

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE ALAMBRES DE NITINOL Y  
MINITORNILLOS DE ALEACIÓN DE TITANIO EMPLEADOS COMO  
APARATOS DE ORTODONCIA, EN SUERO FISIOLÓGICO SIMULADO,  
SALIVA ARTIFICIAL Y ENJUAGUE BUCAL MEDIANTE TÉCNICAS  
ELECTROQUÍMICAS**

**NERLY DEYANIRA MONTAÑEZ SUPELANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE ALAMBRES DE NITINOL Y  
MINITORNILLOS DE ALEACIÓN DE TITANIO EMPLEADOS COMO  
APARATOS DE ORTODONCIA, EN SUERO FISIOLÓGICO SIMULADO,  
SALIVA ARTIFICIAL Y ENJUAGUE BUCAL MEDIANTE TÉCNICAS  
ELECTROQUÍMICAS**

**NERLY DEYANIRA MONTAÑEZ SUPELANO**

Tesis de grado presentada como requisito parcial  
para optar al título de Ingeniera Química

**Director:**

**Ph.D DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Codirector:**

**M.Sc HUGO ARMANDO ESTUPIÑÁN DURÁN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2008**

*A Dios por permitirme culminar esta etapa de mi vida.*

*A mis padres Josefa y Carlos por su esfuerzo, confianza y apoyo incondicional en los momentos buenos y difíciles de mi vida.*

*A mi novio Juan Pablo, con quien siempre pude contar en todo momento, por su cariño, por darme fuerza para seguir adelante.*

*A todos mis familiares, quienes siempre estuvieron pendientes de todas las etapas de mi vida.*

*A todos, sinceramente, gracias.*

*Nerly*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander, a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, por el financiamiento del proyecto.

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión GIC, de la Universidad Industrial de Santander.

Al Director del Proyecto Ingeniero Ph.D Darío Yesid Peña Ballesteros, por su gran apoyo y confianza.

Al Codirector del Proyecto Ingeniero M.Sc Hugo Armando Estupiñán Durán por su conocimiento y enseñanza.

Al Ingeniero M.Sc Custodio Vásquez Quintero por su colaboración.

Al Químico M.Sc. Olger Giovanni Mendoza Villabona, Director del Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, por su ayuda.

A todos los miembros del Grupo de Investigaciones en Corrosión, especialmente a la estudiante de Maestría Paola Juliana Reyes.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>2</b>
2.1	<i>BIOMATERIALES Y BIOCMPATIBILIDAD</i> .....	2
2.2	<i>ALEACIÓN NÍQUEL-TITANIO (NiTi ó NITINOL)</i> .....	3
2.3	<i>ALEACIÓN Ti6Al4V</i> .....	4
2.4	<i>CINÉTICA DE CORROSIÓN</i> .....	4
2.5	<i>POLARIZACIÓN</i> .....	5
2.6	<i>PASIVIDAD</i> .....	5
<b>3</b>	<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>6</b>
3.1	<i>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA</i> .....	6
3.2	<i>MATERIALES</i> .....	6
3.2.1	<i>Alambres de Nitinol</i> .....	6
3.2.2	<i>Minitornillo de Ti6Al4V</i> .....	6
3.2.3	<i>Caracterización de los materiales</i> .....	7
3.3	<i>EQUIPOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</i> .....	7
3.4	<i>ELECTROLITO</i> .....	8
3.5	<i>CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA</i> .....	9
3.5.1	<i>Espectroscopia de Impedancia Electroquímica</i> .....	9
3.5.2	<i>Polarización Potenciodinámica</i> .....	9
3.5.3	<i>Potencial de Corrosión</i> .....	10
3.5.4	<i>Potenciometría</i> .....	10
3.5.4.1	<i>Cálculo de la Velocidad de Corrosión</i> .....	10
3.5.5	<i>Curvas Galvanostáticas</i> .....	10

