



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE ALEACIONES PARA SU
USO COMO IMPLANTES MÉDICOS MEDIANTE TÉCNICAS
ELECTROQUÍMICAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

PRESENTA

Fe Alicia Borrego Saráchaga

MÉXICO, D.F.

2010





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Juan Genescá Llongueras

VOCAL: Profesor: Marco Antonio Talavera Rosales

SECRETARIO: Profesor: Carlos Alberto González Rodríguez

1er. SUPLENTE: Profesor: Carlos Rodríguez Rivera

2° SUPLENTE: Profesor: Vianey Torres Mendoza

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: ANEXO FACULTAD DE QUÍMICA

EDIFICIO D, METALURGIA.

ASESOR DEL TEMA: JUAN GENESCÁ LLONGUERAS

(nombre y firma)

SUPERVISOR TÉCNICO: GONZALO GALICIA AGUILAR

(nombre y firma)

SUSTENTANTE: FE ALICIA BORREGO SARÁCAHAGA

(nombre y firma)

Agradecimientos.

A Dios

Gracias por nunca dejarme sola y por haberme dado la oportunidad de seguir viva y dejar a mi familia completa para cumplir esta meta con todos mis seres queridos. La única manera con la que puedo pagarte todas las bendiciones que me has dado es amando todo lo que he recibido y hacer las cosas lo mejor que puedo.

A mis padres.

Les agradezco infinitamente por el amor, el cariño, la comprensión, los regaños, los consejos, los desvelos, las enseñanzas, su forma de ser, y en general por hacer una familia tan increíble, y por haberme dado la vida, pues en estos tiempos no cualquiera dice que es la 8° hija y mucho menos una, como lo dices tú mami, que no es una niña normal, lo que no es impedimento para que me amen tanto como yo los amo a ustedes, los amo papis, sin ustedes este sueño no lo hubiera logrado. Ustedes 2 siempre serán mis héroes, los adoro.

A mis hermanos.

Rosario, Margarita, Bertha, Rafael, Rigoberto, Federico, Carmen, Juan, Nadia y Josué por enseñarme que no existe nada que se compare al amor que siento por ustedes, pues cuando ustedes están tristes o alegres me hacen sentir como si yo lo estuviera viviendo. Y que sería de nosotros sin la frase: ¿No tienes chismes?, los amo, aunque son muchos, a todos los amo con todo mi corazón.

Para Andrés.

Gracias por acompañarme, por quererme y cuidarme tanto, por hacerme sentir tan especial, por siempre estar ahí cuando te necesito, por incluirme en todos tus planes y proyectos futuros, gracias por querer empezar conmigo una familia y gracias por ser simplemente tu. Te amo corazón.

A mis amigos.

Nancy, Mariela, Tomas, Raúl, Mayari, Paola, Itzel, Hiram, Fernando, Abraham, Getziel, Victor, Alan, en general a mi adorado "Enlace metálico", por compartir conmigo momentos que siempre recordare con mucho cariño y, aunque ya no nos vemos muy seguido, espero seguir siendo parte de su vida en el futuro, los quiero mucho, gracias.

A mi familia.

A mis abuelitos, Juan y Alicia, a mi tía Martha, a mi prima Lizbeth, a mis sobrinos y a toda mi familia por estar conmigo y ayudarme a ser una mejor persona. Me hacen muy feliz.

Al Dr. Gonzalo Galicia Aguilar.

Gracias por la oportunidad de dejarme trabajar con usted y, así mismo, le agradezco toda la ayuda y paciencia que me ha brindado a lo largo de este proyecto, con la cual pude concluirlo exitosamente.

Al Dr. Juan Genesca.

Le agradezco su guía, ya que desde que entre en la carrera, como mi tutor, y hasta mi examen profesional, como mi asesor, siempre estuvo conmigo escuchando y soportando todas mis dudas e inquietudes. Es usted el mejor maestro que tuve en la carrera, lo aprecio y lo admiro mucho.

Al Dr. Carlos Alberto González Rodríguez

Por sus consejos y correcciones, por realizar los microelectrodos que fueron indispensables en el desarrollo de la tesis y sobre todo por no enojarse cuando yo los rompía.

Al IQM Marco Antonio Talavera por su interés y el tiempo prestado en la revisión de esta tesis.

M. en C. Carlos Rodríguez Rivera gracias por haber sido tan amable conmigo desde que fui su alumna y hasta el término de este proyecto.

Se le agradece al Instituto de Ciencia y Tecnología (ICyT) por el apoyo brindado a través del proyecto Registro PIFUTP08-133. Asimismo, se agradece el apoyo del Dr. A. Barba y del Dr. E. Garduño en la realización del recubrimiento de Hidroxiapatita.

Para Juan,
para que entienda que debe de quitarse esas placas.

ITACA

Cuando emprendas tu viaje hacia Itaca,
has de rogar que sea largo el camino,
lleno de aventuras, lleno de experiencia.

A los lestrígonos y a los cíclopes
no temerás, ni al airado Posidón,
pues tales seres no has de hallar en tu camino
si tu pensamiento es elevado, si toca
una selecta emoción tu alma y tu cuerpo.

Que haya muchos amaneceres veraniegos
en que arribes con gozo, alegremente,
a puertos que nunca antes habías visto;
que te detengas en mercados fenicios,
que compres sus bellas mercancías,
madre perla y coral, ámbar y ébano,
y perfumes placenteros de mil clases,
cuantos más puedas perfumes placenteros;
que vayas a ciudades egipcias, a muchas,
para aprender y aprender de sus sabios.
Siempre en tu mente has de tener a Itaca.

Llegar a ella es tu destino.
Pero no hagas el viaje con prisa alguna.
Mejor es que dure muchos años;
y, ya viejo, que ancles en la isla
rico de cuanto habrás ganado en el camino,
Sin esperar a que te haga rico Itaca.

Itaca te ha dado un bello viaje.
Sin ella no te hubieras puesto en camino.
Pero no tiene ya que darte.

Y si la encuentras pobre, Itaca no te ha burlado.
Te has hecho tan sabio, tienes tanta experiencia
que ya habrás comprendido que significan las Itacas.

Konstandinos P. Kavafis (Alejandría 1863- 1933)

Índice.

Resumen.	1
<u>Capítulo 1.</u> Biomateriales	2
1.1. Breve historia de los biomateriales	3
1.2. Materiales usados como biomateriales	4
1.3. Propiedades del acero inoxidable 316L	7
1.4. Toxicidad de los elementos presentes en el acero inoxidable 316L en el cuerpo humano	10
1.4.1. Hierro	10
1.4.2. Cromo	11
1.4.3. Níquel	12
1.4.4. Molibdeno	13
1.5. Condiciones dentro del cuerpo Humano	14
1.6. Tipos de corrosión en los aceros inoxidables	15
1.6.1. Corrosión por picaduras	16
1.6.2. Corrosión por hendiduras (Crevice)	16
1.6.3. Corrosión por esfuerzo	16
1.6.4. Corrosión intergranular	17
<u>Capítulo 2.</u> Técnicas Electroquímicas	19
2.1. Evaluación del Potencial contra el tiempo (OCP)	19
2.2. Resistencia a la polarización (Rp)	20
2.3. Voltametría cíclica	21
2.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)	22
2.4.1. Impedancia de un elemento capacitivo	26
2.4.2. Elemento de Fase Constante	28
2.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Local (LEIS)	30

<u>Capítulo 3.</u> Recubrimientos inertes para metales	31
<u>Capítulo 4.</u> Problemática actual	35
<u>Capítulo 5.</u> Objetivos	38
<u>Capítulo 6.</u> Diseño Experimental	39
6.1. Preparación del sustrato	39
6.2. Caracterización metalográfica	39
6.3. Pruebas Electroquímicas Globales	40
6.4. Pruebas Electroquímicas Locales	41
6.5. Recubrimiento de Hidroxiapatita (HA)	43
6.6. Calculo del Capacitor	43
<u>Capítulo 7.</u> Resultados y Discusión	44
7.1. Preparación del sustrato	44
7.2. Pruebas Electroquímicas Globales	45
7.3. Pruebas Electroquímicas Locales	52
7.3.1. Pruebas Electroquímicas Locales. Bielectrodo de Platino	54
7.3.2. Pruebas Electroquímicas Locales. Bielectrodo de Plata	56
7.4. Recubrimiento de Hidroxiapatita (HA)	57
7.5. Calculo del Capacitor	60

<u>Capítulo 8.</u> Conclusiones	63
Apéndice 1	65
Referencias	67
Anexo 1	69

Resumen

Los aceros inoxidable tipo 316L son las aleaciones más utilizadas actualmente como implantes médicos en países en vías de desarrollo. Debido a que estas aleaciones muchas veces están en contacto directo con los fluidos corporales es necesario conocer y entender la interacción metal/electrolito y la inevitable degradación que llega a presentarse.

Para ello, se utilizaron pruebas electroquímicas, principalmente espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para obtener información de la interfase metal/electrolito, y curvas de polarización para saber que tan propensos son a fenómenos de corrosión.

En el estudio del acero inoxidable 316L se encontró que la interfase metal/electrolito se comporta como un capacitor, lo cual se explica por la fina capa pasiva típica de este material. En este sentido, la técnica de R_p , no proporciona información cuantitativa del sistema, ya que utiliza corriente directa.

1. Biomateriales.

Como una definición muy general, las aleaciones utilizadas como implantes médicos, se conocen comúnmente como biomateriales. Se define *biomaterial* como cualquier material o combinación de materiales, diseñada para interactuar en sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del organismo humano.

Los biomateriales pueden ser considerados como materiales que pueden ser utilizados en los seres humanos con fines de tratamiento o alivio de una enfermedad o lesión, o bien para la sustitución o modificación de su anatomía¹.

Para que un material sea aceptado en su aplicación como biomaterial tiene que superar toda una serie de ensayos rigurosamente controlados, que exigen el cumplimiento de normas muy estrictas relacionadas con el carácter no tóxico, no carcinogénico, biocompatible y no generador de efectos adversos en el organismo. Por ello, cuando se analizan las posibilidades de utilización de un producto como biomaterial, hay que tener en cuenta tres conceptos clave: biocompatibilidad, biofuncionalidad y biodegradación².

Por *biocompatibilidad* se entiende la capacidad del biomaterial o dispositivo médico implantable para ser tolerado por el organismo o aceptado por el medio biológico que lo va a rodear, una vez implantado.

Cualquier diseño debe presentar características *biofuncionales*, que ofrezcan la suficiente capacidad e integridad para mantener condiciones óptimas del proceso curativo.

La *biodegradación* considera la descomposición del material, con rotura de los enlaces internos y su destrucción o modificación, en un medio agresivo (debido a la presencia de cloruros) como los fluidos corporales del ser humano.

1.1. Breve historia de los biomateriales.

El uso de materiales en medicina documentables se remontan al antiguo Egipto. También durante las civilizaciones clásicas de Grecia y Roma (siglo VII a.C. a siglo IV d.c.) se usaron materiales, en particular, metales y otros materiales naturales para el tratamiento de heridas y de algunas enfermedades.

La Europa del siglo XVI se empleó el oro y la plata para la reparación dental y, más tarde, hilos de hierro para la inmovilización de fracturas óseas. Pero en la aplicación de estos metales, aparecieron inconvenientes causados por la corrosión o porque los metales carecían de las propiedades mecánicas necesarias para que el dispositivo cumpliera adecuadamente la función para la que fue diseñado. Para superar estos inconvenientes se desarrollaron aleaciones metálicas.

Hacia 1940 se mejoró la resistencia a la corrosión localizada de los aceros mediante el agregado de 2-4 % de molibdeno. Hacia 1960 se redujo la cantidad de carbono en estos aceros inoxidables a menos del 0,03 % del tipo 316L (donde la L es el termino en inglés para bajo), por lo que se logró una importante mejoría adicional. Posteriormente, la introducción del titanio y de sus aleaciones con niobio y tantalio, extendiendo el campo de aplicación y durabilidad de las aleaciones³.

Hoy en día, se desarrollan investigaciones para mejorar las características de los recubrimientos de hidroxiapatita (HA) sobre aleaciones y específicamente

sobre aceros inoxidables 316L y las aleaciones de Ti para mejorar la biocompatibilidad del implante en el organismo, ya que se combina la bioactividad de la HA y las propiedades mecánicas del sustrato metálico. Aún así, persisten problemas relacionados con las características del recubrimiento, tales como: uniformidad, espesor, adherencia de la unión del recubrimiento al sustrato metálico y las características de la interfase biomaterial–hueso⁴.

Más adelante en la sección 1.3 se detallan los problemas que genera en el organismo el acero inoxidable 316L en función del tiempo.

1.2. Materiales usados como biomateriales.

En la tabla 1 se muestran los materiales que más se usan como biomateriales. Estos se usan en diferentes partes del cuerpo, según la aplicación y las propiedades que estos ofrecen a la solución de los problemas que se llegan a presentar.

Los materiales metálicos se emplean, básicamente, en implantes estructurales, a fin de reemplazar determinados componentes del cuerpo humano. Su uso considera dos aspectos básicos, sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión en el organismo humano. Además pueden ser conformados por medio de una gran variedad de técnicas. Todo esto justifica su frecuente empleo como biomateriales.

Tabla 1. Materiales más utilizados como biomateriales, sus propiedades y aplicaciones.⁵

Biomaterial	Propiedades	Aplicaciones	
Metales y aleaciones	-Aceros inoxidable. -Aleaciones Titanio de Cobalto. -Nitinol.	-Alta densidad. -Resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión. -Baja biocompatibilidad. -Resistencia a la corrosión.	-Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos. -Implantes dentales
	Cobre (Cu)	Baja biocompatibilidad	-Dispositivos anticonceptivos
	Amalgamas y aleaciones dentales	Biocompatibilidad con saliva	Implantes dentales y reparaciones
	Espirales vasculares elásticas (stents)	Biocompatibles con sangre	Reparación de venas o arterias.
Polímeros	-Polietileno. -Polipropileno. -Acrílicos. -Teflón.	-Baja densidad y resistencia mecánica. -Facilidad de fabricación. -Formación de biopelículas	-Suturas. -Sustitución de arterias y venas. -Restauración maxilofacial: <ul style="list-style-type: none"> • Nariz • oreja • mandíbula • dientes -Tendón artificial. -Cirugía plástica estética.
	Dacron, Nylon (Poliéster)		Hilos de sutura
Cerámicos	-Óxidos metálicos: <ul style="list-style-type: none"> • Alúmina (Al₂O₃) • Zirconia (ZrO₂) • Titania (TiO₂) -Fibra de carbón. -Apatita artificial. -Recubrimientos.	-Buena biocompatibilidad. -Resistencia a la corrosión. Inertes. -Alta resistencia a la compresión. -Alta densidad y dureza. -Dificultad de maquinado y fabricación.	-Prótesis de caderas. -Dientes cerámicos. -Cementos
Compuestos	-Metal cubierto con cerámico. -Material recubierto con carbón o diamante	-Buena compatibilidad. Inertes. -Alta resistencia a la corrosión y a la tensión. -Falta de consistencia en la fabricación del material.	-Implantes ortopédicos reforzados con fibras de carbono. -Válvula artificial cardiaca. -Restauración de articulaciones.

Metales y aleaciones encuentran múltiples aplicaciones en ortopedia, especialmente como materiales estructurales en dispositivos para la fijación de fracturas y en sustitución total o parcial de distintas articulaciones.

En el ámbito de la odontología se emplean como arcos de soporte en ortodoncias para prevenir el desplazamiento de la dentadura, en la construcción de puentes y en la realización de implantes y prótesis ^{6,7}.

Tabla 2. *Materiales metálicos más utilizados en la actualidad como biomaterial⁸.*

Aleación	Tipo	% en Peso
Acero inoxidable	AISI 316L	18Cr, 12Ni, 2.5Mo, 0.03C
Aleaciones de cobalto	Co-Cr ASTM F75	28Cr, 6Mo, 2Ni, Co
	Co-Ni-Cr ASTM F5758	20Cr, 35Ni, 10Mo, Co
Aleaciones de Titanio	Ti6Al4V	6Al, 4V, Ti

Los principales procesos que provocan degradación y fallos en el desempeño de los biomateriales metálicos son la corrosión, la fatiga, el desgaste y las combinaciones entre ellos y dada su gran importancia son factores cruciales en el estudio y aplicación de un biomaterial.

La norma ASTM (G 15) define la corrosión como el deterioro de un material metálico y de sus propiedades, provocado por reacción química o electroquímica entre dicho material y su entorno.

1.3. Propiedades del acero inoxidable 316L.⁹

Los aceros inoxidables contienen el cromo suficiente para darles características de inoxidables. Muchas aleaciones inoxidables contienen además níquel para reforzar la resistencia a la corrosión. Estos elementos aleantes se añaden al acero en estado de fusión para hacerlo "inoxidable en toda su masa". Por este motivo, los aceros inoxidables no necesitan ser ni chapeados, ni pintados, ni de ningún otro tratamiento superficial para mejorar su resistencia a la corrosión.

