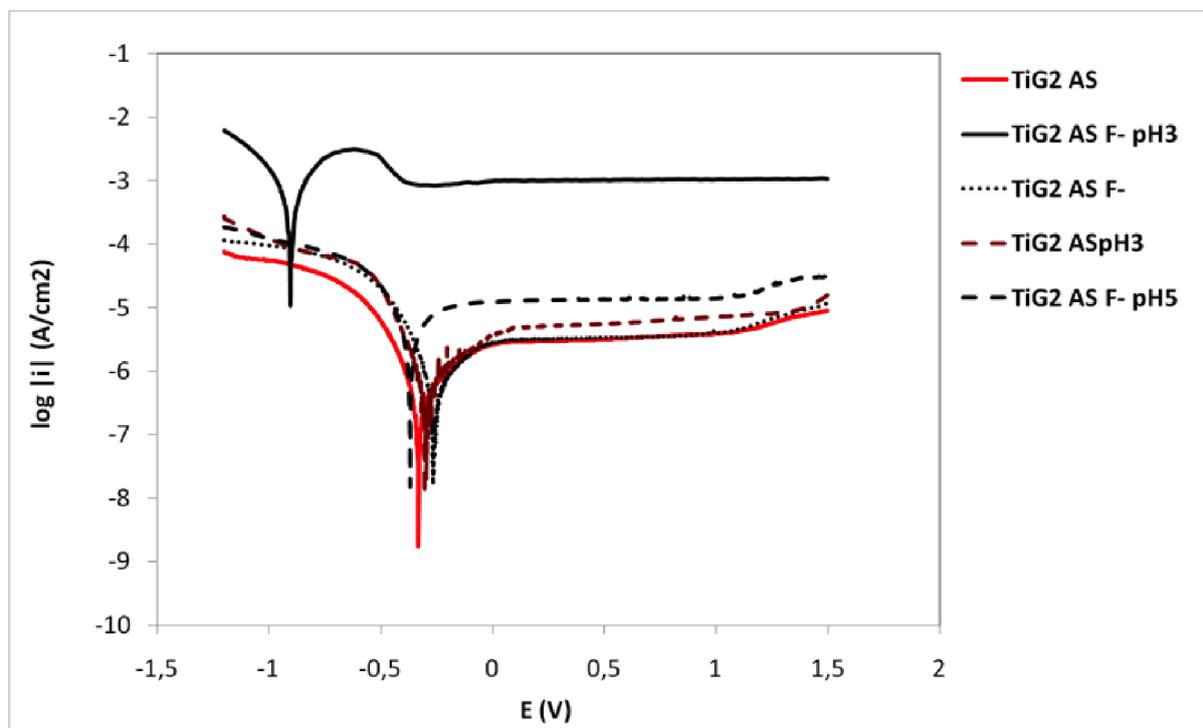


Figura 49. Curvas potenciodinámicas del Ti c.p grado II en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

TiG2	OCP (mV)		E _{corr} (mV)		i _{corr} (μA/cm ²)		i _p (μA/cm ²)		E _b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
AS	-309,00	11,31	-311,50	23,33	0,22	0,07	3,33	0,25		
AS pH3	-245,00	19,80	-297,50	7,78	0,16	0,01	4,79	0,96		
AS F ⁻	-277,00	14,14	-271,50	14,85	0,20	0,04	3,81	0,64		
AS F ⁻ pH5	-428,50	31,82	-383,50	24,75	2,20	0,28	13,50	0,00		
AS F ⁻ pH3	-954,00	26,87	-925,00	35,36	238,00	39,60	940,56	111,93		

Tabla 19. Parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas del Ti c.p grado II en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

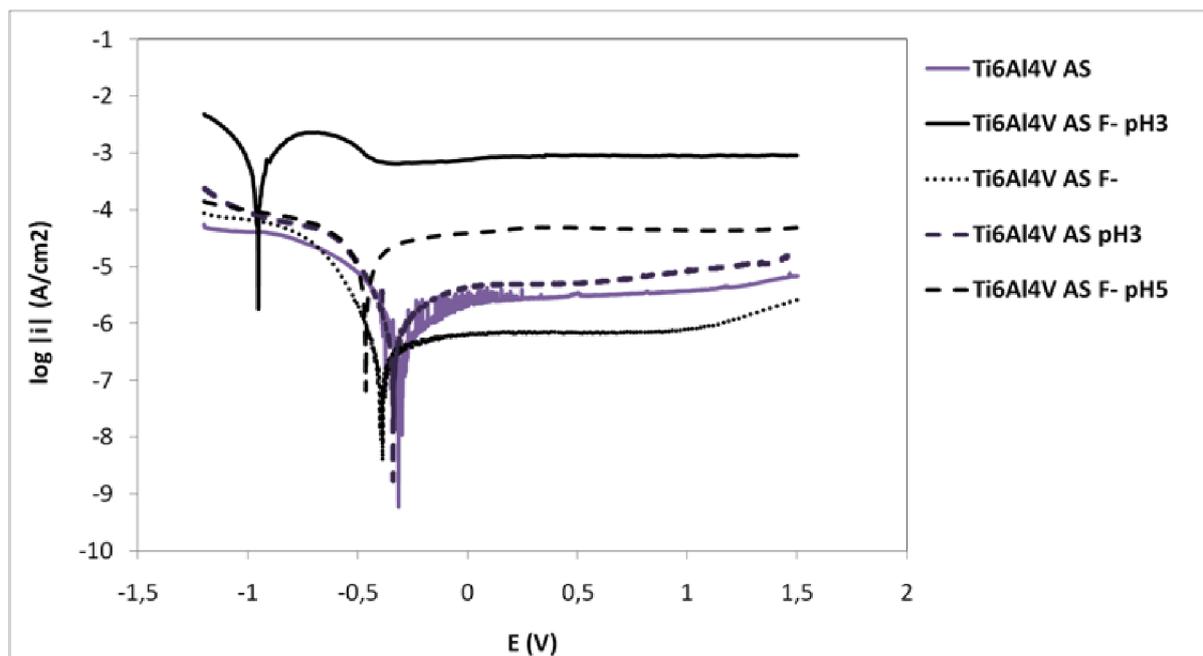


Figura 50. Curvas potenciodinámicas de la aleación Ti6Al4V en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

Ti6Al4V	OCP (mV)		E _{corr} (mV)		i _{corr} (μA/cm ²)		i _p (μA/cm ²)		E _b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
AS	-281,00	31,11	-305,00	4,24	0,06	0,07	3,34	0,55		
AS pH3	-297,00	42,43	-343,50	0,71	0,41	0,28	5,70	0,83		
AS F ⁻	-313,00	21,21	-389,50	6,36	0,06	0,02	0,76	0,08		
AS F ⁻ pH5	-520,50	0,71	-453,00	14,14	4,74	0,33	50,80	3,68		
AS F ⁻ pH3	-963,50	9,19	-947,00	7,07	293,50	67,18	975,23	114,79		