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	<b>12</b>
4.1	<i>FLUORESCENCIA DE RAYOS X</i> .....	12
4.2	<i>ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA</i> .....	12
4.3	<i>POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA</i> .....	16
4.3.1	<i>Resistencia a la Polarización</i> .....	16
4.4	<i>POTENCIAL DE CORROSIÓN</i> .....	17
4.5	<i>POTENCIOMETRÍA</i> .....	18
4.6	<i>CURVAS GALVANOSTÁTICAS</i> .....	19
4.7	<i>PESOS, CONDUCTIVIDAD, pH Y ABSORCIÓN ATÓMICA</i> .....	20
4.8	<i>CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE CORROSIÓN DE Ti6Al4V</i> .....	21
4.9	<i>MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO</i> .....	21
4.10	<i>ANÁLISIS DE BIOCMPATIBILIDAD</i> .....	22
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>25</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>26</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS</b> .....	<b>28</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Fase de la aleación NiTi .....	3
Figura 2. Nitinol. a) Condiciones de entrega. b) Electrodo de Trabajo.....	6
Figura 3. Minitornillo a) Condiciones de entrega. b) Electrodo de trabajo solución Hank. c) Electrodo de trabajo saliva Artificial .....	7
Figura 4. Montaje Potenciostato/Galvanostato-celda balón-baño termostatado.....	8
Figura 5. Espectroscopías de Impedancia Electroquímica y Simulación .....	13
Figura 6. Diagramas de Admitancias .....	14
Figura 7. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento de los materiales.....	15
Figura 8. Potencial de circuito abierto de un miniimplante de Ti6Al4V en saliva artificial .....	18
Figura 9. Espectros de Bode y Nyquist para el Nitinol y Ti6Al4V en los electrolitos de trabajo. ....	35
Figura 10. Polarizaciones Potenciodinámicas de alambres de Nitinol y minitornillos de Ti6Al4V en los diferentes electrolitos. ....	37
Figura 11. Ejemplo del cálculo de las pendientes Tafel. ....	38
Figura 12. Ejemplo de Diagramas Cronoamperométricos de NiTi en enjuague bucal sin alcohol. (a) Potencial de activación. (b) Potencial de Pasivación. (c) Potencial de transpasivación. ....	40
Figura 13. Curvas Galvanostáticas para el NiTi y Ti6Al4V en los diferentes electrolitos. ....	42
Figura 14. Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica..	46

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición en Peso de la aleación Ti6Al4V por diferentes normativas ....	4
Tabla 2. Composiciones de los electrolitos usados.....	9
Tabla 3. Composición del HBSS comparado con el plasma humano.....	9
Tabla 4. Composición en peso de las aleaciones de trabajo.....	12
Tabla 5. Valores de los elementos del modelo de circuito equivalente 10.a.....	15
Tabla 6. Valores de los elementos del modelo de circuito equivalente 10.b.....	15
Tabla 7. Coeficientes Stern Geary, icorr y Resistencias a la Polarización.....	17
Tabla 8. Velocidades de Corrosión para los materiales de trabajo en los diferentes electrolitos.....	19
Tabla 9. Concentración de iones por absorción atómica de las alícuotas tomadas para el NiTi.....	20
Tabla 10. Composición del producto de corrosión de Ti6Al4V.....	21
Tabla 11. Tiempo real de disolución del NiTi.....	23
Tabla 12. Masa perdida de Titanio y Vanadio de Ti6Al4V en saliva y solución Hank.....	24
Tabla 13. Pesos antes y después de las pruebas de los alambres de NiTi.....	44
Tabla 14. Pesos antes y después de las pruebas de los minitornillos de Ti6Al4V...	44
Tabla 15. Áreas de los alambres de Nitinol.....	58
Tabla 16. Áreas de los minitornillos de Ti6Al4V.....	58

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>28</b>
<b>ANEXO B. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.....</b>	<b>36</b>
<b>ANEXO C. POTENCIOMETRÍA.....</b>	<b>39</b>
<b>ANEXO D. CURVAS GALVANOSTÁTICAS.....</b>	<b>41</b>
<b>ANEXO E. TABLAS DE PESOS, CONDUCTIVIDADES Y pH.....</b>	<b>43</b>
<b>ANEXO F. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....</b>	<b>45</b>
<b>ANEXO G. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X.....</b>	<b>47</b>
<b>ANEXO H. CÁLCULO DE LAS ÁREAS DE LOS ALAMBRES Y MINITORNILLOS.....</b>	<b>58</b>
<b>ANEXO I. CÁLCULO DEL TIEMPO REAL DE DISOLUCIÓN DEL NITINOL Y CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL Y VANADIO LIBERADOS EN UN DIA PARA ANÁLISIS DE BIOCOMPATIBILIDAD.....</b>	<b>59</b>