Los aceros inoxidables que contienen de un 7% a 22% de níquel, se llaman "austeníticos", ya que tienen una estructura metalográfica en estado recocido, formada básicamente por austenita.

Los aceros inoxidables austeníticos 316L son las aleaciones más usadas para fabricar implantes en países en desarrollo. Los aceros 316L pueden ser endurecidos por trabajo en frío, mientras que no pueden ser endurecidos por tratamientos a altas temperaturas. Estos aceros inoxidables no tienen propiedades magnéticas y tienen una resistencia a la corrosión mejor que cualquier otro. Al agregarle Molibdeno se eleva la resistencia a la corrosión por picaduras en aguas saladas.

El Níquel ayuda a estabilizar a la austenita (γ , de estructura FCC) a temperatura ambiente debido a que es un elemento gammágeno y también eleva la resistencia a la corrosión. La formación de la fase austenítica es influenciada por los contenidos de Cromo (se comporta como un elemento alfégeno) y Níquel que se muestra en la figura 1.1. El mínimo de Ni para mantener la austenita es aproximadamente 10 % en peso (wt).

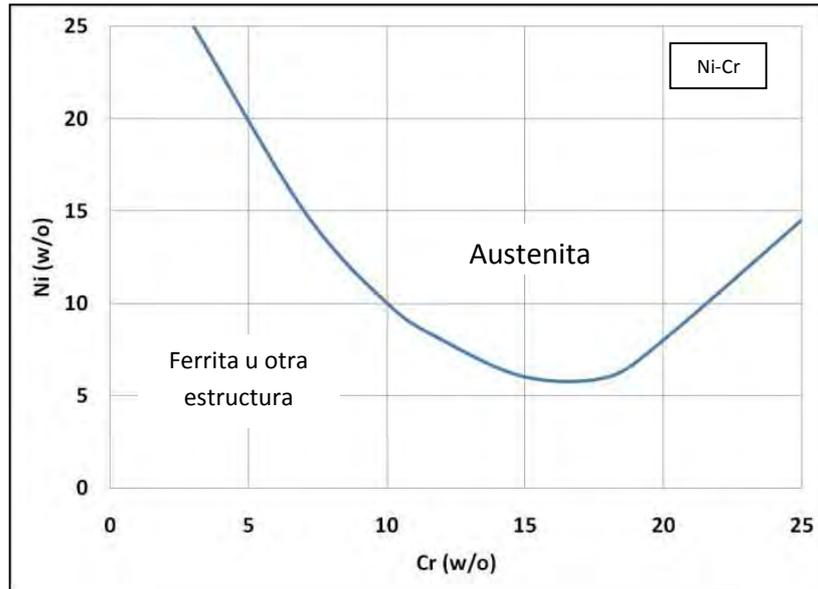


Figura 1.1. Efecto del contenido de Ni y Cr en la estabilidad de la fase austenítica en el acero inoxidable 316L con 0.01% C

También los aceros inoxidable se oxidan, pero en vez de óxido común, lo que se forma en la superficie es una tenue película de óxido de cromo muy densa que forma una coraza contra los ataques de la corrosión. Si se elimina esta película de óxido de cromo que recubre los aceros inoxidable, se vuelve a formar inmediatamente al combinarse el cromo con el oxígeno del ambiente.

En la tabla 3 se muestran las propiedades mecánicas de acero inoxidable 316L. Se debe de tomar en cuenta que, debido a la presencia de iones cloruro, a zonas de bajo contenido de oxígeno y que está sometido a esfuerzos constantes, el acero inoxidable se va a corroer dentro del cuerpo humano. Estos factores pueden encontrarse en los contactos entre el tornillo y el hueso roto. El uso como implante del acero inoxidable 316L debe ser solo temporal.

Tabla 3. Propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L.

Condición	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (0.2%) (MPa)	% Elongación 2 in (50.8mm)	Dureza Rockwell (HRB)
Recocido	485	172	40	95
Trabajo en frío	860	690	12	---

Tabla 4. Propiedades de los huesos, dientes y el acero inoxidable 316L.

Material	Modulo de Young (GPa)	Densidad (g/cm ³)	Esfuerzo (MPa)
Tejido duro. Dientes y huesos en dirección longitudinal.	17	1.8	130 (Tensión)
Acero inoxidable 316L (Forjado)	200	7.9	1000 (Tensión)

En la tabla 4 se muestran las diferencias entre las propiedades físicas de los huesos, dientes y acero inoxidable 316L, en las cuales se ve que el acero inoxidable 316L es más resistente, elástico y denso que el hueso y los dientes, es por esto que el acero inoxidable se utiliza para la sustitución de partes estructurales del cuerpo, como en implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas y clavos.

1.4. Toxicidad de los elementos presentes en el acero

inoxidable 316L en el cuerpo humano.

Como se menciona anteriormente, el acero inoxidable 316L es un implante que cumple adecuadamente su función dentro del cuerpo humano, pero ocurre que con el paso del tiempo y debido a las circunstancias en las que se encuentra este acero comienza a liberar iones en el organismo, debido a fenómenos de corrosión, los cuales pueden causar problemas graves y hasta mortales. A continuación se presenta un resumen de los efectos de estos iones en los seres vivos.

1.4.1. Hierro.¹⁰

El hierro en el cuerpo humano cumple una función esencial ya que es el componente principal de la hemoglobina, que transporta el oxígeno de la sangre a todas las partes del cuerpo. También juega un papel vital en muchas reacciones metabólicas. La deficiencia de hierro puede causar anemia como resultado de niveles bajos de hemoglobina en la sangre.

La hemoglobina es el pigmento rojo de la sangre. El hierro de la hemoglobina se combina con el oxígeno y lo transporta a través de la sangre a los órganos del cuerpo. Dos tercios del hierro que contiene el cuerpo humano están presentes en la hemoglobina. El resto se almacena en el hígado, el bazo y la médula de los huesos. Una cantidad pequeña está presente en forma de mioglobina, que actúa como depósito de oxígeno en los músculos.

Según la Ingestión de Nutriente de Referencia (RNI) la cantidad de hierro adecuada que debe consumirse diariamente se observa en la tabla 5.

Tabla 5. Cantidad de Hierro necesaria al día.

Ingestión de Nutriente de referencia para el		
Hierro		
Edad (años)		RNI (mg/día)
1 a 3		1.7
4 a 6		6.1
7 a 10		8.7
Hombres	11 a 18	11.3
	19 a +	8.7
Mujeres	11 a 49	14.8
	50 a +	8.7

Los niveles máximos permitidos de hierro en la sangre son (Estos rangos pueden variar).

- Niveles normales de Hierro en adultos hombres 80 a 180 µg/dL.
- Niveles normales de Hierro en adultos mujeres 60 a 160 µg/dL.
- Niveles normales de Hierro en niños 50 a 120 µg/dL.

1.4.2. Cromo.

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

Por otra parte, los compuestos de cromo en el estado de oxidación +6 son muy oxidantes y son carcinógenos. La Organización Mundial de la Salud (OMS)

recomienda desde 1958 una concentración máxima de 0.05 mg/litro de cromo (VI)¹¹.

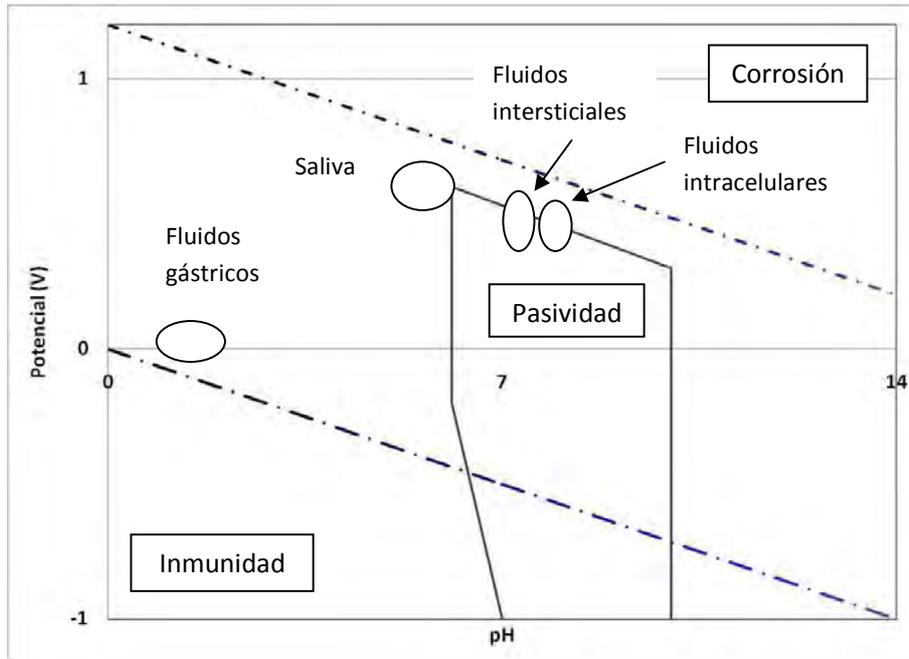


Figura 1.2. Diagrama de Pourbaix para el Cromo, destacando las zonas con diferentes fluidos corporales.⁹

1.4.3. Níquel.¹²

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

1.4.4. Molibdeno.¹³

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

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

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

Los altos niveles de molibdeno pueden interferir con la absorción de cobre, produciendo deficiencia de cobre.

1.5. Condiciones dentro del cuerpo humano.

En condiciones normales, los fluidos extracelulares del cuerpo humano, se pueden considerar como una disolución acuosa de oxígeno y diversas sales tales que NaCl, MgCl₂, KCl, glucosa, etc., con un pH=7,4 aproximadamente. En presencia de estas condiciones y debido a su concentración, la solución se convierte en un medio electrolítico que contiene iones cloruro, lo que facilita que puedan producirse fenómenos electroquímicos de corrosión.

La solución que es más utilizada actualmente para obtener estas condiciones es la llamada SBF (por sus siglas en inglés Simulated Body Fluid), la cual se basa solamente en los iones en solución que tiene la sangre.

En la tabla 6 se muestra el contenido de los diferentes iones en la sangre y en la solución SBF. Como se mencionó anteriormente, el ion que se encuentra en mayor cantidad es el cloruro, lo cual induce en gran medida a fallas debido a la corrosión localizada en el acero inoxidable.

Tabla 6. Concentración de iones en solución en la sangre humana y en la solución de sangre simulada SBF.

Ion	Concentración (mmol/dm ³)	
	Simulación de fluidos corporales (SBF)	Sangre humana
Na ⁺	142.0	142.0
K ⁺	5.0	5.0
Mg ²⁺	1.5	1.5
Ca ²⁺	2.5	2.5
Cl ⁻	147.8	103.0
HCO ₃ ⁻	4.2	27.0
HPO ₄ ²⁻	1.0	1.0
SO ₄ ²⁻	0.5	0.5

1.6. Tipos de corrosión en los aceros inoxidable¹⁴

Los fluidos corporales son extremadamente hostiles a los materiales metálicos y su efecto sobre los implantes y de éstos sobre los tejidos circundantes, es de fundamental importancia. Los metales tienen tendencia termodinámica infalible a corroerse. En el caso de los aceros inoxidables forman una película protectora que es capaz de mantener los niveles de corrosión en valores aceptables de manera que estos valores sean bajos para una aplicación concreta, puesto que los productos de corrosión pueden resultar tóxicos para los tejidos.

El acero inoxidable puede corroerse de distintas maneras mientras desarrolla su función como biomaterial. Las principales formas son corrosión por picaduras, corrosión por hendiduras (crevice), corrosión por esfuerzos y corrosión intergranular.

1.6.1. Corrosión por picaduras.

Como el nombre indica, la corrosión por picaduras toma la forma de pequeños hoyos localizados. Esto ocurre como resultado de la rotura local de la capa pasivante, normalmente por iones cloruro, aunque otros haluros y otros aniones pueden tener un efecto similar. Durante el desarrollo de una picadura, los productos corrosivos pueden crear una solución muy corrosiva, que a menudo conduce a procesos de corrosión de alta velocidad.

El cromo, el molibdeno y el nitrógeno mejoran la resistencia al ataque por picaduras.

1.6.2. Corrosión por hendiduras (Crevice).

La corrosión por hendiduras o crevice es causada por la disolución de oxígeno en el sistema. Un lugar sin oxígeno, tales como una grieta mecánica o el área intermedia en el contacto de 2 piezas constituye una zona anódica en relación con la gran área expuesta catódica.

Cuando están presentes cloruros, corrosión por crevice se agrava porque los cloruros son atraídos a los sitios anódicos y producen un pH bajo, alrededor de 2, dentro de la grieta.

1.6.3. Corrosión por esfuerzo.

El desarrollo de la corrosión bajo tensión requiere la existencia simultánea de tensiones de tracción y de factores ambientales específicos. Las tensiones no

necesitan ser altas en relación con la tensión de prueba del material y pueden estar generadas por cargas durante los procesos de fabricación.

Los aceros inoxidable austeníticos son notables por su susceptibilidad a la corrosión por esfuerzos. Para aumentar la corrosión por esfuerzos se necesita la presencia de iones cloruros y oxígeno disuelto.

1.6.4. Corrosión intergranular.

Este tipo de corrosión en aceros inoxidable se presenta debido a la precipitación de carburo de cromo en los límites de grano. A este fenómeno se le conoce como sensitización y se dice que esta área de la aleación está sensitizada.

Este problema ocurre cuando se expone a la aleación a un intervalo crítico de temperatura (415 a 815°C). La sensitización puede presentarse en toda la pieza (en un tratamiento a altas temperaturas) o localizada (soldadura).

La precipitación de carburos o sensitización puede ser eliminada por medio de un tratamiento de recocido. Una vez terminadas las operaciones en el intervalo de temperatura crítico el acero inoxidable se debe calentar hasta una temperatura lo suficientemente alta para disolver los carburos, lo que es generalmente entre 1036 °C y 1150 °C, para enfriar luego con la rapidez suficiente para evitar que se vuelva a precipitar el carburo y utilizando para ello un chorro de aire o agua. Un tratamiento térmico localizado en la zona inmediatamente adyacente a la soldadura no da resultados satisfactorios. Para un recocido efectivo, toda la pieza deberá ser calentada y apropiadamente enfriada con rapidez.

El peligro inherente a la precipitación de carburo de cromo ha llegado a ser tan bien conocido y tan fácilmente evitado, que ocurren pocos fallos debidos a esta causa.

2. Técnicas electroquímicas.

Para caracterizar y evaluar la resistencia a la corrosión de los metales son útiles diferentes técnicas electroquímicas, ya que así se puede obtener información del comportamiento del sistema.

Las principales técnicas electroquímicas son: Evaluación del Potencial contra el tiempo (OPC), Resistencia a la polarización (R_p), Voltametría Cíclica y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS). Adicionalmente, la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Local (LEIS) ayuda a caracterizar de manera más puntual el sistema.

2.1. Evaluación del Potencial contra el tiempo (OCP).

Esta técnica se basa en medir el potencial de reposo del sistema durante cierto periodo de tiempo, hasta que este se mantiene constante.

Esta técnica permite obtener el valor del potencial de reposo a través de las variaciones de potencial que existen en el sistema y con esto saber que tan estable se comporta un metal inmerso en un electrolito en función del tiempo. Cabe señalar, que el conocimiento del potencial de reposo es necesario para llevar a cabo cualquier tipo de polarización en el sistema de estudio.

2.2. Resistencia a la polarización (Rp).

La resistencia a la polarización Rp es una técnica electroquímica que se ha utilizado en los últimos 50 años ya que es una técnica sencilla con la cual se puede calcular la velocidad de corrosión fácilmente.

La resistencia a la polarización (Rp) consiste en perturbar mediante polarizaciones pequeñas (de potencial o corriente) la interfase metal/electrolito. Se deduce a partir de la ecuación de Butler-Volmer, basadas en la teoría de *Stern-Geary* de cinética de corrosión, teniendo en cuenta que dicha ecuación presenta un comportamiento lineal en la curva de polarización, cuando $E - E_{corr}$ tiende a cero. La Rp se obtiene gráficamente como la pendiente de la grafica de E vs I, por lo que, es una diferencia de potencial entre una diferencia de corriente (Ecuación 1), comúnmente ohm son sus unidades¹⁵.

$$Rp = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad 1$$

En la figura 2.1 se observa una típica gráfica de corriente vs potencial, en la cual se puede notar que la zona que cumple mejor con la linealidad es la que esta más próxima a cero, es por esto que Rp se basa en polarizaciones pequeñas.