Tabla 20. Parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas de la aleación Ti6Al4V en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

Para analizar el efecto del pH y de la concentración de fluoruros sobre el comportamiento electroquímico del Ti y sus aleaciones se ha representado en la figura 51 el diagrama de equilibrio de las especies de fluoruros y su concentración a diferentes valores de pH según la constante de equilibrio ácido del ácido fluorhídrico (K_H): HF <---> H⁺ + F⁻

$$K_H = [H^+] [F^-] / [HF]$$

De esta manera, conocida la concentración de fluoruros y el pH del medio se puede predecir si se producirá o no corrosión del Ti y aleación de Ti. Según este equilibrio, en el medio ASF⁻pH3 la concentración de las especies implicadas es: $1 \cdot 10^{-3}$ M para $[H^+]$, $1 \cdot 10^{-11}$ M para $[OH^-]$, $2,02 \cdot 10^{-2}$ M para $[F^-]$ y $2,98 \cdot 10^{-2}$ para $[HF]$.

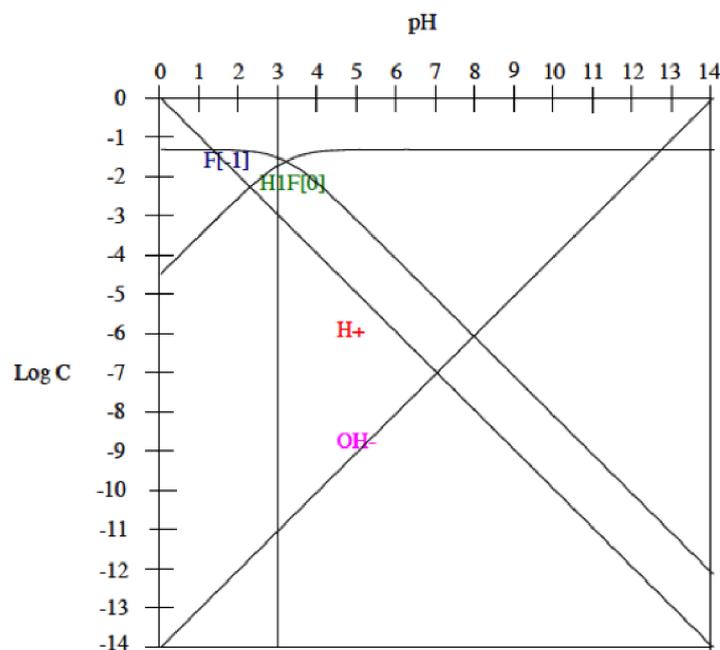


Figura 51. Diagrama de equilibrio de las especies en soluciones de NaF a diferentes valores de pH, donde C es la concentración molar de las especies.

De acuerdo con los estudios de Nakagawa et al. (83), la resistencia a la corrosión del titanio está controlada por la concentración de HF y depende del valor de pH y de la concentración total de flúor en el medio. En condiciones ácidas, 30ppm de $[HF]$ podría suponer la destrucción de la capa pasiva del Ti. Dado que el pH utilizado en esta Tesis es de 3, la concentración de $[HF]$ es mayor (alrededor de 60ppm) que los publicados (30ppm).

Kwan et al. (2005) (90) también confirman que en presencia de esas cantidades de HF la capa pasiva en las aleaciones de titanio no es estable.

En cuanto a las aleaciones empleadas para prótesis, la mayoría de estudios publicados hacen referencia a la caracterización electroquímica de dichas aleaciones en saliva artificial y condiciones estándar de pH y temperatura, pero a diferencia de lo que ocurre con el Ti y aleaciones de Ti, existe poca información del efecto combinado del pH ácido en un medio con alta concentración de fluoruros. La mayoría de estudios publicados hacen referencia solo al pH ácido del medio sobre aleaciones de uso odontológico, o al efecto de colutorios de flúor sobre brackets y arcos de ortodoncia, pero no a la combinación de ambas variables sobre aleaciones para estructuras protésicas.

En los resultados obtenidos en la situación más extrema estudiada (ASF⁻pH3) (fig. 32b) encontramos que la aleación noble de Au muestra una gran estabilidad de su capa pasiva, coincidiendo con lo descrito en la literatura (91). La aleación de NiCrTi, al igual que sucedía en el medio de referencia (AS) representa la peor alternativa a la aleación noble, ya que en presencia de fluoruros y a pH ácido empeora su resistencia a la corrosión, no encontrando dominio pasivo en las curvas obtenidas para este material. La aleación NiCrTi sufre una transición catódica-anódica sin pasividad. Estos resultados ponen de manifiesto que la reducción del pH del medio y la presencia de fluoruros no afectan en gran medida a las aleaciones nobles pero sí a las de base Ni, aumentando todavía más su velocidad de corrosión, y por tanto, incrementando la liberación de iones Ni al organismo (92, 93, 94).

Según los cálculos de la V_{corr} realizados en este estudio, la liberación activa de iones en la aleación NiCrTi pasaría de 11,3 mg/cm².año en AS a 419,4 mg/cm².año en ASF⁻pH3, siendo estos valores destacadamente altos con respecto al resto de materiales y medios analizados, y respecto a la normativa de la UE para la liberación de Ni al organismo. Estos resultados nos llevaron a considerar las aleaciones de CoCr como la mejor alternativa a las nobles de oro cuando tenemos que realizar estructuras protésicas de metal-porcelana para reducir costes. En los ensayos de estas aleaciones en los diferentes medios

podemos observar que la aleación forjada de CoCr que se utiliza para la confección de las supraestructuras por procedimientos de CAD-CAM, presenta una gran estabilidad de su comportamiento electroquímico en las diferentes condiciones de pH y fluoruros del medio (fig. 52, tabla 21), y por tanto también el que sufre menos incremento en la velocidad de disolución activa y pasiva en ASF-pH3.