## RESÚMEN

**TÍTULO:** EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE ALAMBRES DE NITINOL Y MINITORNILLOS DE ALEACIÓN DE TITANIO EMPLEADOS COMO APARATOS DE ORTODONCIA, EN SUERO FISIOLÓGICO SIMULADO, SALIVA ARTIFICIAL Y ENJUAGUE BUCAL MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS\*.

**AUTOR:** MONTAÑEZ SUPELANO NERLY DEYANIRA\*\*.

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión Localizada, Biocompatibilidad, Velocidad de corrosión, Técnicas Electroquímicas, Liberación Iónica.

### DESCRIPCIÓN:

Por sus únicas características de memoria de forma y superelasticidad, las aleaciones de NiTi son interesantes candidatos para aplicaciones biomédicas. Pero, el principal problema que plantea la utilización de estas aleaciones está en su alto contenido en níquel que puede provocar alergias, reacciones tóxicas y cancerígenas.

Aleaciones de Titanio en aplicaciones biomédicas, son conocidas por su buena biocompatibilidad. Sin embargo, algunas de estas aleaciones no tienen tratamientos superficiales, por lo que no aseguran una adecuada protección a la liberación de iones al cuerpo humano.

Por medio de técnicas electroquímicas aceleradas de Potenciometría, Polarización Potenciodinámica, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica y Curvas Galvanostáticas, se evaluó la corrosión y la liberación de iones metálicos en minitornillos de Ti6Al4V y en arcos de alambre de NiTi (57% Ni, 43%Ti), en saliva artificial Afnor, solución fisiológica simulada Hank, y Enjuague bucal, con y sin alcohol a la temperatura promedio corporal de 37.5°C.

Pruebas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS), se llevaron a cabo para estudiar a partir de los ensayos de corrosión la biocompatibilidad de los materiales y el daño superficial de los mismos, con el fin de proporcionar información para el uso de los mismos en el área de la ortodoncia.

---

\* Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniera Química. Modalidad Investigación.

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director del Proyecto: Ph. D. Darío Yesid Peña Ballesteros. Codirector del Proyecto: M.Sc Hugo Armando Estupiñán Durán.

## SUMARY

**TITLE:** ASSESSMENT OF CORROSION WIRE NITINOL AND SMALL SCREWS OF TITANIUM ALLOYS USED AS ORTHODONTIC APPLIANCES, IN PHYSIOLOGICAL SERUM SIMULATION, ARTIFICIAL SALIVA AND MOUTHWASH BY TECHNIQUES ELECTROCHEMICAL\*.

**AUTHOR:** MONTAÑEZ SUPELANO NERLY DEYANIRA\*\*.

**KEYWORD:** Located Corrosion, Biocompatibility, Speed corrosion, Electrochemical Techniques, Ion Release.

### DESCRIPTION:

For its unique characteristics of shape memory and Superelasticity, alloys NiTi are interesting candidates for biomedical applications. But the main problem posed by the use of these alloys is in its high content of nickel can cause allergies, cancer and toxic reactions.

Titanium alloys in biomedical applications, are known for their good biocompatibility. However, some of these alloys have no surface treatments, so do not ensure adequate protection to the release of ions to the human body.

Through electrochemical techniques accelerated of Potentiometers, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Galvanostatic Curves, were evaluated corrosion and the release of metal ions in small screws of Ti6Al4V and arches wire NiTi (57% Ni, 43% Ti), in artificial saliva Afnor, physiological simulated solution Hank, and mouthwashes, with and without alcohol.

Tests Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), were carried out to study from the trials of corrosion biocompatibility of materials and surface damage on them, in order to provide information for the use there of in the orthodontics area.