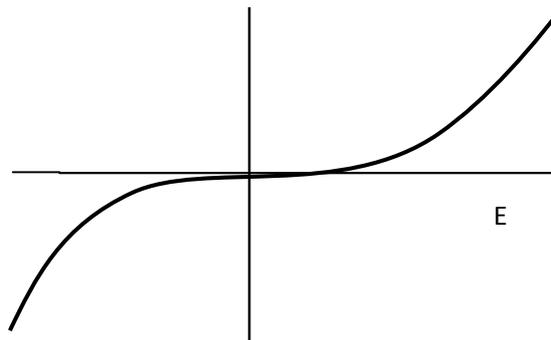


Figura 2.1. Condición de linealidad en una curva corriente potencial.

2.3. Voltametría Cíclica.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido catódico-anódico a partir del potencial de equilibrio. Esta técnica comienza con un potencial de un valor inicial E_i hasta un valor de corte denominado E_f .

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido". El barrido puede ser iniciado en sentido catódico y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial.

Estas curvas son útiles para indicar la susceptibilidad del metal a presentar fenómenos de corrosión, ya sea localizada o uniforme. También, dan información del comportamiento del metal con el medio al que está siendo expuesto¹⁶.

2.4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por si siglas en inglés) es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en los últimos quince años. La información que proporciona ayuda a entender los fenómenos que ocurren en una interfase metal/electrolito además de proporcionar información complementaria a las técnicas de laboratorio, específicamente a aquellas en corriente directa.

La EIS es una técnica no destructiva. Esto significa que en función del tiempo se puede hacer un seguimiento de una interfase metal/electrolito debido a la pequeña perturbación que se emplea. Entre las técnicas de corriente directa, se puede citar la Resistencia a la Polarización Lineal (R_p) también como una técnica no destructiva, sin embargo, hay que hacer énfasis que con R_p solamente se puede conocer una resistencia, la de polarización. La ventaja de trabajar con EIS respecto a R_p es que con impedancia se pueden conocer distintas resistencias que existen en un sistema, por ejemplo, la resistencia del electrolito, la resistencia a la transferencia de carga, la resistencia a la polarización entre otras.

Otra ventaja que se tiene al trabajar con EIS respecto a las técnicas de corriente directa es que con EIS se puede tener conocimiento del comportamiento capacitivo de la interfase. En este sentido, se puede observar que EIS es una herramienta útil en el estudio de recubrimientos, pinturas, inhibidores, microorganismos y sistemas en corrosión.

Como su nombre lo indica, el término *impedancia* se refiere a algo que impide u obstaculiza el paso de algo. Desde el punto de vista electroquímico, impedancia se refiere a aquello que impide el paso de electrones. En este sentido,

se puede pensar que se trata de una resistencia lo cual es correcto pero bajo una condición, Corriente Alterna.

Considerando la ley de Ohm para corriente alterna se tiene que:

$$Z * I = E \quad 2$$

Donde, Z representa la impedancia en Ohms, I es la intensidad de corriente en Ampers y E, el potencial en Volts.

Para el caso de la espectroscopia de impedancia electroquímica, la ecuación 1 se representa mediante la ecuación 3:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad 3$$

Donde el término (ω) se refiere a la frecuencia angular y el término de la derecha se conoce por "Función de Transferencia" la cual debe cumplir con una condición de linealidad para que sea válida. La ecuación 3 muestra que la medición de impedancia electroquímica no es una medición puntual, es más bien, una medición en función de la frecuencia.

Como la medición de impedancia está basada en el uso de una perturbación de tipo alterna, el potencióstato envía una señal de tipo directa (en potencial o en corriente) que es modificada por una señal de tipo alterna y enviada a la celda electroquímica a diferentes frecuencias.

Lo anterior significa que la perturbación que llega a la celda electroquímica está compuesta de dos componentes; el primero mediante una señal de tipo directa y el segundo, mediante una señal de tipo alterna.

La señal de tipo directa es la responsable del valor al cual se lleva a cabo la medición de impedancia. Si el modo de perturbación es a través de un potencial, entonces se tendrá:

- Impedancia a potencial de corrosión ($Z_{E_{corr}}$)
- Impedancia a potencial anódico ($Z_{E_{anódico}}$)
- Impedancia a potencial catódico ($Z_{E_{catódico}}$)

La segunda componente de la perturbación permite que el potencial fluctúe en valores mayores y menores respecto al potencial de medición (señal alterna). Esto se conoce como amplitud de perturbación. En la figura 2.2, E_1 representa el potencial al cual se lleva a cabo la medición de la impedancia y E_2 el valor de la amplitud de perturbación.

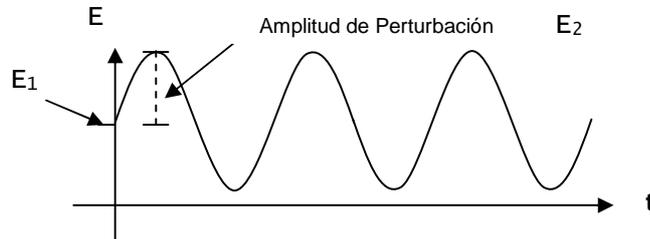


Figura 2.2. Componentes de una señal de perturbación en EIS.

Existen básicamente tres gráficos para representar los valores experimentales de EIS. Diagramas de Nyquist (figura 2.3) el cual es la representación más común y consiste en graficar los valores de impedancia real en el eje de las abscisas y los valores de impedancia imaginaria en el eje de las ordenadas.

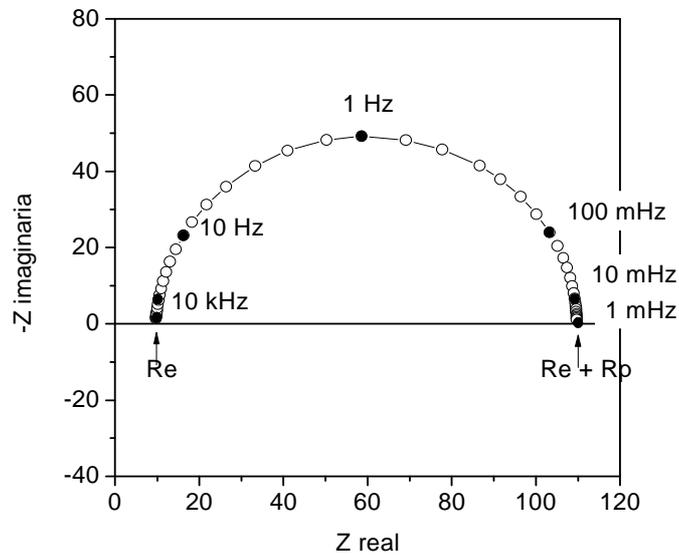


Figura 2.3. Representación de la impedancia mediante un diagrama de Nyquist.

Los otros dos tipos de representaciones se conocen comúnmente como diagramas de Bode (figura 2.4). De este tipo de representaciones, las más empleadas son el módulo y el ángulo de fase. En el primer caso, consiste en graficar el módulo de la impedancia respecto al logaritmo de la frecuencia en Hz. Este tipo de representaciones junto a aquellas que corresponden al ángulo de fase son particularmente útiles cuando existen constantes de tiempo con valores próximos y que no se pueden distinguir en los diagramas de Nyquist¹⁷.

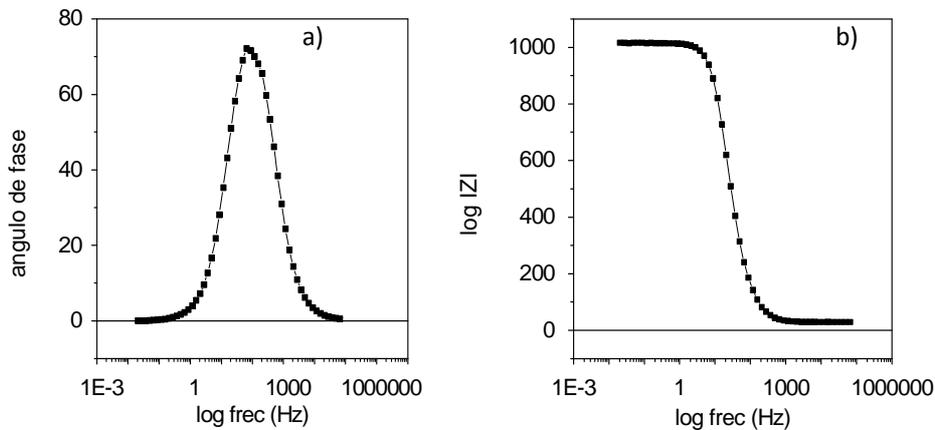


Figura 2.4. Representación de impedancia mediante Bode a) Angulo de fase b) Módulo de impedancia.

2.4.1. Impedancia de un elemento capacitivo.

Un capacitor es un elemento de dos terminales que consta de dos placas conductoras de signos contrarios y las cuales son separadas por un material semiconductor. La carga eléctrica se almacena en las placas, y el espacio entre las placas se llena con un material dieléctrico. En su funcionamiento normal, las dos placas poseen el mismo valor de carga pero de signos contrarios. El valor de la capacitancia es proporcional al área superficial del material dieléctrico e inversamente proporcional a su espesor. Capacitancia es la propiedad de un conductor eléctrico que caracteriza su habilidad para almacenar carga eléctrica. Para obtener mayor capacitancia se requiere de una estructura muy delgada con un área grande.

El valor de un capacitor está definido por tres variables:

- El tamaño de las placas.
- La separación entre las placas.
- El material di-eléctrico entre ellas.

De acuerdo con las teorías convencionales de la doble capa, la impedancia de un electrodo polarizado ideal consiste de un capacitor (C_d) en serie con la resistencia de la solución (R_Ω), y esto corresponde, en consecuencia, a una línea recta en el plano del diagrama de impedancia imaginaria Z'' vs impedancia real Z' .

Lo anterior, se puede ver en la figura 2.5 en la 1° línea, tomando en cuenta que en el circuito que se presenta no existe el efecto de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), conforme esta resistencia va adquiriendo importancia la línea va cambiando de posición (2° línea), indicando el comportamiento para un circuito con un capacitor una resistencia en paralelo, y en serie con la resistencia del electrolito R_Ω - C_d || R_{tc} . Al producto de una resistencia por un capacitor conectados en paralelo se le conoce por constante de tiempo.

Una vez que el efecto del capacitor C_d en el circuito es minimizado por el de la resistencia R_{tc} se observa la curva 3 de la figura 2.5.

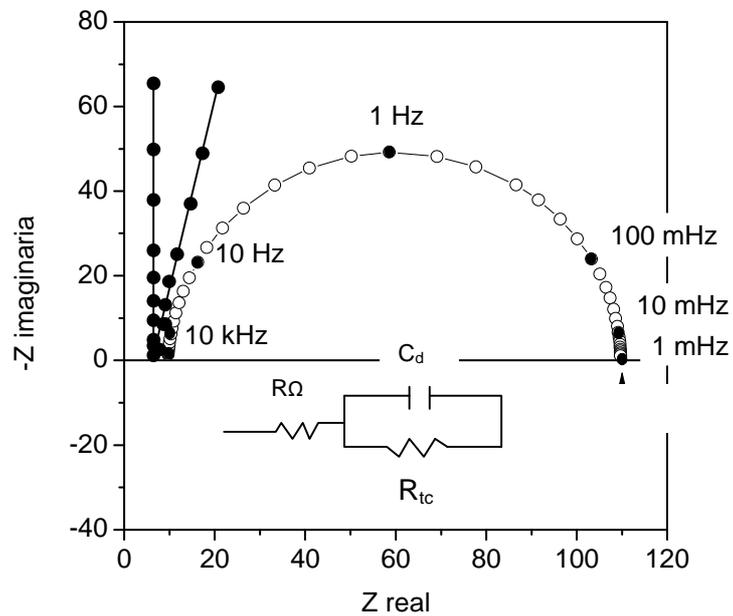


Figura 2.5. Representación de las formas de las líneas con forme un circuito equivalente.

2.4.2. Elemento de Fase Constante.

Cuando el diagrama de impedancia muestra una línea recta intersecando el eje de la Z' en $(R_{\Omega}, 0)$, en un ángulo menor a 90° , o en otras palabras, la impedancia consiste de una resistencia (R_{Ω}) en serie con una impedancia Z_c con la propiedad especial de que su ángulo de fase es independiente de la frecuencia se llama a este fenómeno *ángulo de fase constante* y, con esto, da razones para designar a Z_c con el nombre de *Elemento de Fase constante* CPE (por sus siglas en inglés).

microscópicas de la superficie del electrodo. El termino Q ($\Omega^* \text{ cm}^{2*} \text{ s}^{-(1-\alpha)}$) es una variable representativa del CPE.

2.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Local (LEIS).

Las técnicas electroquímicas anteriormente mencionadas son muy utilizadas en procesos de corrosión, para medir el potencial, la corriente y para obtener la cinética de reacción que ocurre en la superficie del metal, pero las mediciones de potencial que se obtienen son solo promedios entre el electrodo y la superficie del metal, por lo que estas técnicas demuestran tener muchas limitaciones en procesos de heterogeneidad electroquímica, como corrosión localizada.

La mayor causa de degradación en los aceros inoxidable es la corrosión localizada. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica Local (LEIS por sus siglas en inglés) es una técnica muy usada para el estudio de este tipo de corrosión, gracias al desarrollo de microelectrodos metálicos.

La técnica de LEIS ha sido estudiada y desarrollada en Estados Unidos desde comienzos de los 90's por Isaacs et, al. [19], a través de microelectrodos de Platino y Ag/Ag/Cl^{20, 21,22}.

En el anexo 1 de este trabajo se muestra un artículo en donde se detalla esta técnica.

3. Recubrimientos inertes para metales.

Los metales no son inertes cuando entran en el cuerpo humano, es por esto que se busca recubrirlos con un material que si lo sea. Los materiales que se utilizan son biocerámicos principalmente. Es importante señalar que no todas las piezas metálicas se recubren antes de introducirlos al cuerpo, no se recubren los clavos, ni varillas, ni tornillos y tampoco los alambres, solo las prótesis.

Materiales biocerámicos son aquellos específicamente diseñados para ser usados en la fabricación de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales, así como para cumplir una determinada función fisiológica en el cuerpo humano.

Los biocerámicos poseen una buena biocompatibilidad, oseointegración y son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso, por lo que sus expectativas de aplicación son muy amplias. Sin embargo, su carácter rígido y quebradizo limita su empleo a aquellas aplicaciones que no deban soportar cargas, como es el caso del relleno de defectos óseos, tanto en cirugía bucal como en ortopédica, en la cirugía del oído medio y en el recubrimiento de implantes dentales y articulaciones metálicas²³.

Estructuralmente, las cerámicas se pueden clasificar en: sólidos cristalinos, sólidos amorfos como los vidrios y sólidos amorfos con núcleos de cristalización como las vitrocerámicas. Además, atendiendo a su actividad química en el organismo humano, se consideran 3 tipos de biocerámicos que se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Principales biocerámicos con su actividad química.

Tipos	Materiales
Bioinertes	Al_2O_3 ; TiO_2 ; SiO_2 ; ZrO_2
Bioactivas	Biovidrios Vitrocerámicas (apatita – wollastonita) Hidroxiapatita
Biorreabsorbibles	$\text{B} - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

La hidroxiapatita (HA) es el principal componente inorgánico de los tejidos duros (huesos y dientes) tanto humanos como animales. Presenta muy buenas propiedades como biomaterial, tales que biocompatibilidad, bioactividad, osteoconductividad, unión directa al hueso, entre otros, por lo que es ampliamente utilizado, particularmente como material de implante óseo.

La composición de la hidroxiapatita estequiométrica es $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, con una relación $\text{Ca}/\text{P} = 1,67$, mientras que la de la hidroxiapatita deficiente en calcio (CDHA) es $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$, con $\text{Ca}/\text{P}=1,50$. Este último es el que se considera más parecido al de los huesos humanos. La hidroxiapatita puede obtenerse a partir de disoluciones de una sal cálcica e ión fosfato, en medio básico ($\text{pH} > 10,5$).

El número y variedad de métodos de síntesis existentes en la actualidad para obtener la hidroxiapatita es muy grande, dada la conceptualmente simple, pero rica y diversa, termoquímica de este material, en la tabla 8 se mencionan algunos métodos.

Tabla 8. *Diferentes métodos de síntesis de hidroxiapatita.*

Método	Características del proceso
Vía Húmeda	Se emplea para obtener grandes cantidades de polvo fino de HA homogéneo desde 20 a 700°C
Vía Seca	Requiere altas temperaturas y reactivos en estado de polvo fino para facilitar el contacto
Hidrólisis	Se basa en la hidrólisis de distintas sales, de fosfato de calcio, algunas de las cuales está en forma hidratada
Hidrotérmico	Cuenta con la presencia de fase acuosa en el sistema y el agua participa activamente, acelerando la disolución, difusión, adsorción, reacción y catalización
Sol-gel	Los productos de reacción son muy homogéneos y con alta pureza debido a la casi ausencia de impurezas en los reactivos y a las no muy altas temperaturas de síntesis. Sirve para preparar recubrimientos, fibras y piezas de vidrio
Sonoquímico	Se emplea irradiación ultrasónica que produce ondas acústicas a 20kHz, con una potencia máxima de 600W. Hay que controlar el pH y la temperatura, pues los ultrasonidos causan calentamiento

La técnica comercial para producir estos recubrimientos es el plasma-spray, pero presenta serios problemas de adherencia recubrimiento-substrato, así como falta de uniformidad del recubrimiento desde el punto morfológico y de cristalinidad.