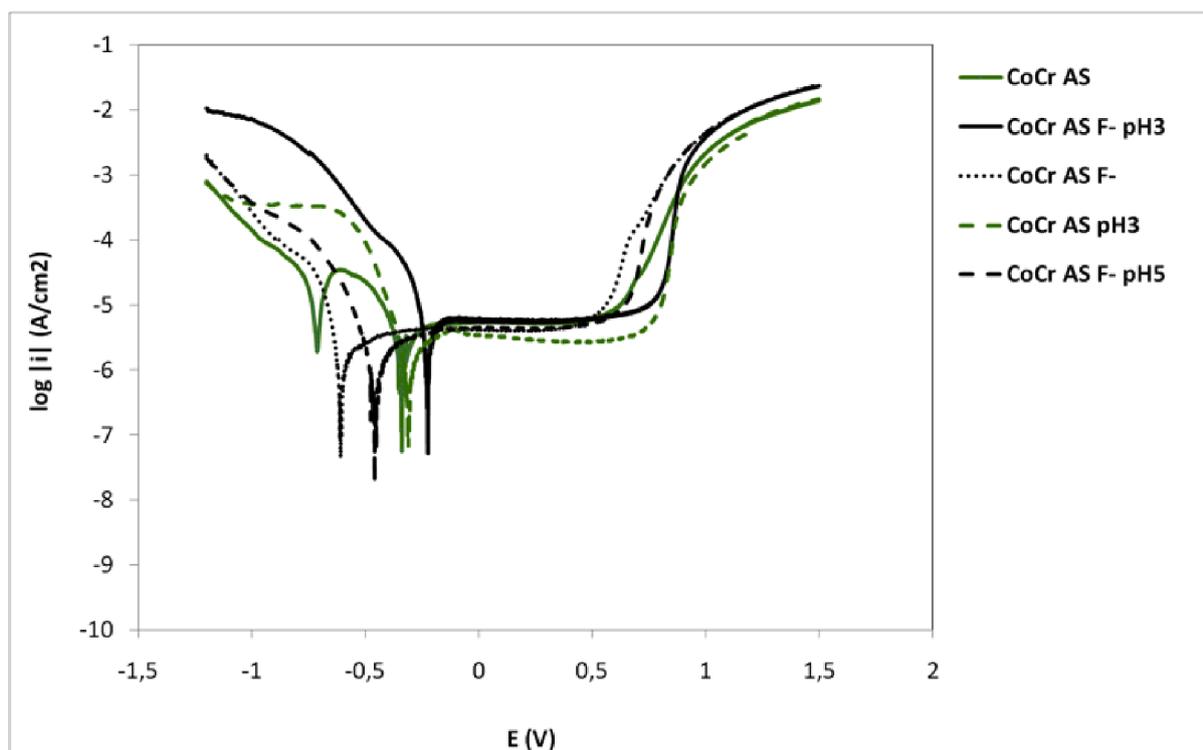


Figura 52. Curvas potenciodinámicas de la aleación CoCr forjada (para estructuras CAD-CAM) en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

CoCr	OCP (mV)		E _{corr} (mV)		i _{corr} (μA/cm ²)		i _p (μA/cm ²)		E _b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
AS	-229,50	9,19	-342,00	1,41	1,31	0,14	5,32	0,01	790,00	0,00
AS pH3	-297,50	27,58	-322,00	18,38	1,08	0,25	3,87	1,33	854,00	1,41
AS F ⁻	-419,50	30,41	-624,00	24,04	1,27	0,39	4,06	0,09	662,50	0,71
AS F ⁻ pH5	-280,00	29,70	-461,50	4,95	0,59	0,01	4,58	0,17	728,00	1,41
AS F ⁻ pH3	-157,50	16,26	-215,00	16,97	2,56	0,42	5,50	0,14	849,00	1,41

Tabla 21. Parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas de la aleación CoCr forjada (para estructuras Cad-Cam) en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

Por lo que respecta a la aleación CoCr COL para estructuras obtenidas por procedimiento de colado, el pH ácido del medio parece tener más influencia que los fluoruros, ya que como podemos observar en los parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas en los diferentes medios (fig. 53, tabla 22), al reducir a 3 el pH de la saliva artificial, las densidades de corriente de corrosión y pasivación aumentan un orden de magnitud con respecto a los medios AS y ASF^- en los que el pH es 6,5, e incluso respecto al medio ASF^- pH5. Al igual que sucedía con el Ti y Ti6Al4V, la peor situación se obtiene en la combinación de fluoruros y pH3, aunque en este caso el E_{corr} aumenta y el E_b no sufre variaciones apreciables, destacando principalmente el incremento de i_{corr} y sobre todo de i_p hasta 3 órdenes de magnitud, lo que se traduce en aumento de las disoluciones activa y pasiva respectivamente. Este hecho lo debemos tener en cuenta a la hora de establecer la combinación implante-prótesis y seleccionar entre uno u otro tipo de aleación de CoCr.

Estos resultados estarían en consonancia con el estudio retrospectivo a 18 años de Teigen y Jokstad (95), en el que comparan el uso de estructuras de CoCr con las de Au tanto para cerámica como para resina. Los autores concluyen que dado los resultados a largo plazo que se han obtenido con las aleaciones de CoCr, la utilización actual de procedimientos CAD-CAM frente a los colados, y el hecho de que la aleación de CoCr presenta una gran estabilidad dimensional con las cerámicas de alta fusión frente a otras aleaciones, es hora de considerar esta aleación como la de elección a la hora de fabricar las supraestructuras de prótesis fija implantosoportada, permitiendo reducir costes con resultados comparables a las aleaciones nobles de oro a largo plazo.