---

\* *Working Grade qualify for the title of Chemical Engineering. Research Mode.*

\*\* *Physical-Chemical Engineering Faculty. School of Chemical Engineering. Project Director: Ph. D. Dario Yesid Peña Ballesteros. Project Co-director: M.Sc Hugo Armando Estupiñán Durán.*

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar por pruebas electroquímicas aceleradas, la liberación de iones metálicos por corrosión general o localizada en minitornillos de aleación de titanio y en arcos de alambre de Nitinol en saliva artificial, solución fisiológica simulada, y enjuague bucal, con y sin alcohol.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la velocidad de liberación de los iones metálicos de minitornillos de aleación de titanio y arcos de alambre de Nitinol (aleación níquel-titanio), en saliva artificial, solución fisiológica simulada, enjuague bucal con y sin alcohol; por medio de técnicas electroquímicas y Espectrometría de Absorción atómica.
- Evaluar el tipo de daño superficial de los materiales, por Microscopía Electrónica de Barrido.
- Estudiar a partir de los ensayos de corrosión, la biocompatibilidad de los materiales para su posible uso en el área de la ortodoncia.

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de la aleación Níquel-Titanio (NiTi) o Nitinol en aplicaciones ortopédicas o dentales ha aumentado significativamente debido a sus propiedades, como la memoria de forma que reduce significativamente el tiempo de tratamiento y su superelasticidad.

Sin embargo, el potencial alérgico de estas aleaciones es subestimado con frecuencia, tanto por los laboratorios industriales como por los profesionales que recurren a su uso. Las aleaciones de Níquel Titanio poseen en su composición, más de un 50% de contenido en Níquel (Ni), por lo que muestran un potencial suficiente de liberación del metal en el medio ambiente oral, pudiendo ocasionar manifestaciones alérgicas bucales. La liberación de estas partículas desde los aparatos de ortodoncia implica, necesariamente, que existe cierto nivel de exposición, por parte del paciente, a partir de la corrosión y el envejecimiento de las aleaciones utilizadas.

Por otra parte, los minitornillos de aleación de titanio son instrumentos ortodóncicos que han sido desarrollados para ayudar a la corrección del aparato dental. Algunos de estos elementos de corrección estética no poseen ningún tratamiento superficial ya que son temporales. Aunque los materiales de titanio tienen una baja reactividad con el ambiente agresivo del cuerpo humano, no asegura una adecuada protección contra la liberación de iones metálicos. Según varios estudios la liberación de iones puede tornarse crítica y peligrosa para el cuerpo humano ya que difiere de organismo en organismo.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1 BIOMATERIALES Y BIOCOMPATIBILIDAD

Los biomateriales son sustancias, introducidas en sistemas terapéuticos o de diagnóstico en los cuales están en contacto con tejidos o con fluidos biológicos, para “actuar interfacialmente con sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, aumentar o sustituir algún tejido, órgano o función del cuerpo” [1].

Al corroerse, un material además de dañar la superficie y las propiedades mecánicas del material, produce productos de degradación que son generalmente iones metálicos. La biocompatibilidad del material dependerá en gran medida de los efectos tóxicos que estos iones tienen al liberarse en los tejidos que pueden ser caracterizados por procesos de irritación, inflamación, toxicidad, mutagenicidad o carcinogenicidad que demuestran un estado de bioincompatibilidad. Hay algunos iones que son muy reactivos con la mucosa oral por que ellos pueden generar reacciones alérgicas. El níquel, el cual es uno de los principales componentes de los arcos en diferentes sistemas de aleaciones, es popularmente conocido como alérgico [4].

El estudio de la biocompatibilidad se podrá efectuar mediante la realización de ensayos *in vitro* e *in vivo*. Algunos de estos ensayos están estandarizados por organismos como la American Society for Testing and Materials (A.S.T.M.), o la Unión Europea [ISO 10993/EN-30993]. Sin embargo, ni los ensayos *in vitro* ni los experimentos *in vivo* pueden ser suficientes para descubrir toda la gama de efectos no deseables que pueda provocar el implante en los pacientes [2].

## 2.2 ALEACIÓN NÍQUEL-TITANIO (NiTi ó NITINOL)

Se trata de una aleación de Ni y Ti en proporciones casi equimolares y que tiene propiedades de memoria de forma espectaculares.