Otras técnicas ensayadas tales que la deposición electroforética, la deposición por magnetron sputtering o la deposición por sputtering de haz de iones tampoco han dado los resultados esperados. Sin embargo, la ablación láser está teniendo gran éxito en la producción de recubrimientos de fosfato cálcico de diferente composición, estructura, cristalinidad y gran adherencia.

El sistema de ablación se basa en una cámara de vacío llena de vapor de agua hasta la presión deseada. El haz de un láser excímero de ArF se focaliza en

un blanco de hidroxiapatita, depositándose el recubrimiento en un sustrato paralelo al blanco, mantenido a la temperatura adecuada.

Finalmente, respecto al β -fosfato tricálcico antes comentado, se trata de un material que además de bioactivo es biorreabsorbible. El β -TCP, con tamaño de grano entre 50 y 200 micras se reabsorbe por la acción de las células óseas, cumpliéndose así dos funciones:

- Aportación, in situ, de Ca y P lentamente y de forma continua.
- Aparición de porosidad progresiva, de tamaño de poro adecuado para el crecimiento del hueso, a medida que el β -TCP es degradado por el medio fisiológico²⁴.

4. Problemática actual

En los capítulos anteriores se presentaron las bases teóricas necesarias para abordar los problemas actuales que tienen los investigadores del área de biomateriales. En este capítulo se presenta un poco de los avances en la investigación que se realiza con respecto al estudio del acero inoxidable 316L como biomaterial.

Las aleaciones de titanio y cobalto, así como el acero inoxidable 316L, se encuentran dentro de los materiales empleados con mayor frecuencia en cirugía ortopédica. En los países más desarrollados, el acero inoxidable es utilizado únicamente para implantes temporales debido a que se sabe que su resistencia a la corrosión en medio fisiológico no es tan buena como la de otras aleaciones. Sin embargo, el empleo de aleaciones de aceros inoxidables para implantes permanentes en países en vías de desarrollo es habitual.

Por lo tanto, es necesario incrementar el conocimiento acerca del comportamiento frente a la corrosión de este material así como de las características de la capa superficial generada en medio fisiológico con el fin de poder controlar la toxicidad potencial de la liberación de iones metálicos en el organismo.

Seah et. al. [25] en su artículo ponen evidencia que la resistencia a la corrosión del titanio en una solución 0.9 %wt de NaCl es mejor que la del acero inoxidable 316L en su aplicación como biomaterial. Su trabajo de basa en utilizar curvas de polarización para observar las diferencias en el comportamiento de

ambos materiales metálicos. Cabe señalar que dicho estudio es más comparativo y no profundizan en los problemas de corrosión del acero inoxidable.

Existen bastantes trabajos en los cuales se monitorea la formación de corrosión localizada como picaduras y crevice, en las que se utilizan curvas de polarización e impedancia y soluciones de NaCl y SBF. Estos trabajos describen la cinética con la cual se llevan a cabo estos fenómenos de corrosión.²⁶

Posteriormente, López et al. [27] realizaron investigaciones para caracterizar la superficie del acero inoxidable 316L, con solución fisiológica SBF, en cuales se plantean suposiciones acerca del efecto de los elementos aleantes en el comportamiento frente a la corrosión del acero inoxidable. Ellos sugieren que la presencia de óxidos de Ni es la principal causa del ennoblecimiento del potencial de corrosión en el acero inoxidable 316L, pero electroquímicamente no encuentran ninguna contribución específica de los elementos aleantes al comportamiento frente a la corrosión de la aleación 316L.

En cuanto al recubrimiento de HA sobre los aceros inoxidables se tienen problemas, debido a la poca adherencia que tiene este recubrimiento, aparte de los procesos mencionados en el capítulo 3 existen algunos estudios en los cuales se intenta poner óxido de zirconio o algún otro cerámico como intermediario entre el acero inoxidable y la HA para aumentar la adherencia, como se muestra en la figura 4.1, pero el problema en estos caso es la estabilidad del recubrimiento, ya que es menor en comparación al recubrimiento hecho sin zirconio.

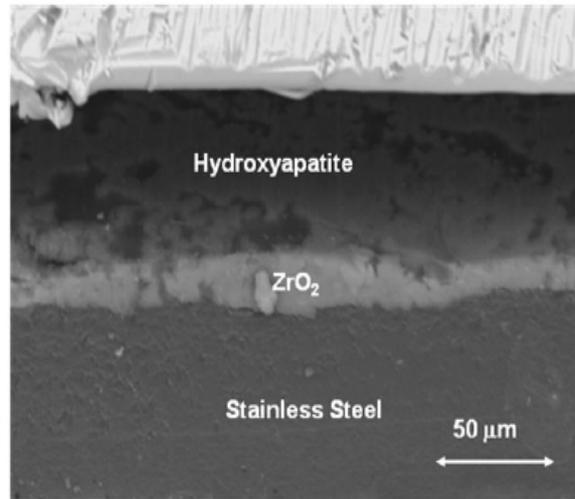


Figura 4.1. Foto del recubrimiento intermedio de ZrO_2 entre acero inoxidable e HA.⁵

En este trabajo se tomo en cuenta todo lo anterior y el principal propósito es conocer a fondo las interfases metal/electrolito y recubrimiento/electrolito.

Gracias a la técnica de LEIS se pretende observar el desempeño de los elementos aleantes en la corrosión del acero inoxidable.

5. Objetivos.

Estudiar desde el punto de vista electroquímico un acero inoxidable 316L para contribuir en un mejor desempeño en el cuerpo humano, y obtener lo siguiente:

- Explicar a través de un mecanismo cinético el proceso de degradación metálica del acero inoxidable 316L cuando se encuentra inmerso en un medio electrolítico artificial, similar a los fluidos corporales del ser humano.
- Caracterizar la interfase metal/electrolito, específicamente la capa pasiva del sustrato.
- Caracterizar la superficie metálica mediante técnicas de análisis de superficies, con Microscopio Electrónico de Barrido, Microscopio Estereográfico y Microscopio Metalográfico.
- Obtener información acerca de la reactividad de la superficie metálica de los biomateriales presentados en este estudio mediante el desarrollo de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica local (LEIS).
- Determinar la velocidad de corrosión del acero inoxidable 316L en la solución SBF.

6. Diseño experimental.

6.1. Preparación del sustrato.

Se cortaron muestras cilíndricas de acero inoxidable 316L, utilizando una cortadora con disco de diamante, para emplearse como sustrato (electrodo de trabajo), con un diámetro 0.5 cm, un área de 0.19 cm² y 1.5 cm de largo, las cuales se montaron en resina epóxica.

6.2. Caracterización metalográfica.

Posteriormente, se prepararon metalográficamente, primero se pulieron con papel abrasivo de carburo de silicio grado 240, 320, 400 y hasta grado 600. Posteriormente se les dio un acabado espejo en un paño con alúmina y se dejaron en el ultrasonido durante 15 minutos en agua destilada. Las probetas se atacaron electroquímicamente con una solución de ácido oxálico al 10 % peso, aplicando una corriente de 3 Ampers durante 8 segundos.

Posteriormente se realizó el análisis químico en el Microscopio Electrónico de Barrido para corroborar la composición de la aleación el cual se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Análisis químico del acero inoxidable 316L.

Elemento	% En peso
Cr	18.78
Ni	12.93
Mo	2.4075
Fe	Balance

6.3. Pruebas Electroquímicas globales.

A fin de obtener información electroquímica del material se sometió a cuatro pruebas básicas. La primera fue la medición del potencial a circuito abierto que se evaluó durante 3 horas. Posteriormente se realizó la prueba de resistencia a la polarización (R_p), seguida de la prueba de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un intervalo de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz, registrando 6 puntos por década y empleando una amplitud de perturbación de ± 15 mV. Por último, se llevó a cabo una polarización cíclica de -1V a 1V aplicando una velocidad de 10 mV/min, para conocer el potencial de picado.

Se utilizó un electrodo saturado de calomel (ESC) como electrodo de referencia, como contra electrodo se empleó una barra de grafito. Para realizar las pruebas se utilizó un potenciostato GILL-ACM Instruments.

Se utilizó una celda de acrílico, donde se agregó 100 mL de una solución fisiológica SBF la cual presenta la siguiente composición que se registran en mmol/dm³: 142.0 Na⁺, 5.0 K⁺, 1.5Mg²⁺, 2.5Ca²⁺, 147.8Cl⁻, 4.2HCO₃⁻, 1.0HPO₄²⁻, 0.5 SO₄²⁻. La solución SBF a diferencia de la sangre humana presenta 30 % más de cloruros y 85 % menos de HCO₃.

Posteriormente, se llevo a cabo durante 2 semanas pruebas de EIS con duraciones de 2 horas y pausas de 5 horas para realizar 4 pruebas diarias, con las condiciones antes mencionadas, para observar si existen cambios en la interfase metal/electrolito.

Adicionalmente se hicieron pruebas de EIS anódicas y catódicas (± 50 mV). Se realizaron las pruebas al metal en la solución de simulación de fisiológica y en

una solución de NaCl 0.8 %wt. Estas últimas pruebas se hicieron conservando los intervalos de frecuencias, los puntos por década y la amplitud antes mencionadas.

6.4. Pruebas Electroquímicas locales.

Se fabricaron en el laboratorio 2 tipos de micro-electrodos, con alambre de platino y plata de 20 μm y 120 μm de diámetro respectivamente para llevar a cabo mediciones locales de impedancia. Estos microelectrodos también llamados Bielectrodos, ya que constan de 2 puntas de alambre que se introducen en un tubo capilar con una separación en medio haciéndolo un tubo bicapilar. Posteriormente, se embebió el bicapilar con resina epóxica para llenar los espacios vacíos, después se pulió con papel abrasivo de carburo de silicio grado 1200 y 2000. La forma final de la punta se muestra en la figura 6.2.

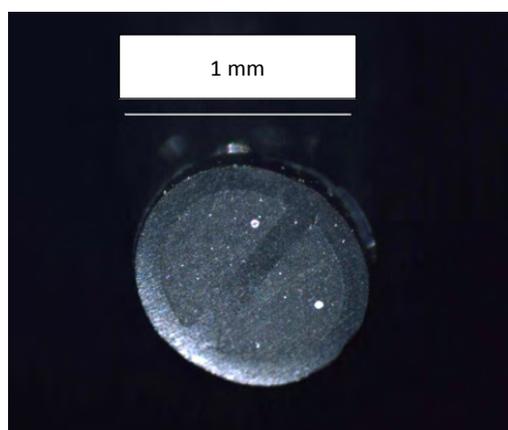


Figura 6.1. Imagen de la punta del micro-electrodo de platino.

Los dispositivos de platino se evaluaron mediante un sistema reportado en la literatura²⁹. El sistema consta de un electrodo de grafito como contra electrodo y un electrodo de calomel saturado como referencia, el bielectrodo era el electrodo

de trabajo y todo estaba inmerso en una solución 1M KCl + 10 mM Fe³⁺-Fe²⁺. Mientras que el sistema del bielectrodo de plata se evaluó con la solución SBF, pero con las mismas conexiones.

Una vez que los bielectrodos se evaluaron se procedió a realizar las mediciones de LEIS sobre el acero inoxidable 316L, con la solución SBF utilizando una malla de platino como contra electrodo. La forma en la cual se conectaron se muestra en la figura 6.2.

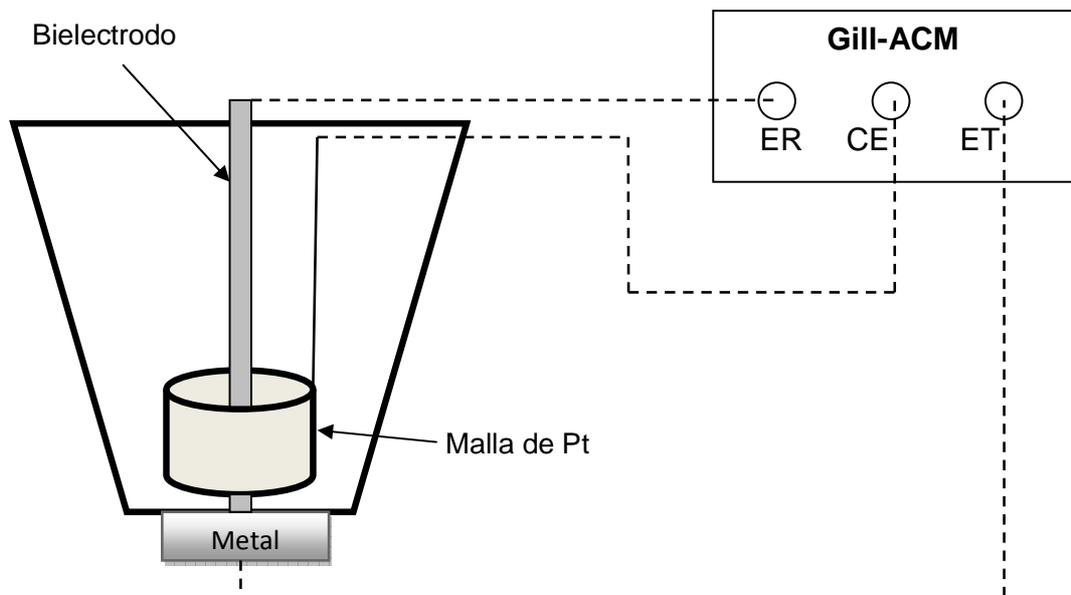


Figura 6.2. Representación de la manera en la que se conectaron los elementos de la celda.

Los bielectrodos fueron posicionados manualmente en las zonas de interés del substrato tratando de mantener una distancia mínima entre el dispositivo elaborado y el substrato.

6.5. Recubrimiento de Hidroxiapatita (HA).

El recubrimiento de HA se hizo sobre una placa de acero inoxidable 316L de 5 x 15 cm. El acabado de la superficie se determinó mediante un papel abrasivo grado 320 con la finalidad de favorecer la adherencia entre la HA y el sustrato. La fijación de la HA se llevó a cabo mediante una pistola de rociado térmico controlada manualmente.

La evaluación electroquímica del recubrimiento se llevó a cabo básicamente con la técnica EIS aplicando diferentes potenciales: anódico, catódico y del sustrato en un intervalo de 10 kHz a 100 mHz con una perturbación de 15 mV.

6.6. Cálculo del capacitor.

Se realizó el cálculo del capacitor de las interfases metal/electrolito y recubrimiento/electrolito, por medio de la ecuación 4 y los datos experimentales obtenidos por medio de la técnica de EIS.

7. Resultados y Discusión.

7.1. Preparación del sustrato.

En la figura 7.1 se observa las metalografías que se obtuvieron de la microestructura del acero inoxidable 316L, estas se obtuvieron con una ataque electrolítico con ácido oxálico al 10 %wt durante 8 segundos y 3 Amperes.

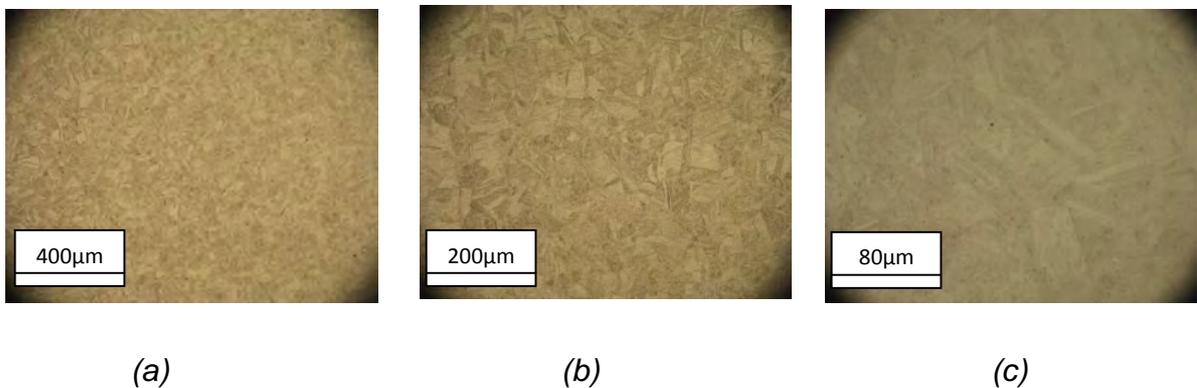


Figura 7.1. Microestructura del acero inoxidable 316L en diferentes aumentos 7(a) 100x, 7(b) 200x y 7(c) 500x.