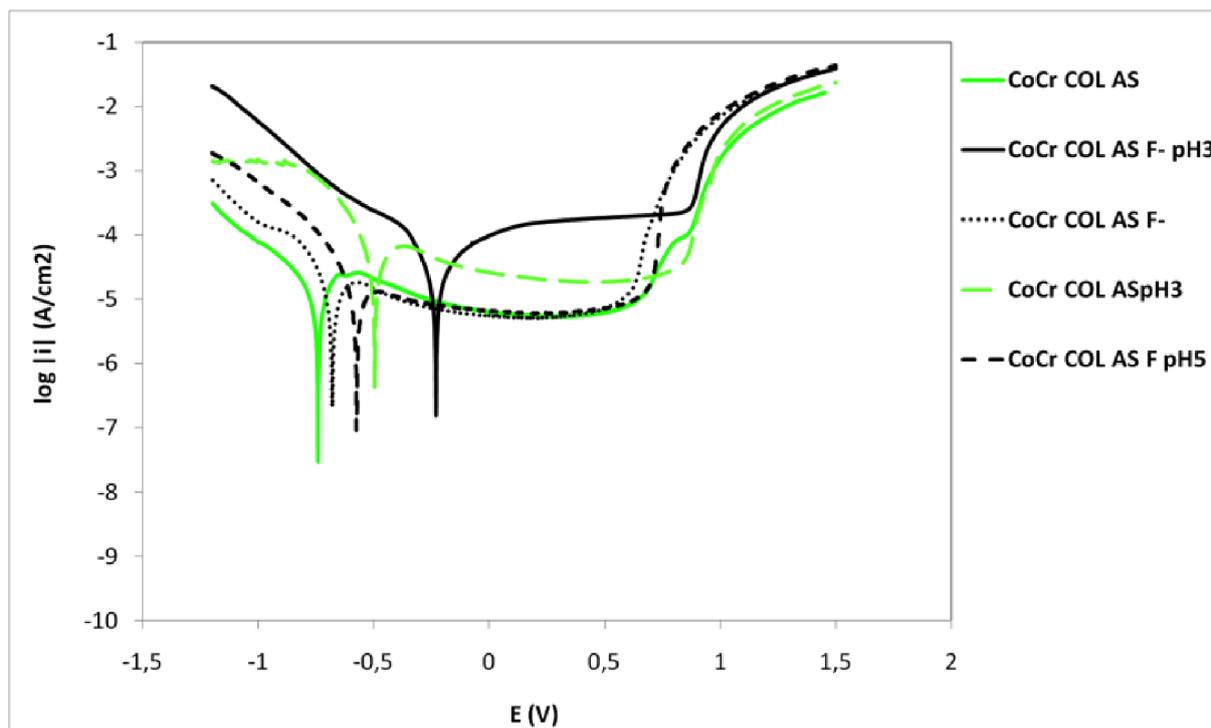


Figura 53. Curvas potenciodinámicas de la aleación CoCr COL en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

CoCr COL	OCP (mV)		E _{corr} (mV)		i _{corr} (μA/cm ²)		i _p (μA/cm ²)		E _b (mV)	
	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV	MEDIA	DESV
AS	-611,00	16,97	-738,00	7,07	5,14	0,49	6,39	0,04	853,00	5,66
AS pH3	-437,00	9,90	-494,00	2,83	16,85	6,58	20,65	1,06	879,00	4,24
AS F ⁻	-595,00	33,94	-691,00	14,14	6,65	0,22	5,79	0,23	680,50	0,71
AS F ⁻ pH5	-567,50	14,85	-592,00	26,87	5,88	0,60	6,47	0,17	734,00	0,00
AS F ⁻ pH3	-237,50	13,44	-246,00	21,21	10,28	1,25	189,78	8,87	890,00	7,07

Tabla 22. Parámetros obtenidos de las curvas potenciodinámicas de la aleación CoCr COL en los diferentes medios estudiados, con y sin 1000ppm de F⁻ y a diferentes valores de pH.

La influencia del pH sobre la estabilidad del Cr puede observarse en su diagrama de Pourtbaix (representación gráfica del potencial en función del pH en condiciones termodinámicas estándar) (fig.54). Esta representación delimita las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio determinado, desde el punto de vista termodinámico.

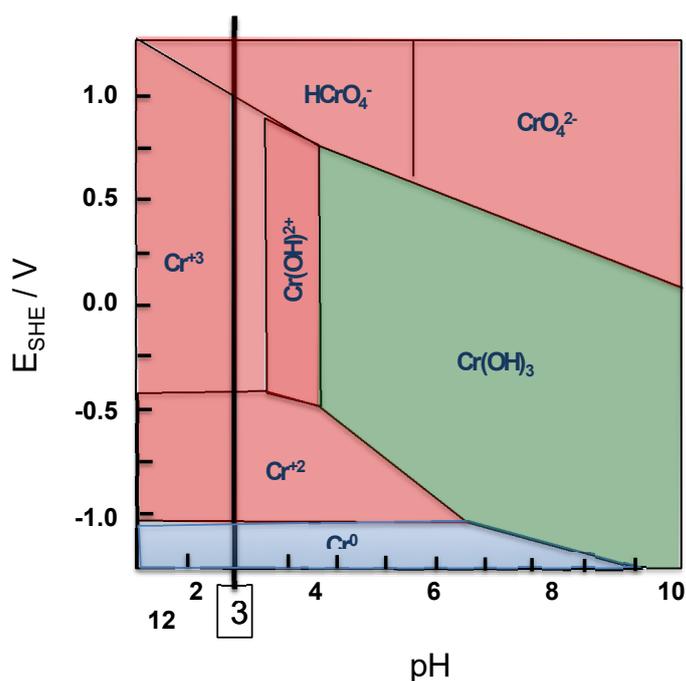


Figura 54. Diagrama de Pourtbaix del Cromo en medio acuoso y condiciones estándar. El color verde indica la zona de pasividad, el color azul la zona de inmunidad, y el rojo la corrosión.

Las líneas horizontales indicarían las reacciones que dependen solo del potencial, las verticales las que dependen solo del pH, y las oblicuas las que dependen tanto del potencial como del pH. A valores más bajos de pH el óxido de cromo no es estable. La especie estable del Cr es el Cr^{+3} . Así, por ejemplo, bajo las condiciones de Ph3 seleccionadas en esta Tesis Doctoral, la especie de cromo termodinámicamente estable en el rango de potenciales estudiados es el Cr^{+3} , una especie soluble que no forma productos insolubles que permitan la pasividad del metal.

Influencia de la composición del material y del medio oral simulado en la corrosión galvánica entre implantes y supraestructuras.

El titanio y la aleación titanio-aluminio-vanadio son los materiales más comúnmente utilizados para la fabricación de implantes dentales por su excelente biocompatibilidad, sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión, sin embargo, no existe un consenso en la selección del material más adecuado para la confección de las estructuras de prótesis sobre implantes. El incremento del coste de las aleaciones nobles de oro ha llevado a utilizar otras aleaciones no nobles, empleadas con éxito durante muchos años en prótesis fija por sus buenas propiedades mecánicas, fácil manejo de laboratorio, buena adherencia a la cerámica y menor coste, sin evidencia clara de efectos biológicos adversos. Pero al hablar de sistemas implante-prótesis debemos considerar no sólo el comportamiento electroquímico individual de cada uno de los materiales que lo componen, sino también el contacto físico entre dos metales diferentes en un medio agresivo, como es el medio oral, ya que puede dar lugar a fenómenos de corrosión galvánica por la diferencia de potenciales que se establece entre ellos. La interacción galvánica que se establece entre ambos componentes en el medio oral puede influir en la superficie del implante y en la interfase hueso-implante, constituyendo un factor clave en el éxito o fracaso del implante y su restauración. La liberación de iones metálicos causada por la corrosión galvánica puede generar respuestas localizadas o generalizadas en el huésped, causando reacciones de hipersensibilidad o alergia y respuesta osteolítica en el hueso alrededor de los implantes contribuyendo a su fracaso (35, 96). Asimismo, algunos autores han descrito fracturas de implantes y de aditamentos de la restauración protésica como consecuencia de la corrosión galvánica (97, 98).