El efecto de memoria de forma se refiere a la capacidad que tienen algunos materiales para recordar la forma que tienen inicialmente, incluso después de haber sufrido grandes deformaciones. Este efecto se debe a una transición de fase entre una estructura de tipo austenita y una de tipo martensita que se produce mediante un movimiento cooperativo de un gran número de átomos, los cuales sufren desplazamientos muy pequeños de sus posiciones de equilibrio. Puesto que no existe difusión de átomos esta transformación es muy rápida (puede alcanzar la velocidad del sonido). Este tipo de transformación recibe el nombre de martensíticas [2].

La Figura 1 es un diagrama de fase simple que muestra la fase  $\gamma$  donde la aleación de memoria Ni-Ti se puede encontrar, limitado por las líneas rojas. La composición Ti (%atómico) tiene que estar en el rango de 43% a 50% que correspondería a aproximadamente 41 a 45% en peso de Ti.

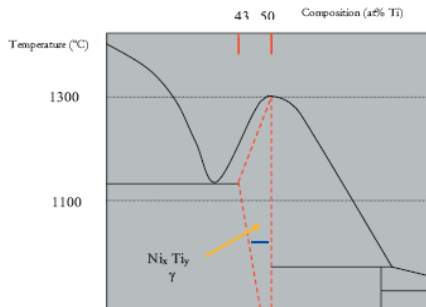


Figura 1. Diagrama de Fase de la aleación NiTi

El NiTi puede ser comparado con el acero inoxidable debido a que sobre su superficie se forma una capa protectora de naturaleza y composición de la propia aleación. Los óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y los óxidos de níquel en pequeñas cantidades ( $\text{NiO}$  y  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ) son los principales componentes

superficiales de estas películas. No todas las casas comerciales de estos productos garantizan la estabilidad química de estas capas. Dependiendo del método de manufacturación y los tratamientos superficiales, puede cambiar la cinética de la liberación de níquel al organismo.

### **2.3 ALEACIÓN Ti6Al4V**

El Ti6Al4V es la aleación de Titanio de uso más común en el área de los biomateriales. Su formulación varía ligeramente según el estándar o el fabricante escogido (ver tabla 1) [3].

COMPOSICIÓN [wt%]								
	Al	V	Fe	C	O	N	H	Ti
UNE-7301	5,5-6,5	3,5-4,5	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	BAL
ISO 5832-3	5,5-6,75	3,5-4,6	0,3	0,08	0,2	0,05	0,015	BAL
ASTM F136	5,5-6,5	3,5-4,7	0,25	0,08	0,13	0,05	0,012	BAL

**Tabla 1. Composición en Peso de la aleación Ti6Al4V por diferentes normativas**

Aleaciones de Ti6Al4V sin recubrimientos ni pulidos electroquímicos, son más sensibles a la liberación de iones por parte del material, y el efecto sobre los tejidos que circundan el material producido por dichas partículas y por los iones liberados, se ha demostrado que pueden tener consecuencias no deseadas.

### **2.4 CINÉTICA DE CORROSIÓN**

Cuando un metal se empieza a corroer en una solución, tiene que existir por lo menos un proceso de oxidación, disolución del metal, y un proceso de reducción, por ejemplo la reducción del oxígeno.

Se puede medir la corriente que pasa entre el ánodo y el cátodo en función del potencial aplicado y obtener las curvas de polarización. En el potencial de corrosión, la velocidad de corrosión de la reacción catódica y la velocidad de corrosión de la reacción anódica son iguales. Extrapolando las partes

lineales de las curvas de polarización hasta el potencial de corrosión,  $E_{corr}$ , se obtiene el valor de la velocidad de corriente,  $i_{corr}$  [4].

## **2.5 POLARIZACIÓN**

Los metales adquieren una diferencia de potencial de equilibrio ( $\Delta E$ ) cuando se sumergen en cualquier solución acuosa, esto es debido a que se genera un campo eléctrico entre el metal y la solución (interfase) debido a la formación de una doble capa electroquímica (dc) que es una capa compacta formada de cargas positivas y negativas en la interfase metal-solución de acuerdo a una reacción redox [5].

## **2.6 PASIVIDAD**

Un factor que afecta la cinética de corrosión es la existencia de un fenómeno de pasividad en algunos metales (por ejemplo: Ti, Fe).