Se observa en las fotos de la figura 7.1 que la micrografía corresponde a la zona de metal base de la aleación 316L, obtenida antes de los ensayos electroquímicos, donde se observa una microestructura de granos equiaxiales austeníticos con un tamaño promedio de 70 μm , lo cual es característico de estos aceros²⁸.

7.2. Pruebas Electroquímicas Globales.

En las pruebas electroquímicas globales de caracterización para el 316L, se obtuvieron los siguientes resultados.

Para la prueba de potencial vs tiempo en potencial a circuito abierto (Figura 7.2) registra un potencial aproximadamente -200 mV/ESC durante 3 horas. Una vez conocido el valor del potencial de reposo del substrato frente a la solución SBF, se puede aplicar un sobrepotencial a través de una señal directa o alterna para estudiar la interfase metal electrolito.

A partir de este proceso de estabilización se hicieron mediciones de la resistencia a la polarización en función del tiempo. En la figura 7.3 se muestra la gráfica.

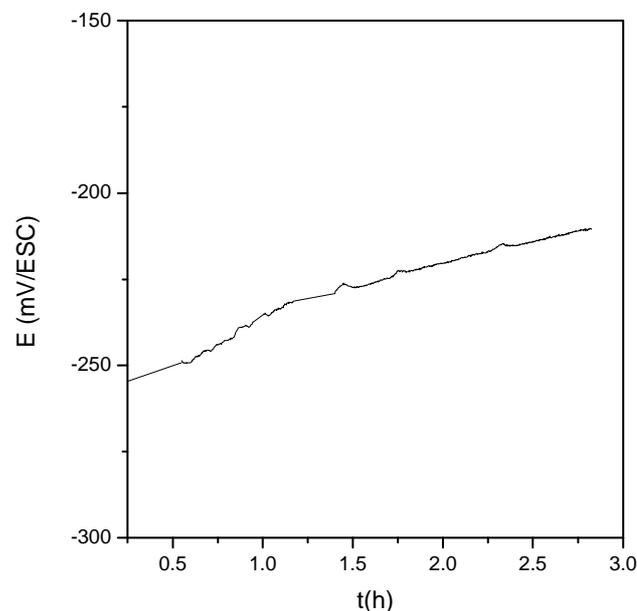


Figura 7.2. Gráfica de potencial vs tiempo en circuito abierto para el acero inoxidable 316L en la solución SBF.

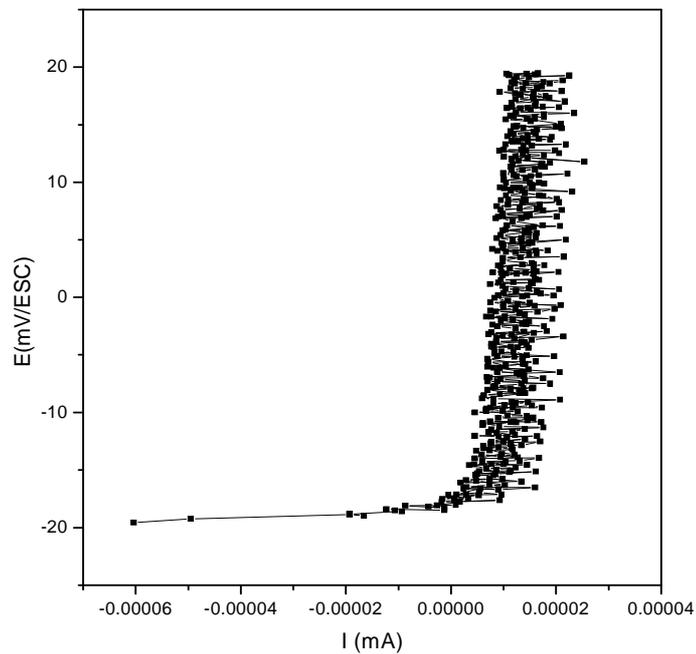


Figura 7.3. Gráfica del potencial vs la corriente para el acero inoxidable 316L.

Se debe notar que las gráficas no están normalizadas, es decir, que en los valores no se tiene contabilizada el área, esto se debe a fines comparativos con las pruebas locales, ya que los bielectrodos tienen diámetros pequeños.

La gráfica 7.3 muestra una gran variación del potencial frente a la corriente. Al respecto, la literatura asocia este tipo de respuestas experimentales a ruido del sistema. En este trabajo, se discute esta respuesta experimental como un capacitor presente en la interfase metal/electrolito.

Esto puede explicarse ya que cuando a un capacitor se le aplica corriente directa, este no va a responder de manera inmediata y lineal, sino que, se obtendría una respuesta similar a la que se muestra en la gráfica 7.3.

Teniendo en consideración la presencia de una interfase que se comporte de manera capacitiva y que ésta no se puede evidenciar más que por una señal alterna a altas frecuencia (10 kHz), entonces en este trabajo se recurrió a la técnica de EIS.

La figura 7.4 muestra un diagrama de Nyquist al potencial de reposo del acero 316L en solución SBF. Como se puede notar, tanto por sus valores como por la forma, la curva de impedancia corresponde bien a lo anteriormente discutido; una interfase con carácter capacitivo.

Como se mencionó, al aplicar la técnica de EIS a un capacitor la respuesta será una línea recta (figura 2.5), si bien la gráfica 7.4 no es una línea recta, se asemeja bastante, debido a que el efecto resistivo es mínimo.

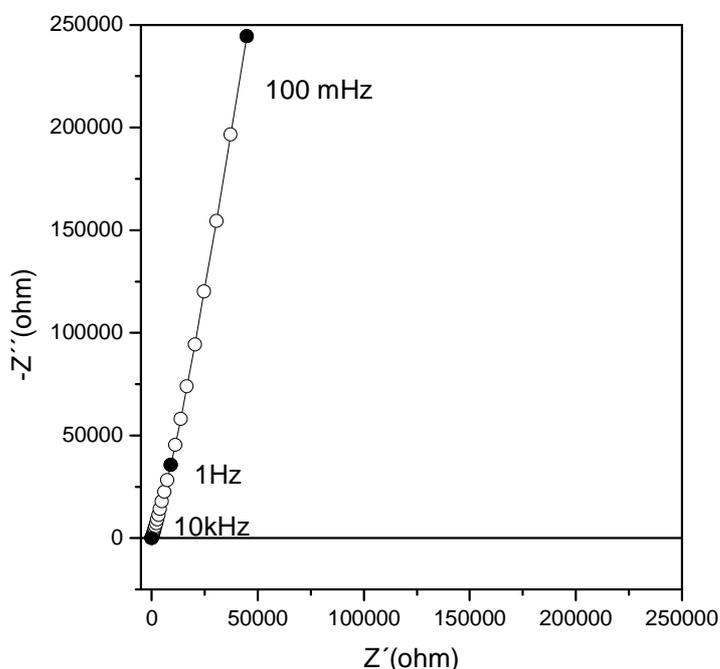


Figura 7.4. Gráfica de espectroscopia de impedancia electroquímica para el acero inoxidable 316L.

De acuerdo con la literatura, en la superficie del acero inoxidable 316L se forma un óxido de cromo (III) Cr_2O_3 lo cual hace que la interfase sea muy resistente al electrolito. En la figura 7.5 se observa que en función del tiempo no se presenta un cambio notable en la respuesta experimental lo cual sugiere que los óxidos de cromo, níquel y molibdeno resisten bien la agresividad del medio, particularmente a los iones cloruro.

Toda prueba de impedancia tiene una contribución anódica y una catódica, pero a potencial de reposo no se puede saber que parte es la más significativa, por lo que se realizaron ensayos cambiando ± 50 mV del potencial de reposo. En la figura 7.6, se nota que cuando se aumenta o se disminuye el potencial de reposo, anódica o catódicamente, la respuesta no es muy diferente, lo que indica que ambas partes son significativas en este proceso.

También se puede señalar que al cambiar el electrolito a una solución de cloruros únicamente el comportamiento es muy similar, lo que indica la fuerza iónica de la solución SBF está fuertemente influenciada por el ion cloruro presente.

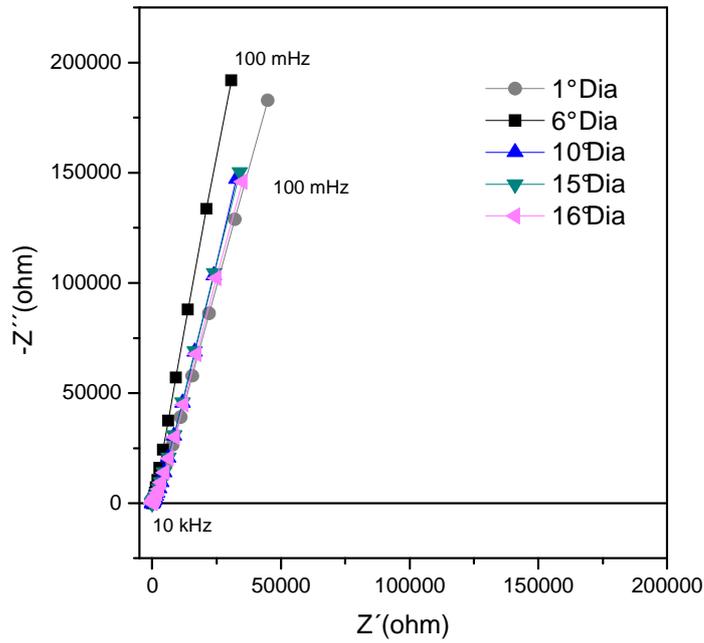


Figura 7.5. Curvas de EIS durante 15 días para el acero inoxidable 316L.

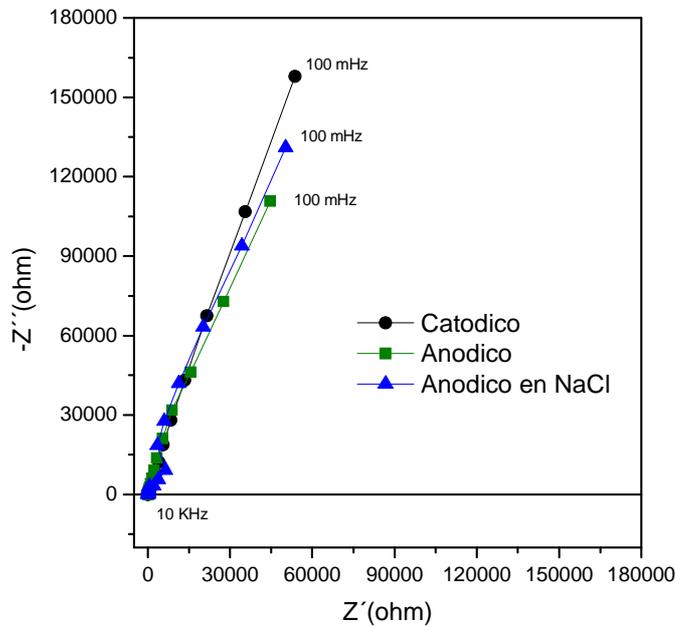


Figura 7.6. Comparación entre EIS anódico (en diferentes soluciones) y catódico.

Para saber que tan propenso es el metal a fenómenos de corrosión se realizaron curvas de polarización (Figura 7.7), en las cuáles se observó que en la parte anódica el metal tiene el comportamiento clásico de la formación de una capa pasiva. El regreso de la curva anódica indicaría que tan fácil es para la capa pasiva regenerarse, por la forma que se obtuvo en la figura 7.7 se puede decir que la capa pasiva no se regenera y, además, no se pudo obtener un potencial de picado por que la curva de atrás no atraviesa a la de adelante.

En la parte catódica se observa un cambio de pendiente alrededor de los -700mV, esto se debe a un cambio en la cinética de la interfase, lo que indica que a esos potenciales existe una reacción que empieza a desplazar a la reacción predominante.

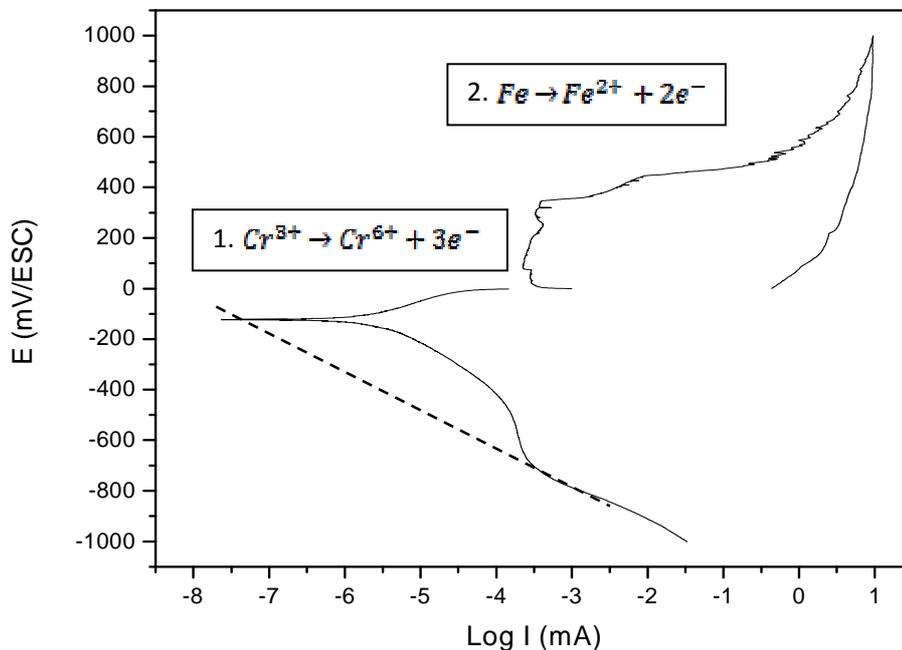


Figura 7.7. Comportamiento de la curva de polarización cíclica de -1V a 1V para el acero inoxidable 316L.

Las reacciones que ocurren en la zona anódica son 2 principalmente y se describen a continuación.

1. Primero empieza con el ataque y disolución de manera local de la capa pasiva del acero inoxidable, la cual está hecha, principalmente, de Cr_2O_3 . Este óxido se disuelve y forma Cr^{6+} .
2. El cambio de pendiente de la gráfica se debe a la disolución de la capa pasiva y el comienzo del ataque al metal. En esta zona se forma la corrosión localizada.

Con la gráfica de la figura 7.7 y las leyes de Faraday se puede obtener la velocidad de corrosión del acero inoxidable 316L, la cual es de $5.46 \cdot 10^{-5}$ mpy. El cálculo se detalla en el apéndice 1.

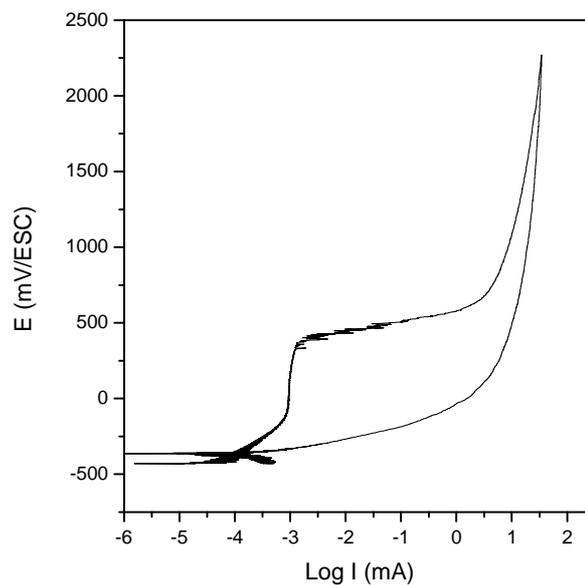


Figura 7.8. Comportamiento de la curva anódica de polarización cíclica de -0.5V a 2.3V para el acero inoxidable 316L

El ataque que recibió la pieza con 1V fue severo pero se debía tomar en cuenta que lo que se buscaba era evitar que por razones de dimensiones, el bielectrodo fuera a promediar una zona intacta con una zona dañada.

Al aplicar una polarización anódica se sabía que se generaría corrosión local, picaduras por la presencia de los iones cloruro. Primero, se llevó a 1V pero se observó que el tamaño de la picadura era inferior al tamaño del bielectrodo (1 mm) esto motivó a aplicar una polarización mayor de tal manera que el agujero propiamente aumentara el tamaño del diámetro. Se decidió aumentar el sobrepotencial hasta 3V, con lo cual la pieza quedo muy dañada (Figura 7.9b) y así fue más sencillo realizar las pruebas de corrosión localizada.