Los estudios de corrosión galvánica entre implantes de titanio y aleaciones metálicas utilizadas para las supraestructuras muestran por lo general corrientes

galvánicas bajas en AS (41, 99), actuando el Ti como ánodo en las combinaciones con aleaciones nobles de Au y Pd, y como cátodo en combinación con aleaciones no nobles. Venugopalan y Lucas (39) concluyen en su estudio que las combinaciones de Ti con aleación noble (base Au y Ag-Pd) son las menos susceptibles de sufrir fenómenos de corrosión galvánica, seguidas de las combinaciones de CoCrMo/Ti, NiCr/Ti y aleaciones de base Fe/Ti, mientras que las aleaciones de NiCrBe combinadas con Ti son susceptibles de sufrir aceleración de su corrosión por el efecto galvánico. Taher y Jabab (9) encontraron también una elevada resistencia a la corrosión galvánica en las combinaciones de Ti con aleaciones de base de Au, CoCr y AgPd, mientras que las de NiCr fueron las más susceptibles de sufrir corrosión galvánica. Esto coincide con otros estudios como los de Ozkomur et al. (100), Grosogeat et al. (41), o Cortada et al. (7).

En el presente trabajo, el estudio de la corrosión galvánica entre el Ti cp. Grado 2 y las aleaciones consideradas para la supraestructura protésica se llevó a cabo mediante la combinación de las curvas potenciodinámicas obtenidas en el análisis individual de cada material, aplicando la teoría del potencial mixto, y mediante ZRA.

Según la teoría del potencial mixto, en AS el TiG2 actuó de ánodo en combinación con la aleación de Au y como cátodo en el resto de situaciones, coincidiendo con lo descrito en la literatura, sin embargo, a diferencia de lo descrito por otros autores, encontramos que se establece par galvánico por la diferencia de potenciales entre TiG2/Au, y CoCr COL/TiG2 (fig.37b y 37d respectivamente). De esta manera, según la relación i_g/i_{corr} , la velocidad de corrosión de la aleación CoCr COL se ve acelerada hasta 4 veces con respecto a su velocidad de corrosión individual (fig.39, tabla 13). Para el par TiG2/Au, la relación i_g/i_{corr} no puede ser considerada de la misma manera, ya que el cruce de la rama catódica del Au se produce en el amplio rango de pasividad del TiG2, y

debido a la gran estabilidad de la capa pasiva de TiO_2 y su capacidad de repasivación en AS, el Ti quedaría protegido frente al efecto galvánico.

Cabe destacar también que a diferencia de lo descrito en la literatura, la aleación NiCr considerada en este estudio no presenta susceptibilidad a la corrosión galvánica, posiblemente porque carece de Be en su composición y además contiene un 4% de Ti, presentando un E_{corr} similar al del TiG2, por lo que no se puede considerar que se establezca par galvánico entre ellos. No obstante, esta aleación fue descartada como alternativa a la aleación noble de oro por presentar una zona de pasividad muy estrecha, con un potencial de rotura de su capa pasiva que se sitúa en el rango de potenciales que puede ser registrado en la cavidad oral y por tanto gran susceptibilidad de sufrir corrosión, aunque ésta no se vea acelerada por el efecto galvánico.

En el estudio de la corrosión galvánica por medidas directas mediante ZRA en AS no se registró paso de corriente entre el TiG2 y las aleaciones consideradas como alternativa a la aleación de base de Au (CoCr, CoCr COL, y Ti6Al4V), indicando que en este medio el efecto galvánico es despreciable (fig.41a, 42a, y 43a respectivamente). Sin embargo, en $\text{ASF}^- \text{pH}3$, se registra un paso de corriente del WE1 (TiG2) al WE2 en el caso de las aleaciones de CoCr (fig. 41a) y CoCr COL (fig.42a), actuando de ánodo en ambos casos el TiG2. En la combinación con Ti6Al4V es paso de corriente se da en sentido contrario, siendo el TiG2 el cátodo.

Esta situación queda igualmente reflejada en el estudio de la corrosión galvánica por la teoría del potencial mixto en $\text{ASF}^- \text{pH}3$, donde se observa la influencia del medio en la corrosión galvánica entre implante y supraestructura, generándose una gran diferencia entre el potencial catódico y anódico en todas las combinaciones excepto con el Ti6Al4V, que se vio afectado al igual que el TiG2 por la presencia de F^- en el medio ácido (tabla 12).

Las diferencias encontradas en los resultados de corrosión galvánica obtenidos mediante ZRA y las curvas potenciodinámicas aplicando la teoría del potencial

mixto obedecen al rango de potenciales en los que se cuantifica la densidad de corriente galvánica (directamente proporcional a la velocidad de corrosión galvánica) en cada caso. En los ensayos de ZRA no se aplica ningún potencial externo al sistema, se mide la densidad de corriente galvánica en ausencia de polarización al potencial a circuito abierto que se establece entre cada uno de los pares seleccionados. Puesto que en la mayoría de las aleaciones estudiadas el mecanismo de corrosión es la disolución pasiva (excepto el titanio en medio ácido y presencia de fluoruros), el potencial galvánico al cual se mide la velocidad de corrosión galvánica se corresponde con velocidades de disolución pasiva. Sin embargo, en el caso de la aplicación de la teoría del potencial mixto, para cuantificar el efecto de la corrosión galvánica en cada uno de los pares de materiales se realiza una polarización del sistema en un determinado rango de potenciales para cada material individualmente.. En este caso el potencial al cual se cruzan las ramas anódica y catódica (y que determina la densidad de corriente galvánica) puede darse en una zona de disolución pasiva o de disolución activa de la aleación que actúa de ánodo. En este último caso, las velocidades de corrosión galvánica determinadas serán mucho mayores que las que realmente se puedan dar en el medio oral. En cualquier caso, la necesidad de llevar a cabo las curvas potenciodinámicas y poder aplicar la teoría del potencial mixto permite tener un conocimiento general del comportamiento de cada uno de los materiales en un medio concreto.

Otro factor que debe ser considerado por su influencia sobre la corrosión galvánica del sistema implante-prótesis es el tipo de unión entre ambos, ya que según refleja el estudio de Al-Ali et al. (46), la presencia de un gap entre implante-prótesis produciría un aumento en la corrosión por la reducción en la concentración de oxígeno en la grieta.