El fenómeno de pasividad es la capacidad de formar una capa fina o película de óxido que protege la superficie. Esta película, causa la disminución de los valores de corriente de corrosión que pasa en la superficie del metal, por lo tanto hace disminuir la velocidad de corrosión. Una película eficiente es la que resiste a la rotura. La rotura de la capa de pasivación es una de las mayores causas de corrosión. Los tipos de corrosión que pueden surgir son la corrosión por picadura, por hendiduras, intergranular y corrosión por tensiones. Estos tipos de corrosión dañan el "film" pasivo, poniendo al descubierto pequeñas zonas de la superficie metálica, donde la tendencia al ataque por el medio es muy grande.

Un proceso que compite con la pasivación es la repasivación. Entonces, un material bueno no es solo un material en cuya superficie se forma una capa de óxido muy fácilmente sino que también es un material con una gran capacidad de regeneración de la capa de pasivación.

### 3 METODOLOGÍA

#### 3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó la revisión bibliográfica, obteniéndose la información necesaria para dar inicio al proyecto.

#### 3.2 MATERIALES

##### 3.2.1 Alambres de Nitinol

En esta investigación se emplearon alambres de Nitinol de 0.016 pulgadas de diámetro. El tipo de probeta empleada se puede observar en la Figura 2b. Las muestras fueron limpiadas con agua desionizada antes de realizar las pruebas electroquímicas.

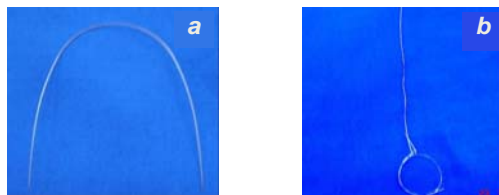


Figura 2. Nitinol. a) Condiciones de entrega. b) Electrodo de Trabajo

##### 3.2.2 Minitornillo de Ti6Al4V

Tornillos de Ti6Al4V de 1,6 mm de diámetro y 9 mm de longitud sin recubrimiento osteointegrable ni pulido químico o electroquímico se emplearon en las pruebas de corrosión.

En la Figura 3a y 3b se observan los electrodos construidos con los que se llevaron a cabo las pruebas electroquímicas en solución fisiológica simulada y saliva artificial respectivamente; así mismo el detalle de la Figura 3c del montaje en resina compuesta por acrílico para base de dentaduras (mezcla 50-50 de polvo corriente transparente y líquido autopolimerizante). Este montaje fue realizado con el fin de simular una implantación del minitornillo,

dejando expuesta a la solución, una sección real de este tipo de implante, en la cual el material va a estar expuesto a la acción corrosiva de la saliva.

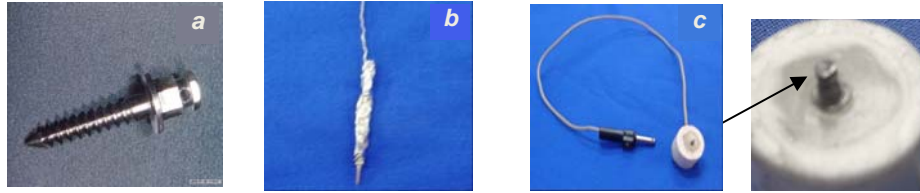


Figura 3. Minitornillo a) Condiciones de entrega. b) Electrodo de trabajo solución Hank. c) Electrodo de trabajo saliva Artificial

### 3.2.3 Caracterización de los materiales

Se realizó análisis por la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X por energía dispersa. Se analizaron tres puntos diferentes y la composición corresponde al promedio de los resultados obtenidos.

El equipo utilizado fue un Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersa Shimadzu EDX 800 HS, con un detector de estado sólido Si(Li) y una fuente de rayos X de Rodio, con un colimador de 3 mm sin filtro.