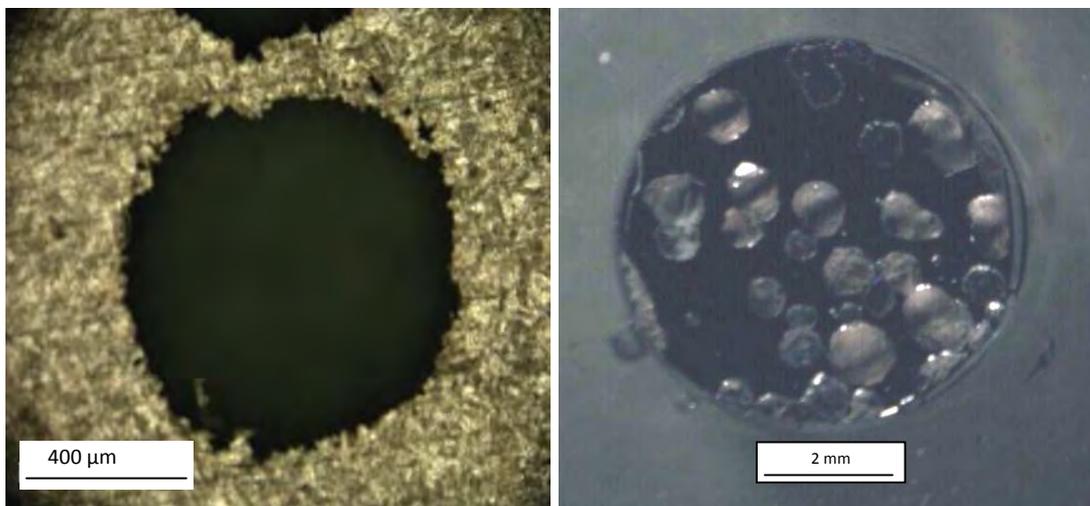
7.3. Pruebas Electroquímicas Locales.

Para generar la falla de la película, la interfase se sometió a una polarización anódica (Figura 7.7 y 7.8) a partir del potencial de reposo hasta un potencial primero de 1V y luego de 3 V respecto al potencial de reposo. La figura 7.9a muestra una fotografía del estado final de la superficie del acero inoxidable después de haberle aplicado un sobrepotencial de 1 V mientras que la figura 7.9b corresponde al acero 316L después de la polarización de 3 V.

Independientemente de la magnitud de la polarización, se observó como se esperaba, corrosión localizada en la superficie del acero 316L. La diferencia entre la figura 7.9a y 7.9b es la cantidad de defectos originados en la superficie del acero 316L y el tamaño de las picaduras originadas, debido a la magnitud de la polarización.

También, se observó que debido a la magnitud del daño que sufrió el acero inoxidable 316L la capa pasiva del acero inoxidable no se regeneró, ya que la corrosión local fue muy intensa.

Se observa en estas fotografías dos zonas de interés. La primera se trata de una superficie no atacada o metal base que es la responsable del efecto capacitivo discutido anteriormente, la segunda, corresponde al hoyo o la cavidad generada por el sobrepotencial.



(a)

(b)

Figura 7.9. Imágenes de la corrosión localizada causada por un sobrepotencial
7.9(a) sobrepotencial 1V, 7.9(b) sobrepotencial 3 V.

Cabe señalar que el diámetro del hoyo que formó la corrosión es mayor al del bielectrodo (Figura 6.1), esto quiere decir que pudo posicionarse el electrodo dentro de las cavidades sin menor problema. Este posicionamiento se hizo manualmente tratando de dejar una distancia lo más próxima posible, sin que se llagaran a tocar.

7.3.1. Pruebas Electroquímicas Locales. Bielectrodo de Platino.

En la figura 7.10 muestra la evaluación del bielectrodo de platino con la solución Ferri-Ferro, en la cual se observa que es la respuesta que se espera para este tipo de sistema²⁹, debido a la forma de la curva. Se obtuvo el potencial de equilibrio para este sistema, el cual fue de 220mV.

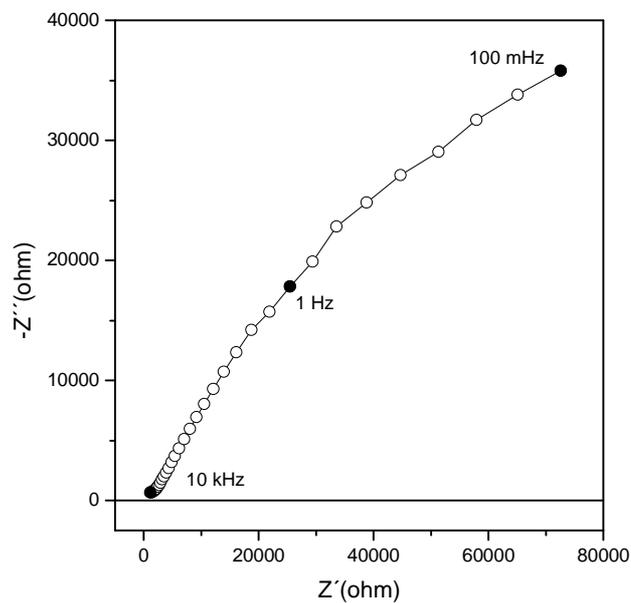


Figura 7.10. Evaluación del bielectrodo de platino con la solución Ferri-Ferro con la técnica de EIS.

Una vez que se evaluó el bielectrodo se prosiguió a realizar las pruebas de LEIS sobre las diferentes superficies de la muestra con la solución SBF.

El potencial de reposo entre una superficie y otra fue medido con un bielectrodo de platino elaborado en el laboratorio, pudiéndose encontrar un valor de -30 y 100 mV en el hoyo y en la metal base respectivamente, los cuales corresponden a una zona anódica y a una catódica.

Teniendo en consideración el tamaño del dispositivo elaborado en el laboratorio se llevaron a cabo mediciones de impedancia de manera local en ambas superficies: el metal base y el hoyo.

La figura 7.11 muestra los correspondientes diagramas de impedancia local obtenidos con el dispositivo elaborado en el laboratorio. Se pueden observar dos curvas de impedancia local, la primera se obtuvo posicionando el dispositivo justo encima del metal base manteniendo una distancia mínima entre el dispositivo y el substrato. La segunda curva de impedancia se obtuvo posicionando el dispositivo en la cavidad para ello, se tomaron en cuenta las picaduras más grandes para que la respuesta no fuera un promedio entre la zona intacta y la zona dañada.

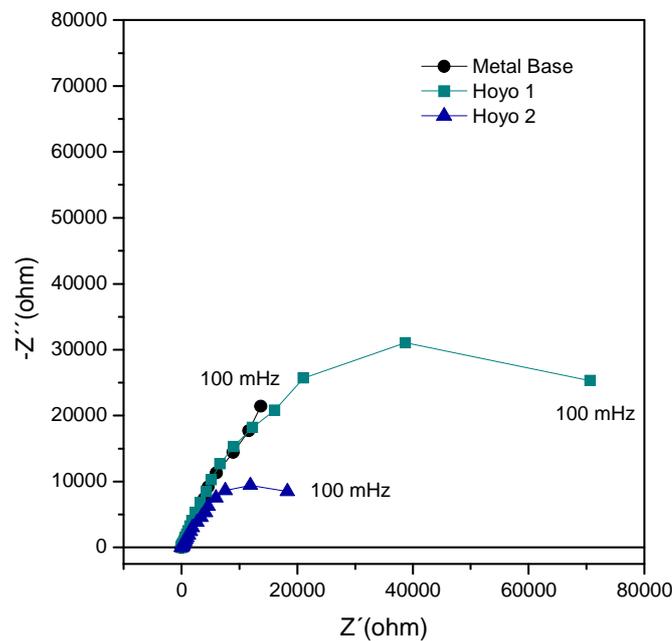


Figura 7.11. Grafica de LEIS el metal 316L sin atacar y sobre uno de los hoyos con el bielectrodo de platino.

La curva que corresponde a la zona intacta mantiene ese carácter capacitivo encontrado antes de aplicar el sobrepotencial al acero 316L.

Las curvas correspondientes a la zona dañada fue obtenida en el mismo intervalo de frecuencias, es decir, de 10 kHz a 100 mHz sin embargo se observa que la parte bajas frecuencias presenta un semicírculo debido a la relajación de la constante de tiempo. Debido a la frecuencia de 100 mHz en que se presenta este comportamiento, se sugiere que la extrapolación de la curva permitió estimar el valor de la resistencia a la transferencia de masa que sería complicado obtener a muy bajas frecuencias (1 mHz).

Se observa también, una diferencia entre el hoyo 1 y el hoyo 2, esto puede deberse a una diferencia en la profundidad o en la cantidad y origen de los productos de corrosión, pero en general lo que permanece es la forma de la respuesta de la curva, y eso era lo que se esperaba.

7.3.2. Pruebas Electroquímicas Locales. Bielectrodo de Plata.

Para observar que tanto influye la reacción de oxígeno en el bielectrodo de platino se realizaron, además, bielectrodos de Ag/AgCl en los cuales esta reacción queda de lado.

Primero se lleva a cabo la evaluación del bielectrodo, esta vez con la disolución SBF para favorecer la formación de AgCl sobre la superficie del bielectrodo.

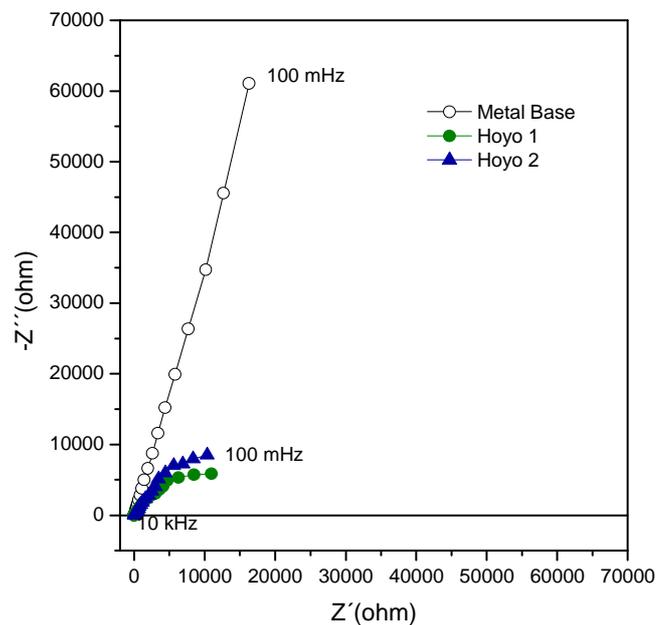


Figura 7.12. Gráfica de LEIS el metal 316L sin atacar y sobre uno de los hoyos con el bielectrodo de plata.

En los resultados para el bielectrodo de plata se obtiene el mismo comportamiento del electrodo de platino. La diferencia que se observa es que para el mismo intervalo de frecuencias (10 kHz a 100 mHz) los valores de impedancia son mayores. Esto puede deberse a la naturaleza misma de los microelectrodos.

7.4. Recubrimiento de Hidroxiapatita (HA).

La figura 7.13 muestra la evaluación del recubrimiento de Hidroxiapatita (HA) sobre el 316L mediante EIS. En esta figura se presentan tres diagramas de Nyquist, el primero corresponde a una medición de impedancia a potencial de reposo y las otras dos a un potencial anódico y catódico de ± 50 mV respecto al

potencial de reposo. Teniendo en consideración que a potencial de reposo se tiene la participación del proceso anódico y catódico se aplicó un potencial para conocer la influencia de los procesos anódico y catódico en la medición a potencial de reposo.

En la figura 7.13 se puede notar que para la interfase recubrimiento/electrolito la parte catódica es más significativa que la anódica, pero ambas hacen más resistivo al sistema. Cuando se realiza la curva de polarización (Figura 7.14) al recubrimiento se observa que el mecanismo gobernante activacional debido a la transferencia de carga.

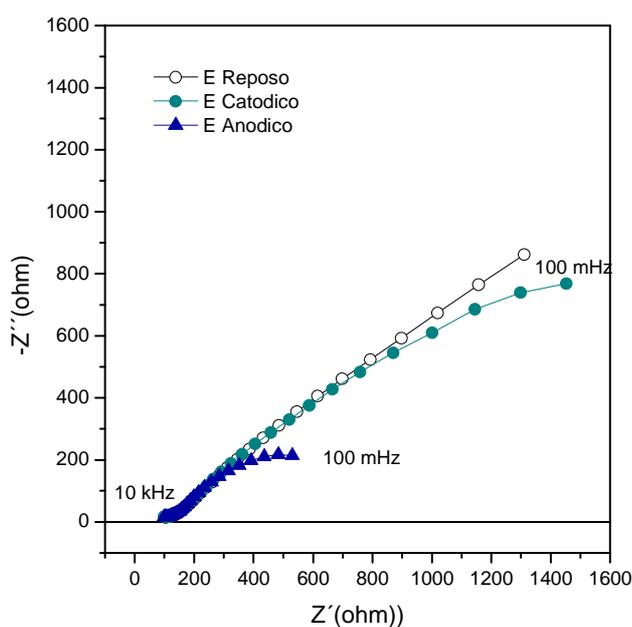


Figura 7.13. EIS aplicada sobre el recubrimiento de HA, a potencial de reposo, -50mV y $+50\text{mV}$.

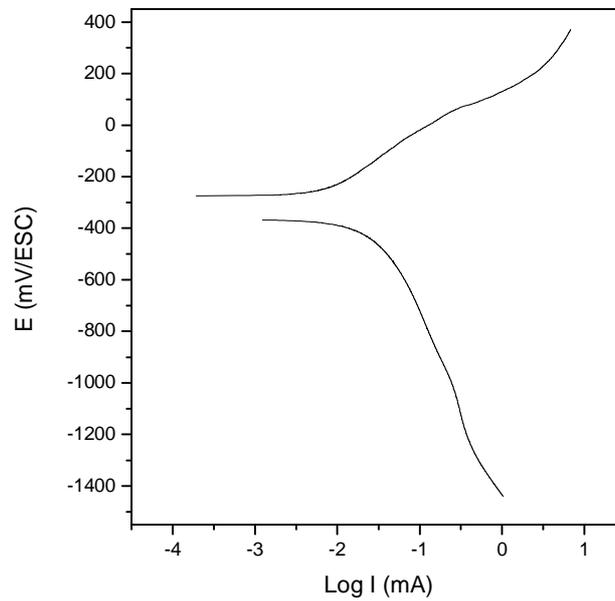
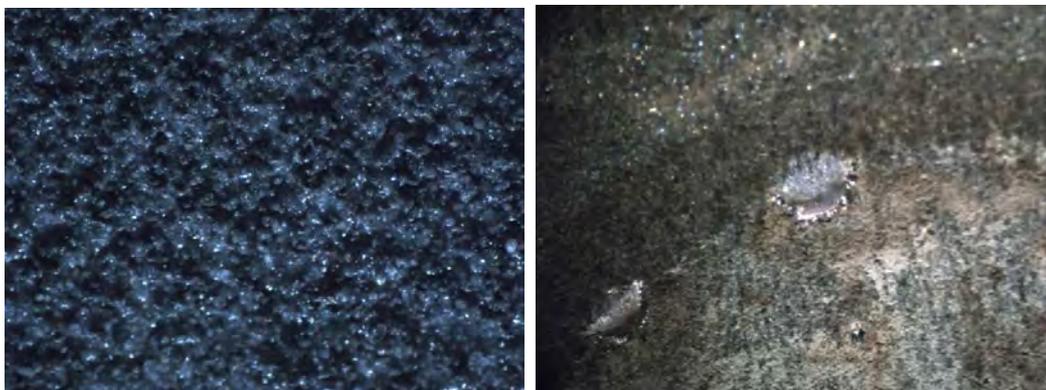


Figura 7.14. Comportamiento de la curva de Polarización para el recubrimiento de HA.



(a)

(b)

Figura 7.15. Imágenes de la superficie del recubrimiento de HA 7.15(a) Antes de la prueba, 7.15 (b) Después de la prueba anódica.

La figura 7.15 (a) muestra la superficie del recubrimiento antes de cualquier prueba, en la cual se pueden ver porosidades, en la literatura se reporta que

existen muchos problemas con los recubrimientos de HA, debido a que esta no tiene buena adherencia sobre las superficies metálicas.

Después de realizar la curva anódica de la figura 7.14, se puede ver en la figura 7.15 (b) se observa que la superficie del recubrimiento se dañó y hasta se desprendió, y en esa zona se observa que además, la superficie del metal sufrió alteraciones debido a la magnitud del ataque.

7.5. Cálculo del capacitor.

El cálculo del capacitor de cada experimento se realizó para observar la relación que tenían con los resultados obtenidos mediante las técnicas electroquímicas.

La metodología que se utilizó se debe a la forma de los resultados experimentales, ya que la metodología tradicional es para cuando la impedancia está representada por un semicírculo. Este cálculo es gráfico y se detalla en el apéndice 1. La tabla 10 muestra los valores obtenidos para el capacitor.

Para el metal base sin ataque se observa que cuando se mueve el potencial anódicamente el valor también cambia y lo mismo pasa con el recubrimiento de HA, esto concuerda con la experimentación de EIS global mostrada en las figuras 7.6 y 7.13 respectivamente, en donde la parte catódica era la que conservaba un comportamiento similar que a potencial de reposo.