Resulta difícil comparar los valores obtenidos en este estudio con los que reflejan otros estudios publicados debido a la gran variabilidad en la composición de las aleaciones de uso dental comercializadas, así como también

por la gran variabilidad en la composición de los electrolitos empleados y sus condiciones de pH. Una de las limitaciones de este estudio es que el cálculo de iones liberados por la corrosión debe ser estimado por medidas indirectas a partir de la i_{corr} e i_p al no disponer de aparatología con sensibilidad suficiente para medir la cantidad de iones disueltos de cada componente de la aleación en el electrolito en el que se ha realizado el ensayo.

CONCLUSIONES

"Daría todo lo que sé por la mitad de lo que ignoro"

René Descartes

VI. CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en el presente estudio *in vitro* del comportamiento frente a la corrosión de aleaciones comúnmente utilizadas en implantología oral (TiG2, Ti6Al4V, Au, CoCr forjado, CoCr colado y NiCrTi), se pueden establecer las siguientes conclusiones:

1. De la caracterización individual de cada uno de los materiales estudiados se puede concluir que todos ellos presentan pasividad espontánea, sin embargo, el dominio de pasividad de la aleación NiCrTi es muy estrecho, pudiendo sufrir rotura de la capa pasiva a valores de potencial registrados en la cavidad oral. Es por tanto el material menos estable desde el punto de vista electroquímico para su uso en la cavidad oral, mientras que las aleaciones Ti6Al4V y CoCr forjado se muestran como mejor alternativa a la aleación noble de oro para la fabricación de las prótesis sobre implantes.
2. El efecto galvánico en la combinación de implantes de titanio grado 2 con estructuras CAD-CAM de Ti6Al4V y CoCr forjado en saliva artificial es despreciable, siendo éstas últimas más apropiadas para sustituir a las aleaciones nobles de oro. La combinación de TiG2 con estructuras de CoCr colado podría generar aceleración de la corrosión de la supraestructura por efecto galvánico según la teoría del potencial mixto (cuando el mecanismo de corrosión es la disolución activa), no siendo así en los ensayos realizados con ZRA (*Zero Resistance Ammeter*) (cuando el mecanismo de corrosión es disolución pasiva).
3. En el estudio de la influencia de los fluoruros presentes en el medio y las variaciones de pH que pueden tener lugar en la cavidad oral se ha visto que:

- La presencia de fluoruros en saliva artificial (AS), a pH 6,5 no produce modificaciones en el comportamiento electroquímico de las aleaciones estudiadas.
- La reducción del pH del medio de referencia, desde pH 6,5 a pH 3, tampoco produce variaciones significativas en el comportamiento electroquímico de las aleaciones estudiadas. Todas ellas mantienen su pasividad y las velocidades de disolución metálica en el mismo orden de magnitud.
- La presencia de 1000 ppm de ión flúor combinado con el pH ácido del medio (inferior a 3,5) sí que afecta al comportamiento electroquímico del TiG2, aleación Ti6Al4V, aleación CoCr colado y aleación NiCrTi, incrementando considerablemente sus velocidades de corrosión individual, tanto activa como pasiva. El análisis de la corrosión galvánica en $\text{ASF}^- \text{pH}3$ (mediante las dos técnicas consideradas: teoría del potencial mixto y ZRA), confirman el efecto galvánico entre el TiG2 y el resto de aleaciones (CoCr forjado, CoCr colado y Ti6Al4V). En estos pares se registra paso de corriente desde el TiG2, que actúa de ánodo, a la aleación de prótesis que lo hace de cátodo. Se aprecia por tanto la influencia del medio cuando se combinan ambas variables: un valor de pH por debajo de 3,5 y la elevada concentración de fluoruros, sobre la corrosión galvánica del sistema implante-prótesis.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

"No te tomes la vida demasiado en serio, jamás saldrás vivo de ella"

Ernest Hemingway

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. Vol 1. 5ª ed. Madrid: Editorial médica Panamericana; 2009. p.99-107.
3. Bränemark P-I, et al. Intra-osseous anchorage of dental prostheses. Scand J Plast Reconstr Surg. 1969; 3: 81-100
4. David F Williams. Definitions in biomaterials : proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials; 1986 March 3-5; Chester, England.
5. 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.51-9.
6. Zerón A. Oseointegración: serendipia o razonamiento científico. Rev Mex Odon Clin. 2006; 1(4): 4-9.
7. Cortada M., Giner LL., Costa S., Gil F.J., Rodríguez D., Planell J.A. Galvanic corrosion behaviour of titanium implants coupled to dental alloys. J Mater Sci Mater Med. 2000; 11: 287-93.
8. Lucas LC, Lemons JE. Biodegradation of restorative metallic systems. Adv Dent Res. 1992; 6: 32-7.
9. Taher NM, Al Jabab AS. Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. Dental Materials. 2003; 19: 54-9.

10. Syrett B. Introduction. En: Corrosion and degradation of implant materials. Philadelphia: ASTM; 1979. p 1-4.
11. Tuna SH, Pekmez NÖ, Keyf F, Canli F. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dental Materials*. 2009; 25: 1096-103
12. Gil FJ, Ginebra MP, Planell JA. Metales y aleaciones para la sustitución de tejidos duros. *Biomecánica*. 1999; 7(13): 73-8.
13. ASTM Standard F67-95, 1995, "Standard Specification for Unalloyed Titanium for Surgical Implant Applications", ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995, DOI: 10.1520/F0067, www.astm.org
14. Been J, Grauman J.S. Titanium and Titanium Alloys. En: R. Wiston Revie. *Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition*. Canadá. John Wiley & Sons, Inc.; 2000. p.863-85.
15. Milosev I, metikos-Hukovic M, Strehblow H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. *Biomaterials*. 2000; 21: 2103-13.
16. Hanawa T, Ota M. Characterization of surface-film formed on titanium in electrolyte using XPS. *Appl Surf Sci*. 1992; 55: 269-76.
17. Marino CEB, Mascaro LH. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier. *J Electroanal Chem*. 2004; 568: 115-20.
18. Kasemo B. Biocompatibility of titanium implants: surface science aspects. *J. Prosthet Dent*. 1983; 49: 832-7.
19. 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 J Oral Maxillofac Implants*. 1990; 5: 264-71.