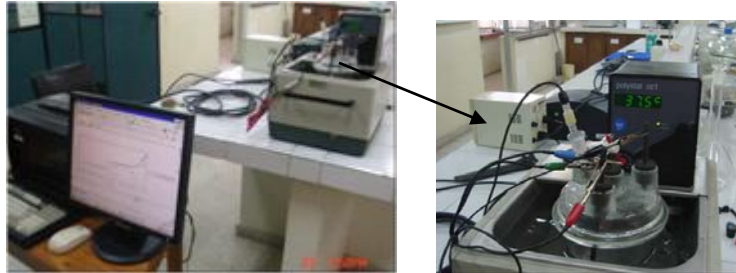
### 3.3 EQUIPOS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los equipos y celdas necesarios para la evaluación electroquímica de los materiales fueron los siguientes:

- Potenciostato/galvanostato GAMRY
- Electrodo de Ag/AgCl
- Electrodo de Grafito
- Baño termostataado con recirculación y control de temperatura
- Celda plana
- Celda balón
- Medidor de pH 744 Meter
- Espectrofotómetro de absorción atómica
- Espectrómetro de fluorescencia de rayos x
- Balanza de 6 dígitos
- Microscopio
- Multímetro
- Conductímetro

Se evaluaron los alambres de Nitinol en una celda balón con tres electrodos, electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, electrodo de grafito como contraelectrodo y el electrodo de trabajo en este caso NiTi. El montaje

consta de la celda inmersa en el baño termostataado a una temperatura corporal constante de 37.5 °C, los electrodos de la celda van conectados al Potenciostato/Galvanostato GAMRY (ver Figura 4).



**Figura 4. Montaje Potenciostato/Galvanostato-celda balón-baño termostataado**

Para la evaluación de los minitornillos se procedió de la siguiente forma: Montaje descrito anteriormente en la celda balón para la evaluación del Minitornillo de Ti6Al4V en solución fisiológica simulada Hank, y en una celda electrolítica plana con la probeta de trabajo como se muestra en la Figura 3-c, para la evaluación del Minitornillo en saliva artificial Afnor.

### **3.4 ELECTROLITO**

Los electrolitos saliva artificial y solución Hank se hicieron de acuerdo a la norma ISO 3696 en agua destilada. Los electrolitos usados en las pruebas electroquímicas fueron: Saliva artificial Afnor [6-7]; fluido fisiológico simulado Hank (*Hank's Balanced Salt Solution (HBSS)*); enjuague bucal PLAX<sup>®</sup> COLGATE con y sin alcohol. El electrolito se renovó para cada experimento, empleando 1000 ml de solución para cada prueba. En la tabla 2 se observa la composición de las soluciones de prueba:

Fluido fisiológico simulado HBSS	Saliva artificial	Enjuague bucal con alcohol	Enjuague bucal sin alcohol
NaCl 8 g/l	NaCl 0.7 g/l	Na <sub>2</sub> F 0,05%	Na <sub>2</sub> F 0,05%
CaCl <sub>2</sub> 0.14 g/l	KCl 1,2 g/l	Triclosan 0,03%	Triclosan 0,03%
KCl 0.4 g/l	NaHCO <sub>3</sub> 1,5 g/l	Alcohol etílico	Alcohol etílico
NaHCO <sub>3</sub> 0.35 g/l	KSCN 0,33 g/l	NaOH	NaOH
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0.06 g/l	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0,26g/l	Glicerina	Glicerina
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 0.1 g/l	Urea 1.3 g/l	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
D-glucosa 1 g/l			
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.06 g/l			
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0.06 g/l			

Tabla 2. Composiciones de los electrolitos usados

En la tabla 3 se muestra la comparación de la composición en iones del medio fisiológico humano, con la solución fisiológica HBSS [3].

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
HBSS	141,7	5,8	0,9	1,3	147,7	4,2	0,78	7,2±0,2
Plasma Humano	142	5	1,5	2,5	103	27	1	variable

Tabla 3. Composición del HBSS comparado con el plasma humano.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

#### 3.5.1 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los ensayos de impedancia se emplearon con el fin de caracterizar eléctricamente el material. Los parámetros utilizados para la medición de la impedancia fueron: amplitud sinusoidal de 10 mV, barrido de frecuencia 100000 – 0.01 Hz [8]. De estas pruebas fue posible obtener los valores de resistencia de la solución, la capacitancia de la doble capa electroquímica y un posible modelo de circuito equivalente.