En cuanto a los valores del capacitor para impedancia local, con respecto al de impedancia global, los valores obtenidos con el bielectrodo de plata varían mucho, mientras que los valores del bielectrodo de platino parecen tener más congruencia con los valores para el metal base.

Tabla 10. Valores del capacitor para las diferentes interfases.

Superficie		Valor de α	Valor del capacitor (F)
Acero inoxidable 316L	<i>A Potencial de Reposo</i>	0.860	2E-6
	<i>A Potencial Anódico</i>	0.862	5.3E-6
	<i>A Potencial Catódico</i>	0.813	2.1E-6
Recubrimiento de HA	<i>A Potencial de Reposo</i>	0.383	5.6E-5
	<i>A Potencial Anódico</i>	0.342	1.03E-4
	<i>A Potencial Catódico</i>	0.385	5.54E-5
LEIS- Bielectrodo de Pt	<i>Metal base</i>	0.708	4.07E-6
	<i>Orificio1</i>	0.708	1.63E-6
	<i>Orificio2</i>	0.672	4.79E-6
LEIS- Bielectrodo de Ag/AgCl	<i>Metal base</i>	0.809	1.18E-5
	<i>Orificio1</i>	0.672	1.79E-6
	<i>Orificio2</i>	0.611	1.91E-6

Esta medición permite conocer más afondo el comportamiento de las interfases que tiene lugar en la experimentación. Con los valores de α se observa que estamos hablando de elementos de fase constante en los cuales se observan las mismas variaciones que en los valores finales del capacitor.

Como se mencionó anteriormente la interfase metal/electrolito se comporta como un capacitor y este depende de 3 variables principales, que son el tamaño de las placas conductoras, la naturaleza del material dieléctrico que separa a las placas conductoras y el tamaño de dicha separación.

Al haber hecho mediciones con el metal antes de atacar y sobre el metal base que no se atacó, se puede observar que sucede con el capacitor con respecto al tiempo y ver cuál de las variables es la principal. Se asume que el tamaño de las placas conductoras no cambia. El material dieléctrico en este caso es Cr_2O_3 , que es la capa pasiva, esta puede hidratarse con el paso del tiempo y de esta manera modificar la naturaleza del material dieléctrico y la separación entre las placas conductoras.

El valor del capacitor al inicio fue de $2\text{E}-6\text{F}$ y tomando el valor del bielectrodo de platino el valor final fue de $4\text{E}-6\text{F}$, como se puede observar este valor no varía considerablemente, ya que son magnitudes muy pequeñas, por lo que, se puede decir que el comportamiento capacitivo permanece constante.

8. Conclusiones.

En este trabajo se aplicaron varias técnicas electroquímicas en el estudio de diferentes sistemas, utilizando al acero inoxidable 316L como biomaterial. En este contexto, el trabajo experimental llevado a cabo se ha orientado fundamentalmente hacia la utilización de técnicas electroquímicas para establecer el mecanismo controlante de la degradación de implantes médicos fabricados con esta aleación. Del conjunto de resultados obtenidos pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Se encontró que la interfase metal/electrolito del acero inoxidable 316L se comporta de manera capacitiva, por lo que esto permite explicar la variación de corriente obtenida en la técnica de resistencia a la polarización.
- La técnica de los tres puntos comúnmente usada para calcular R_p no es recomendable en sistemas donde la interfase metal/electrolito se comporta como un capacitor.
- En función del tiempo, el comportamiento capacitivo local permanece constante debido a la naturaleza de la capa pasiva formada por del Cr_2O_3 , sobre la superficie del substrato.
- La velocidad de corrosión que se obtuvo mediante la curva de polarización es de $5.46 * 10^{-5}$ mpy, la cual no refleja el daño causado por un medio fisiológico simulado rico en iones cloruro. La velocidad de corrosión no toma en cuenta la corrosión localizada y supone que en todo momento se estará perdiendo la misma cantidad de material.

- La medición de impedancia utilizando los bielectrodos en las cavidades formadas por el ataque electroquímico, puso en evidencia que la ausencia de óxido de cromo, permite explicar que en estas áreas el comportamiento de la interfase sea resistivo, debido a la de transferencia de masa.
- En la figura 7.14 se puede notar que el mecanismo gobernante en el recubrimiento de hidroxiapatita es la transferencia de carga o activacional, provocando no solo que el recubrimiento se desprenda y pierda sus propiedades como se observa en la figura 7.15 si no que, además, el metal recubierto resulte dañado.

9. Apéndice 1.

Cálculo de la velocidad de corrosión.

Primero se obtiene el valor del $\log I_{corr}$ a partir de la figura 7.7, el cual es de -7.62 mA, y después se obtiene I_{corr} , como se muestra a continuación.

$$I_{corr} = 10^{-7.62} = 2.35 * 10^{-8} mA$$

Este valor se divide entre el área de la muestra metálica,

$$i_{corr} = \frac{2.35 * 10^{-8} mA}{0.196 cm^2} = 1.19 * 10^{-7} \frac{mA}{cm^2}$$

Con este valor y las leyes de Faraday se obtiene la velocidad de corrosión de la siguiente manera,

$$V_{corr} = 1.19 * 10^{-10} \frac{A}{cm^2} \left(\frac{1C}{1A} \right) \left(\frac{1 eq}{96500C} \right) \left(\frac{1 mol}{2 eq} \right) \left(\frac{56g}{1mol} \right) \left(\frac{1 cm^3}{7.9 g} \right) \left(\frac{1 in}{2.54 cm} \right) \\ \left(\frac{1000 mili in}{1 in} \right) \left(\frac{3600 s}{1 h} \right) \left(\frac{24h}{1 D} \right) \left(\frac{365 D}{1 año} \right) = 5.46 * 10^{-5} mpy$$

Cálculo del capacitor.

Obtención grafica del valor del capacitor a partir de los valores experimentales de la técnica de EIS. Primero se realiza la gráfica de Log de Z'' vs Log Frecuencia (figura 9.1), y se obtiene la pendiente (α).

- Si α es 1 entonces la interfase se comporta como un Capacitor Puro.
- Si $0 < \alpha < 1$, entonces la interfase se comporta como un Elemento de Fase Constante (C.P.E.).

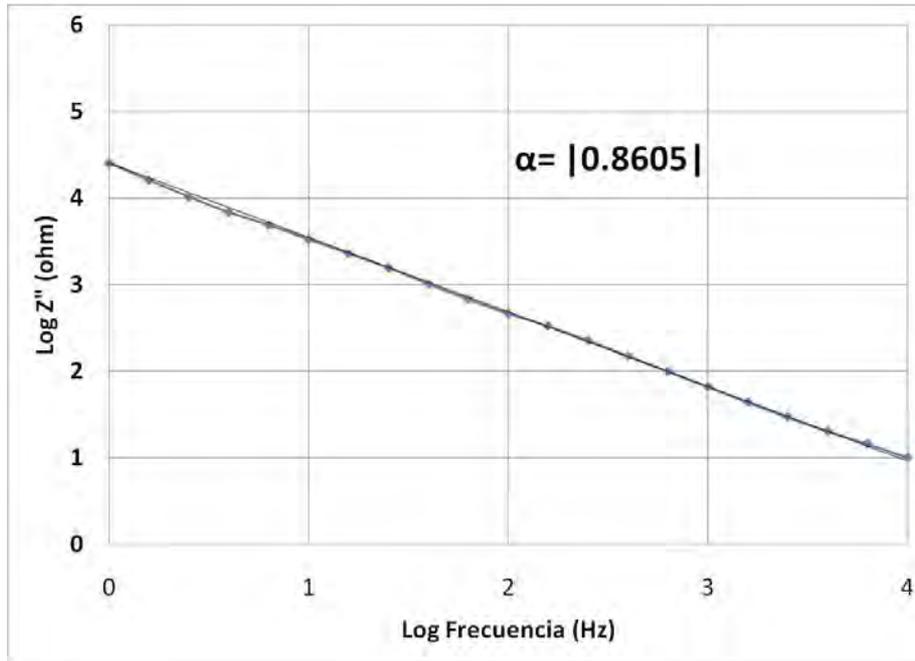


Figura 9.1. Representación gráfica de la obtención de α .

Como se puede ver en la figura 9.1 α es menor a 1, por lo que se trata de un elemento de fase constante (CPE). Una vez obtenida esta información se procede a utilizar la ecuación 4. En la cual, se puede notar que si α fuera 1 el único componente que importaría sería Q.

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} * [R_{\Omega}^{-1} + R_{tc}^{-1}]^{\frac{1-\alpha}{\alpha}} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$C = 6.5 * 10^{-6} \left(\frac{1}{0.8605} \right) * [47.97^{-1} + 0]^{\frac{1-0.8605}{-0.8605}} = 2 * 10^{-6} \text{ F}$$

10. Referencias.

1. Aplicaciones para los biopolímeros. <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso05-06/medicina/biopolimeros.htm> (30 de octubre de 2009).
2. Wilson, J. "*Biocompatibility and tissue response to implants*". Anales de Química. International Edition, 1997.
3. Breve historia de los biomateriales. <http://www.cienciahoy.org.ar/hoy49/biomat01.htm> (30 de octubre de 2009).
4. Chacón, Johana. (2007) "*Formación y caracterización de un recubrimiento de hidroxiapatita (HAp) sobre titanio y acero 316 L*". Trabajo Especial de Grado, UCV.
5. Barba, A. "Biomateriales". Apuntes del seminario 2009.
6. Black, J. "*Orthopaedic Biomaterials in Research and Practice*". Churchill Livingstone, New York, 1988.
7. Planell, J.A; Gil, F.J. "*Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials*". Anales de Química. International Edition, 1977.
8. Geis-Gerstofer, J. "*In vitro corrosion measurements of dental alloys*" J. Dental, 1994.
9. Wong, J.Y; Bronzino, J.D. "*Biomaterials*". CRC Press. USA, 2006.
10. Hierro. <http://www.ivu.org/spanish/trans/vsuk-iron.html>. (29 de mayo de 2010).
11. Devlin, T. M. "*Bioquímica*", 4ª edición. Reverté, Barcelona 2004.
12. "*Inorganic chemistry*", Academic Press, (2001) p. 1384.
13. Coughlan, M. P. "*The role of molybdenum in human biology*". *Journal of Inherited Metabolic Disease* **6**: (1983). pp. 70–77.
14. Dillon, C. P. "*Corrosion resistance of stainless steels*". Dekker New York 1995. Pp. 25-47.
15. Bagostsky, V.S. "Fundamentals of electrochemistry". Wiley, The electrochemical society Series, Second Edition. Moscow, Russia, 2006. 82-85.
16. Voltametría cíclica. Mario Vazquez. <http://aprendeonlinea.udea.edu.co/lms/moodle/mod/resource/view.php?id=54362> (1/05/10).
17. Galicia, G. "*Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*". Apuntes 2010.
18. Brug, G. J; Van Den Eeden, A. L. G; Sluyters-Rehbach, M; Sluyters, J. H. "*The analysis of electrode Impedances complicated by the presence of a constant phase element*". *J. Electroana Chem*, 176, 275-295, (1984).

19. Isaacs, H. S; Lillard, R. S; Moran, P. J. "A novel Method for generating quantitative local Electrochemical Impedance Spectroscopy". J. Electrochem, 139, 1007-1012, (1992).
20. Galicia, G; Pébère, N; Tribollet, B; Vivier, V. "Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy". Corrosion Science, 51, 1789–1794, (2009).
21. Annergrena, I; Zoub, F; Thierry D. "Application of localised electrochemical techniques to study kinetics of initiation and propagation during pit growth" Electrochimica Acta, 44, 4383-4393, (1999).
22. Zuo, F; Thierry, D. "Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings" Electrochimica Acta, 42, 3293-3301, (1997).
23. Villora, J.M; Callejas, P; Barba, M.F. "Métodos de síntesis y comportamiento térmico del hidroxiapatito". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 41, (2002).
24. Milosevski, M; Milosevska, D; Spaseska, J; Bossert, J; Boccaccini, A.R. "Preparación y propiedades de materiales cerámicos bioinertes en el sistema $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ ". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 38, (1998).
25. Seah, K. H. W; Chen, X. "A comparison between the corrosion characteristics of 316 stainless steel, solid titanium and porous titanium". Corrosion Science Vol. 34, 1841-1851 (1993).
26. Dawson, J. L; Ferreira, M. G. S. "Crevice corrosion on 316 stainless steel in 3% sodium chloride solution". Corrosion Science, Vol 26, 1027-1040 (1986).
27. Lopéz, D. A; Durán, A; Ceré, S. "Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada" Congreso CONAMET/SAM 2004.
28. ASM Handbook." *Metallography and microstructures*" Vol 9. 1985.
29. Lab exercise. "Electrochemical Impedance Spectroscopy"

Anexo 1.

Electrochemical Degradation Study of Alloys for Use in Medical Implants

A. Borrego, G. Galicia, C.A. Gonzalez and J. Genesca

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. Ciudad Universitaria. 04510 México D.F.

Today, 316L stainless steels are the most used alloys for medical implants in developing countries. Because these alloys are in direct contact with body fluids it is necessary to explore the metal/electrolyte interaction and any unavoidable degradation. For this reason, electrochemical tests were used, mainly electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to obtain information about the metal/electrolyte interface, and cyclic voltammetry to probe exposure to corrosion phenomena.

Introduction

Alloys for medical implants are commonly known as biomaterials. These biomaterials can be considered suitable for used in human beings for treatment of disease or healing of wounds, as well as a substitution or modification of the anatomical components (1).

In order to be accepted a biomaterial has to overcome a series of strictly controlled tests, that must fulfill norms related to non-toxicity, non-carcinogenicity, and biocompatibility characteristics, or any other adverse effects on the human body (2).

Metals and alloys are used, basically, as structural implants in order to replace certain body components. The use of these metals and alloys is determined by their mechanical properties, and also by the fact that they can be worked by a large diversity of techniques. Table 1 shows some currently used metallic biomaterials.

TABLE 1. Metallic materials currently used as biomaterials (3).

Alloy	Type	% wt
Stainless Steel	AISI 316L	18Cr, 12Ni, 2.5Mo, 0.03C
Co-Alloys	Co-Cr ASTM F75	28Cr, 6Mo, 2Ni, Co
	Co-Ni-Cr ASTM F5758	20Cr, 35Ni, 10Mo, Co
Ti-Alloys	Ti6Al4V	6Al, 4V, Ti

Under normal conditions extracellular fluids can be considered as oxygen and many aqueous salt solutions, e.g., NaCl, MgCl₂, KCl, or glucose. For this solution, pH is approximately 7.4. These fluids are in fact an electrolytic media with a significant chloride

ions concentration that enables electrochemical corrosion phenomena to occur. These kinds of solutions are known as Synthetic Body Fluids (SBF) because they are representative of principal human blood compounds.

To characterize and evaluate the properties of metals, electrochemical techniques are useful, as these can provide broad information about the system. The most used techniques are: Open-Circuit Potential (OCP), Resistance Polarization (RP), Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Local Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS).

The metals are not inert in the human body, which is why it they are covered with a material that is. The materials used are mainly bioceramics. Bioceramics have good biocompatibility and osseointegration and their opportunities for application are very broad. Hydroxyapatite (HA) is the main inorganic component of hard tissues (bones and teeth) in both human and animal.

Today, research on the characteristics of hydroxyapatite (HA) coatings on metals and specifically on 316L stainless steels are in development to improve the biocompatibility of implants to combine the bioactivity of HA with the mechanical properties of the metallic substrate. But still some problems persist related to the characteristics of the coating, such as uniformity, thickness, stability of the coating on the metal substrate and the characteristics of the biomaterial-bone interface (4).

Experimental Procedure

Substrate preparation

316L stainless steel (SS) cylindrical samples were cut for use as a substrate (work electrode) with a diameter of 0.5 cm and length 1.5 cm, and were mounted in epoxy resin. Subsequently, they were metallographically prepared with three surface finishing conditions using silicon carbide sandpaper 240, 320, 400 and 600 grit. They were then given a mirror finish with alumina and left in ultrasound for 15 minutes immersed in distilled water.

Metallographic characterization

The specimens were electrochemically attacked with a solution of oxalic acid of 10% by weight, applying a current of 3 A for 8 seconds and then subjected to chemical analysis to confirm the composition of the alloy.

Overall electrochemical tests

In order to obtain electrochemical information about this material, it was submitted to four basic tests. The first one was the measurement of open-circuit potential evaluated over three hours, subsequently tested by polarization resistance (RP), followed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) over a frequency range from 10 kHz to 10 mHz, recording six points per decade and using a range of disturbance ± 15 mV.

Saturated calomel electrode (SCE) was used as reference electrode and a graphite rod as a counter electrode. For testing a Gill-ACM Instruments Potentiostat was used.