20. Balkin BE. Implant dentistry: historical overview with current perspective. *Int J Oral Implantol*. 1988; 5: 27-8.
21. Walkiden G.W, Jarman R.A. The noble metals. En: Shreir L.L, Jarman R.A. Burstein G.T. *Corrosion*. Vol 1. Third edition. Great Britain: Butterworth-Heinemann; 1993. p.3-27.
22. Marti A. Cobalt-base alloys used in bone surgery. *Injury*. 2000; 31: 18-21.
23. Brunski JB. Classes of materials used in medicine. En: Buddy D. Partner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, et al. *Biomaterials Science*. Academic Press, Inc; 1996. p. 37-50.
24. Baboian R, editor, *Corrosion Tests and Standards- Application and Interpretation*, ASTM, Philadelphia, PA, 1995, p.486.
25. Crook P, Silence W.L. Cobalt Alloys. En: R. Wiston Revie. *Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition*. Canadá. John Wiley & Sons, Inc.; 2000. p.717-28.
26. 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: 378-85.
27. Agarwal D.C. Nickel and Nickel Alloys. En: R. Wiston Revie. *Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition*. Canadá. John Wiley & Sons, Inc.; 2000. p. 831-51.
28. Talladium International Implantology. "Tilite[®] con titanio". Lérida. [Citado: 16-4-2014]. Disponible en: http://www.talladiumes.com/producto_aleaciones_tilite/.
29. ASTM Standard G15, 2007, "Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, DOI: 10.1520/G0015-07, www.astm.org
30. Dieter Landolt. Corrosion reaction rates. En: Taylor and Francis Group, LLC. *Corrosion and surface chemistry of metals*. First edition CRC Press; 2007. p.119-78.

31. ASTM Standard G5, 2013, "Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, DOI: 10.1520/G0005-13, www.astm.org.
32. Otero Huerta E. Corrosión y degradación de materiales. Madrid: Editorial Síntesis S.A.; 2001.
33. González J.A. Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas. Madrid: CSIC; 1989.
34. Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res.* 2009; 20: 91-8.
35. 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.
36. Von Fraunhofer J.A. Corrosion in the oral cavity. En: Shreir L.L., Jarman R.A, Burstein G.T. Corrosion. Metal/environment reactions. vol 1. Third edition. Great Britain. Butterworth-Heinemann; 1993. p.155-63.
37. Harvey P.H. *Galvanic Corrosion*. ASTM STP 978. Philadelphia (1988), 7, 8.
38. Lemons JE, Lucas LC, Johansson B. Intraoral corrosion resulting from coupling dental implants and restorative metallic systems. *Implant Dent.* 1992; 1: 107-12.
39. Venugopalan R, Lucas L.C. Evaluation of restorative and implant alloys galvanically coupled to titanium. *Dent Mater.* 1998; 14: 165-72.
40. Reclaru L and Meyer JM. Effects of fluorides on titanium and other dental alloys in dentistry. *Biomaterials.* 1998; 19: 85-92.
41. Grosgeat B, Reclaru L, Lissac M, Dalard F. Measurement and evaluation of galvanic corrosion between titanium/Ti6Al4V implants and dental alloys by electrochemical techniques and auger spectrometry. *Biomaterials.* 1999; 20: 933-41.

42. Foti B, Tavitian P, Tosello A, Bonfil J.J, Franquin J.C. Polymetallism and osseointegration in oral implantology: a pilot study on primate. *J Oral Rehabil.* 1999; 26: 495-502.
43. Horasawa N, Takahashi S, Marek M. Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam. *Dental Materials.* 1999; 15: 318-22.
44. Oh K-T, Kim K-N. Electrochemical properties of suprastructures galvanically coupled to a titanium implant. *J Biomed Mater Res Part Appl Biomater.* 2004; 70B: 318-31.
45. Sutow EJ, Wayne WA, Taylor JC, Hall GC. In vivo galvanic currents of intermittently contacting dental amalgam and other metallic restorations. *Dental Materials.* 2004; 20: 823-31.
46. Al-Ali S, Oshida Y, Andres CJ, Barco MT, Brown DT, Hovijitra S, Hito M, Nagasawa S, Yoshida T. Effects of coupling methods on galvanic corrosion behavior of commercially pure titanium with dental precious alloys. *Biomed Mater Eng.* 2005; 15: 307-16.
47. Ciszewski A, Baraniak M, Urbanek-Brychczyńska M. Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys. *Dental Materials.* 2007; 23: 1256-61
48. Chung CH, Kim HJ, Jeong YT, Son MK, Jeong YH, Choe HC. Electrochemical behavior of dental implant system before and after clinical use. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009; 19: 846-51.
49. Yamazoe M. Study of corrosion of combinations of titanium/Ti-6Al-4V implants and dental alloys. *Dent Mater J.* 2010; 29(5): 542-53.
50. Mese H, Matsuo R. Salivary secretion, taste and hyposalivation. *J Oral Rehabil.* 2007; 34: 711-23.
51. Von Fraunhofer A, Rogers M. Dissolution of dental enamel in soft drinks. *Gen Dentistry* 2004; Jul-Aug: 308-12.

52. Jacobs JJ, Gilbert JL, Urbani RM. Corrosion of metal orthopaedic implants. *J Bone Joint Surg Am.* 1998; 80: 268-82.
53. Siirila HS, Kononen M. The effect of oral topical fluorides on the surface of commercially pure titanium. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 1991; 6: 50-4.
54. 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.
55. Toumelin-Chemla F, Rouelle F, Burdairon G. Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium. *J Dent.* 1996; 24: 109-15.
56. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent.* 2000; 83: 223-34
57. Ameer MA, Khamis E, Al-Motlaq M. Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys. *Corros Sci.* 2004; 46: 2825-36.
58. Ewers GJ, Greener EH. The electrochemical activity of the oral cavity – a new approach. *J Oral Rehabil.* 1985; 12: 469-76.
59. Zitter H, Plenk H Jr. The electrochemical behavior of metallic implant materials as an indicator of their biocompatibility. *J Biomed Mater Res.* 1987; 21: 881-96.
60. Bumgardner JD, Lucas LC. Cellular response to metallic ions released from Ni-Cr dental alloys. *J Dent Res.* 1995; 74: 1521-27.
61. Bumgardner JD, Lucas LC. Corrosion and cell culture evaluations of Ni-Cr dental casting alloys. *J Appl Biomater.* 1994; 5: 203-13.
62. Gittens RA, Olivares-Navarrete R, Tannenbaum R, Boyan BD, Schwartz Z. Electrical implications of corrosion for osseointegration of titanium implants. *J Dent Res.* 2011; 90(12): 1389-97.
63. ISO 10271:2001. Dental metallic materials-corrosion test methods

64. Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S, Dalard F, Grosogeat B. Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated?. *Dental Materials*. 2007; 23: 679-87.
65. ASTM G71-81, 2014, Standard Guide for Conducting and Evaluating Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, DOI: 10.1520/G0071, www.astm.org.
66. McIntyre P, Mercer A.D. Corrosion testing and determination of corrosion rates. En: Sheir L.L, Jarman R.A, Burstein G.T. *Corrosion*. Vol 2. Oxford: Butterworth-Heinemann; 1994 (reprinted 2000). p. 1006-121.
67. Igual-Muñoz A, Mischler S. Inter-laboratory study on electrochemical methods for the characterization of CoCrMo biomedical alloys in simulated body fluids. COST 533 Action “Materials for Improved Wear Resistance of Total Artificial Joints”. Valencia and Lausanne, 15 September 2009.
68. Upadhyay D, Panchal MA, Dubey RS, Srivastava VK. Corrosion of alloys used in dentistry: A review. *Mater Sci Eng A*. 2006; 432: 1-11.
69. Llana-Puy C. The role of saliva in maintaining oral health and as an aid to diagnosis. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal*. 2006; 11: E449-55.
70. Walsh LJ. Aspectos clínicos de biología salival para el clínico dental. *J Minim Interv Dent*. 2008; 1(1): 5-23. Español.
71. Leung VW-H, Darvell BW. Artificial salivas for *in vitro* studies of dental materials. *J. Dent*. 1997; 25: 475-84.
72. Meyer JM, Nally JK. Influence of artificial salivas on the corrosion of dental alloys. *J Dent Res*. 1975; 54: 678-83
73. Wataha JC. Alloys for prosthodontic restorations. *J Prosthet Dent*. 2002; 87: 351-63.
74. Manaranche C, Hornberger H. A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dental Materials*. 2007; 23: 1428-37.

75. Roach MD, Wolan JT, Parsell DE, Bumgardner JD. Use of XPS and cyclic polarization to evaluate the corrosion behaviour of six Ni-Cr alloys before and after PMF firing. *J Prosthet Dent.* 2000; 84: 623-34.
76. Wylie CM, Shelton RM, Fleming GJ, Davenport AJ. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. *Dental Materials.* 2007; 23: 714-23.
77. Kocijan A, Milošev I, Pihlar B. Cobalt-based alloys for orthopaedic applications studied by electrochemical and XPS analysis. *J Mater Sci Mater Med.* 2004; 15: 643-50.
78. Saji VS, Choe HC. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2009; 19: 785-90.
79. Gil FJ, Canedo R, Padrós A, Bañeres MV, Arano JM. Fretting corrosion behaviour of ball-and-socket joint on dental implants with different prosthodontic alloys. *BioMed Mater Eng.* 2003; 13: 27-34.
80. Reclaru L, Unger RE, Kirkpatrick CJ, Susz C, Eschler P-Y, Zuercher M-H, Antoniac I, Lüthy H. Ni-Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation. *Mater Sci Eng C.* 2012; 32: 1452-60.
81. Bizar J. Efecto de las variaciones térmicas durante la fusión de los colados en prótesis fija [tesis doctoral]. Barcelona: Universidad de Barcelona, Facultad de Odontología; 1999.
82. Galo R, Ribeiro RF, Rodrigues RC, Rocha LA, de Mattos MdaG. Effects of Chemical Composition on the Corrosion of Dental Alloys. *Braz Dent J.* 2012; 23(2): 141-48.
83. Nakagawa M, Matsuya S, Shiraishi T, Ohtaa M. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behaviour of titanium for dental use. *J Dent Res.* 1999; 78(9): 1568-72
84. Nakagawa M, Matsuya S, Udoh K. Corrosion Behavior of Pure Titanium and Titanium Alloys in Fluoride-containing Solutions. *Dent Mater.* 2001; 20: 305-14

85. Joska L, Fojt J. Corrosion behaviour of titanium after short-term exposure to an acidic environment containing fluoride ions. *J Mater Sci Mater Med*. 2010; 21(2): 481-8.
86. Lindholm-Sethson B, Ardlin BI. Effect of pH and fluoride concentration on the corrosion of titanium. *J Biomed Mater Res A*. 2008; 86A: 149-159.
87. Huang HH, Lee T-H. Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin. *Acad Dent Mater*. 2005; 8: 749-55.
88. Souza J, Barbosa S, Ariza EA, Henriques M, Teughels W, Ponthiaux P, Celis JP, Rocha LA. How do titanium and Ti6Al4V corrode in fluoridated medium as found in the oral cavity? An in vitro study. *Mater Sci Eng C*. 2015; 47: 384-93.
89. Grosgeat B, Boinet M, Dalard F, Lissac M. Electrochemical studies of the corrosion behaviour of titanium and the Ti-6Al-4V alloy using electrochemical impedance spectroscopy. *BioMed Mater Eng*. 2004; 14: 323-31.
90. Kwon YH, Seol HJ, Kim HI, Hwang KJ, Lee SG, Kim KH. Effect of acidic fluoride solution on beta titanium alloy wire. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2005; 73(2): 285-90.
91. López-Alías, JF, Martínez-Gomis J, Anglada JM, Peraire M. Ion release from dental casting alloys as assessed by continuous flow system: Nutritional and toxicological implications. *Dental Materials*. 2006; 22: 832-37.
92. Wataha JC, Lockwood PE, Mettenburg D, Bouillaguet S. Toothbrushing causes elemental release from dental casting alloys over extended intervals. *J Biomed Mater Res*. 2003; 65B: 180-85

93. Schiff N, Dalard F, Lissac M, Morgon L, Grosgeat B. Corrosion resistance of three orthodontic brackets: a comparative study of three fluoride mouthwashes. *Eur J Orthod.* 2005; 27: 541-49.
94. Wataha JC, Lockwood PE, Khajotia SS, Turner R. Effect of pH on element release from dental casting alloys. *J Prosthet Dent.* 1998; Dec80(6): 691-98.
95. Teigen K, Jokstad A. Dental implant suprastructures using cobalt-chromium alloy compared with gold alloy framework veneered with ceramic or acrylic resin: a retrospective cohort study up to 18 years. *Clin Oral Implants Res.* 2012; 23: 853-60.
96. Olmedo D, Fernandez MM, Guglielmotti MB, Cabrini RL. Macrophages related to dental implant failure. *Implant Dent.* 2003; 12: 75-80
97. Tagger Green N, Machtei EE, Horwitz J, Peled M. Fracture of dental implants: Literature review and report of a case. *Implant Dent.* 2002; 11: 137-43.
98. Balshi TJ. An analysis and management of fractured implants: A clinical report. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 1996; 11: 660-6.
99. Reclaru L, Meyer JM. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J Dent.* 1994; 22: 159-68.
100. Ozkomur A, Erbil M, Akova T. Diamondlike carbon coating as a galvanic corrosion barrier between dental implant abutments and Nickel-chromium superstructures. *Int J Oral Maxillofac Implants.* 2013; 28: 1037-47.