An acrylic cell was used and 100 mL of saline SBF were added. SBF solution has the following composition reported in mmol/dm³: 142.0 Na⁺, 5.0 K⁺, 1.5 Mg²⁺, 2.5 Ca²⁺, 147.8 Cl⁻, 4.2 HCO₃⁻, 1.0 HPO₄²⁻, 0.5 SO₄²⁻. The SBF solution, compared with human blood, has 30% more Cl⁻ and 85% less HCO₃⁻.

Local electrochemical tests

Platinum micro-electrodes were made in the laboratory from platinum wire, 20 μm and 40 μm in diameter, to perform local electrochemical measurements using direct current and alternating current, as shown in Figure 1.

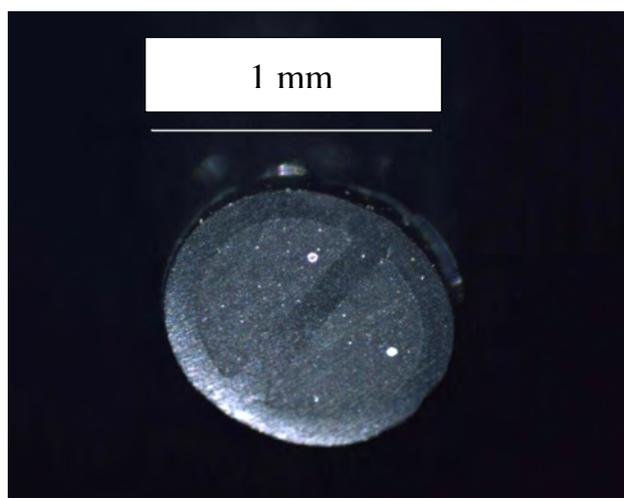


Figure 1. Micro-electrode tip.

The probes prepared were evaluated by a system reported in the literature. The system consists of platinum as working electrode immersed in a 1M KCl + 10 mM Fe³⁺-Fe²⁺ solution. The micro-electrodes were manually positioned in areas of the substrate of interest keeping a minimum distance between the developed probe and the substrate.

Hydroxyapatite (HA) coating

The HA coating was deposited on a 316L stainless steel plate of 5 x 15 cm. The surface finish was determined by a sandpaper 320 grit in order to promote adhesion between HA and the substrate. Fixing the HA was carried out using a thermal spray gun manually controlled. The electrochemical evaluation of the coating was carried out essentially by impedance measurement by applying different potentials: rest potential, anodic and cathodic in a range of 10 kHz to 100 mHz with an AC perturbation of 15 mV.

Experimental Results and Discussion

Figure 2 shows the micrograph obtained from 316L stainless steel microstructures at a magnification of 200x.

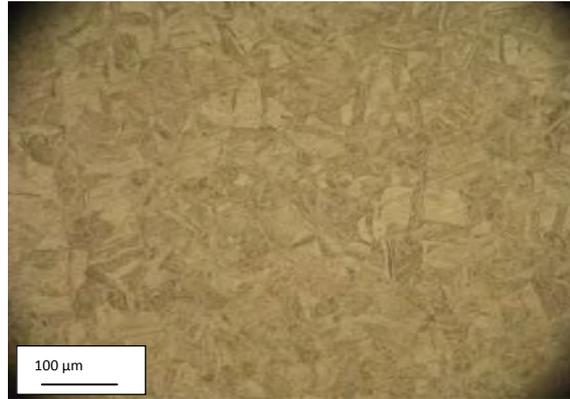


Figure 2. 316L stainless steel (SS) microstructure at 200x .

The micrograph corresponds to the base metal zone 316L SS alloy, obtained before the electrochemical tests, showing equiaxed austenitic grain microstructure with an average size of 70 μm , characteristic of these steels.

The electrochemical characterization tests for 316L reported the following results. Potential versus time test in open-circuit potential shows a potential about -230 mV / SCE. Once the value of the resting potential of the substrate is known relative to the SBF solution, overpotential can be applied through a direct or alternating signal to study the metal/electrolyte interface. From this stabilization process measurements were made of the polarization resistance (RP) as a function of immersion time. One of these experimental results is shown in Figure 3.

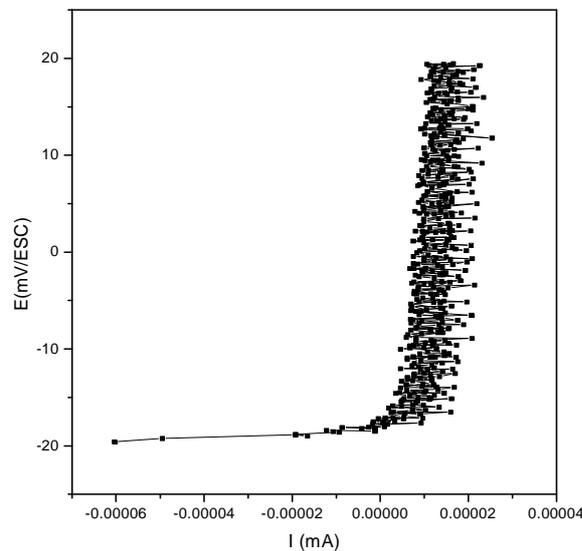


Figure 3. Polarization resistance (PR) plot of 316L SS on SBF solution at room temperature.

Figure 3 shows an unusual variation of the potential against the current. In this regard, this type of experimental response could be due to system noise. In this paper, we discuss the experimental response in terms of a capacitor present at the interface. In this sense, if the interface behaves predominantly as a capacitive element, then the measurement of such interfaces by direct current technique is not adequate, because direct current through a capacitor does not produce a stable voltage.

Taking into account the presence of an interface that behaves capacitively that can not be studied without an alternating signal, this study turned to the familiar technique of electrochemical impedance spectroscopy. Figure 4 shows a Nyquist diagram of the resting potential of 316L steel in SBF solution. Due as much to its values as to its form, the impedance curve corresponds well to that discussed above, an interface with capacitive behavior.

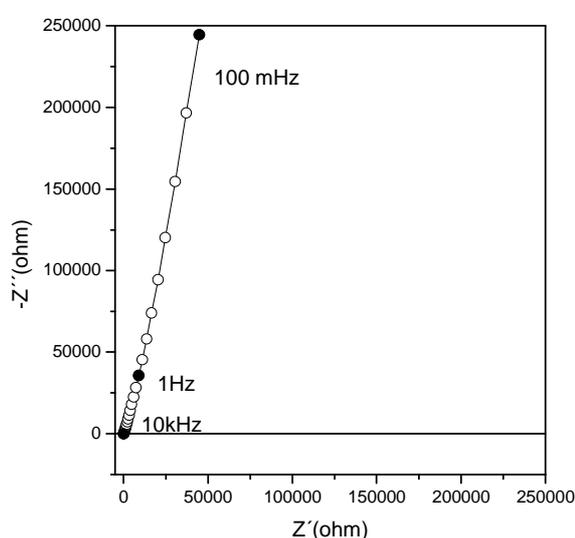


Figure 4. Nyquist diagram of 316L SS in SBF solution.

As it is well known, on the 316L stainless steel (SS) surface a chromium oxide, Cr_2O_3 , is present which is evident in our sample. In terms of time (three weeks) a noticeable change in the experimental response is not noted suggesting that this oxide resisted the aggression of the environment, particularly the chloride ions.

To generate the film failure, the interface was subjected to anodic polarization from resting potential to a potential first 1 V and then 3 V with respect to resting potential. Figure 4a shows a photograph of the final state of the stainless steel surface after having applied 1V overpotential while Figure 4b corresponds to the 316L steel after the polarization of 3 V.

Regardless of the polarization magnitude, localized corrosion in 316L stainless steel (SS) surface was observed as expected. The difference seen between Figure 5a and 5b is in

the amount of defects caused on the surface of 316L stainless steel and in the size of the pits caused. Observed in these photographs are two types of surfaces. The first is a surface without attack, which is responsible for the capacitive effect discussed above; the second reveals to the pits generated by the anodic polarization. The potential variation between the two surfaces was measured with a probe developed in the laboratory and values of -30 mV and 100 mV were found in the holes and in the unattacked surfaces respectively.

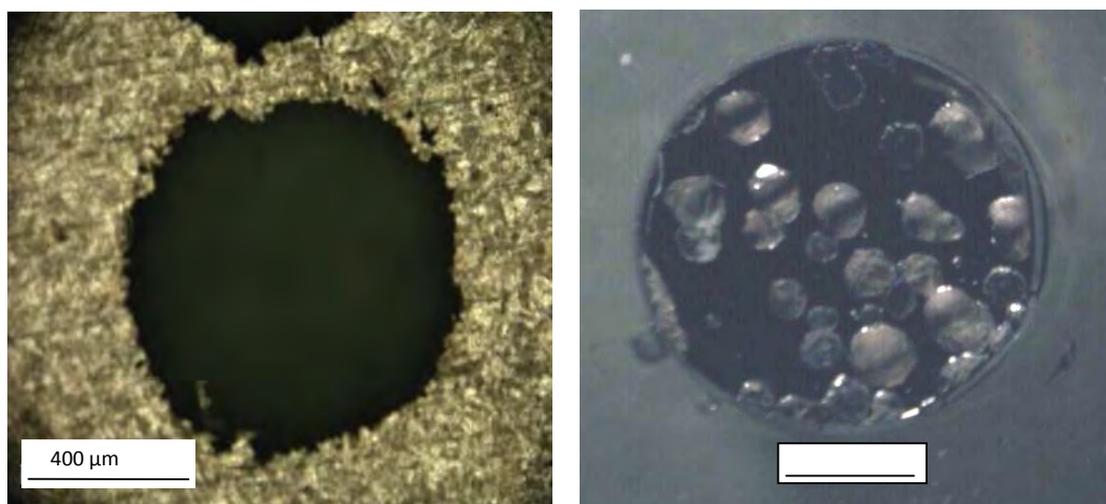


Figure 5. Localized corrosion images caused by application of an anodic polarization. (a) 1 V overpotential, (b) 3 V overpotential.

Given the size of the electrochemical probe developed in the laboratory, Figure 1, Pt micro-electrodes of 20 μm and 40 μm in diameter, local impedance measurements were carried out on both surfaces, the intact and the damaged. Figure 6 shows the corresponding local impedance diagrams obtained. Two local impedance curves are presented, the first being obtained by positioning the probe just above the intact surface, maintaining a minimum distance between the probe and the substrate. The second impedance curve was obtained by placing the probe in the pit. For this, the biggest pit was selected to prevent averaging over clear surface.

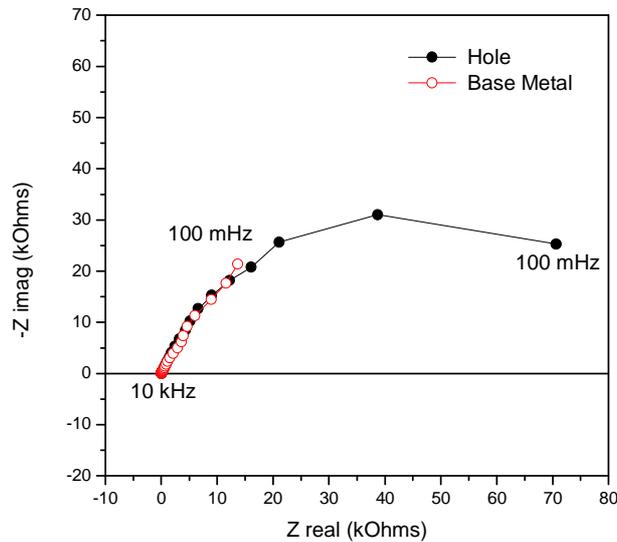


Figure 6. LEIS graph of clear metal and above one of the holes.

The curve corresponding to the intact zone remains its capacitive characteristic found before applying an anodic polarization to 316L stainless steel (SS). However, it is important to note that the value of the capacitance has decreased significantly.

The curve corresponding to the damaged area was obtained in the same range of frequencies, namely, from 10 kHz to 100 mHz, but showing at the low frequencies range a semicircle due to the relaxation time constant. Due to the frequency at which this behavior occurs, it is suggested that extrapolation of the curve would allow us to estimate the value of the mass transfer resistance which would be difficult to obtain at very low frequencies (1 mHz).

Figure 7 shows the evaluation of the hydroxyapatite coating (HA) on the 316 SS by EIS. In this figure there are three Nyquist diagrams, the first corresponds to an impedance measurement at resting potential and the other two to anodic and cathodic potential ± 50 mV for the resting potential. Considering that a resting potential involves anodic and cathodic processes, a potential was applied to determine the influence of anodic and cathodic processes on the measurement of resting potential.

In Figure 7 it can be noted that impedance response is function of dc polarization potential. When changing from corrosion potential to a more negative potential (cathodic behavior), the interface becomes more resistive. Furthermore, disrupting the interface (see Figure 8) not only attacks the coating, but also the metal surface is exposed as shown in Figure 8.

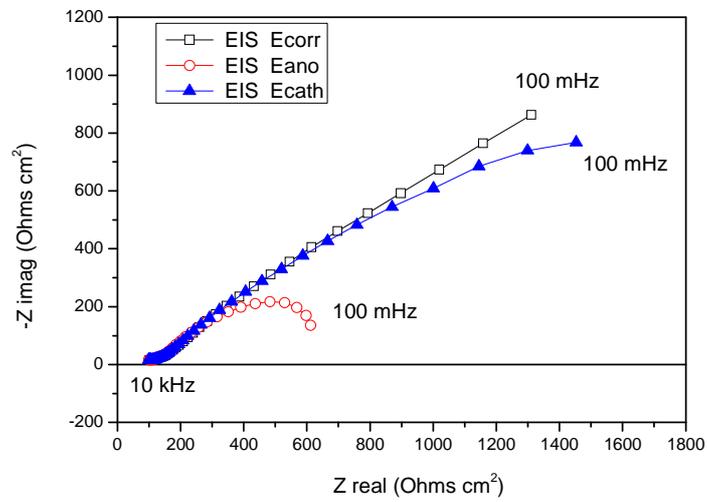


Figure 7. Nyquist diagrams of hydroxyapatite (HA) coating on the 316 SS obtained at corrosion potential, E_{corr} , anodic potential, $+50\text{mV}$, E_{ano} and cathodic potential, -50mV , E_{cath} .

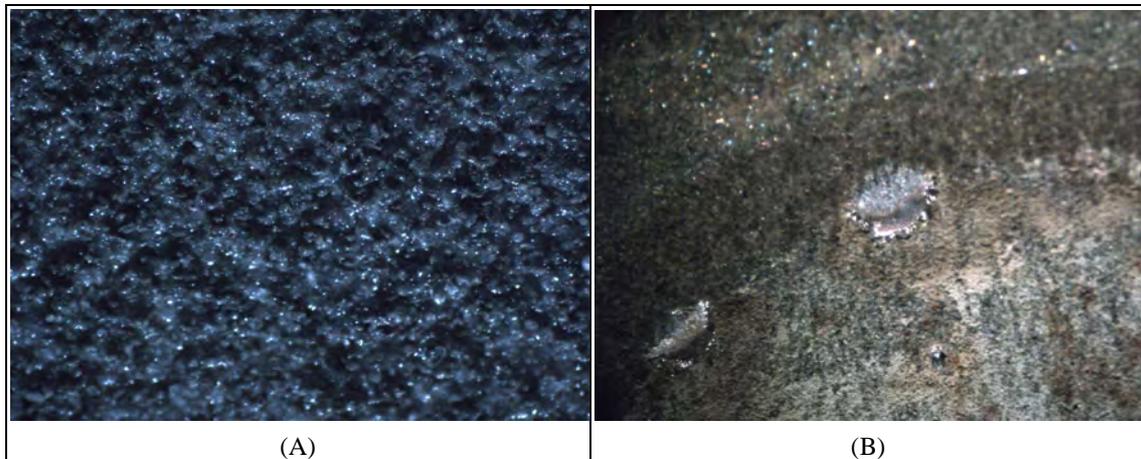


Figure 8. Hydroxyapatite (HA) coating images. A) HA surface before test. B) HA surface after test.

Conclusions

It was found that the 316L stainless steel metal/electrolyte interface behaves in a capacitive way which explains the response obtained by the technique of polarization resistance. Over time, capacitive behavior remains constant due to the nature of the chromium oxide, Cr_2O_3 , on the surface of the substrate.

Localized electrochemical impedance measurements could be realized with the developed micro-electrode probe revealing that the lack of chromium oxide allows mass transfer and that in these areas the interface behavior can be explained through a resistance, namely mass transfer resistance.

Acknowledgements

The authors are grateful to Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) for its support throughout the project PIFUTP08-133. The authors also acknowledge the support of Dr. A. Barba and Dr. E. Garduño in the implementation of the coating of HA.

References

1. J. Wilson, *An. Quim-Int.*, 93, 1 (1997).
2. J. Black, *Orthopaedic Biomaterials in Research and Practice*, Churchill & Livingstone, New York (1988).
3. J.A. Planell and F.J. Gil, *An. Quim-Int.*, 93, S17 (1997).
4. J. Geis-Gerstorfer, *J. Dent.* 22, 247 (1994).