#### 3.5.2 Polarización Potenciodinámica

Las pruebas potenciodinámicas se llevaron a cabo con un barrido desde - 0.25V hasta 1.5V, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Se obtuvieron parámetros de potencial de corrosión, pendientes Tafel, corriente de

corrosión, potencial de activación, potencial de pasivación, potencial de transpasivación, y resistencia a la polarización.

### 3.5.3 *Potencial de Corrosión*

A partir de este ensayo se obtiene la curva Voltaje vs tiempo. Previo a la experimentación, fue necesaria la estabilización del sistema durante 20 minutos antes de verificar el nuevo potencial de corrosión.

### 3.5.4 *Potenciometría*

Curvas cronoamperométricas (I vs t), desde el potencial de corrosión hasta el potencial de activación, pasivación y transpasivación obtenidos en las pruebas potenciodinámicas para determinar las corrientes de activación, pasivación y transpasivación o disolución del material.

#### 3.5.4.1 *Cálculo de la Velocidad de Corrosión*

La velocidad de corrosión CR (Corrosion Rate) en términos de penetración del material, puede ser calculada por la ley de Faraday, ecuación 1 y 2 [9-10].

$$CR = K_1 \frac{i_p}{\rho} EW$$

Ecuación 1. Velocidad de Corrosión

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{ni f_i}{W_i}}$$

Ecuación 2. Peso Equivalente para aleaciones

Donde CR está dado en mm/año

$i_p$  = Densidad de corriente a la que ocurre la disolución del material en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

$K_1 = 3.27 \times 10^{-3}$ , mm.g/ $\mu\text{A}\cdot\text{cm}\cdot\text{año}$

$\rho$  = Densidad en  $\text{g}/\text{cm}^3$  ( $\rho_{\text{Ti6Al4V}} = 4.42 \text{ g}/\text{cm}^3$ ;  
 $\rho_{\text{NiTi}} = 6.45 \text{ g}/\text{cm}^3$ )

EW = Peso Equivalente adimensional

$f_i$  = Fracción másica del elemento en la aleación

$W_i$  = Peso atómico

$n_i$  = Valencia del elemento de aleación

### 3.5.5 *Curvas Galvanostáticas*

El ensayo se realizó a una densidad de corriente constante de (10 mA/cm<sup>2</sup>) donde se tomaron alícuotas del electrolito de 20 ml a los 20 y 30 minutos, las

cuales posteriormente fueron analizadas por la técnica de absorción atómica (Anexo F-b).

Empleando normas internacionales de la ASTM, se evaluó a nivel de laboratorio (in vitro) y en condiciones reales de temperatura, aireación y pH; la permanencia de los elementos protésicos en las soluciones de prueba, acelerando los procesos de corrosión por medio de técnicas electroquímicas. Se analizaron los datos obtenidos utilizando el modelo matemático electroquímico de Stern Geary. También se realizó una evaluación de la morfología superficial de los materiales en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 5910LV.

Es posible calcular la resistencia a la polarización  $R_p$  por medio de la aplicación de la relación de Stern-Geary (ecuación 3) [9].

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \text{Donde; } B = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)}$$

**Ecuación 3. Relación de Stern-Geary**

Donde B es la constante de Stern-Geary,  $b_a$  y  $b_c$  son las constantes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, calculadas gráficamente al igual que  $i_{corr}$  (ver anexo B).

Se determinó la conductividad eléctrica al electrolito y a las alícuotas tomadas como resultado de la prueba galvanostática, con un conductímetro Hach Sension5, de igual forma se procedió con la lectura de pH en un equipo 744 Meter (pH a una  $T = 25^\circ\text{C}$ ). Así mismo se pesaron las probetas antes y después de los ensayos en la balanza de 6 dígitos para determinar la masa perdida de los materiales.

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos de la caracterización por fluorescencia de Ti6Al4V y Nitinol. En el caso de los minitornillos no corresponden a la normativa de la ASTM F136, la cual hace referencia a la aleación Ti6Al4V empleada como implante, con valores altos de Vanadio y Aluminio, una diferencia de 1.282 y 2.171% en peso respectivamente, y que representan la posibilidad de mayor liberación de iones o de óxidos al medio. Lo mismo ocurre con el Nitinol que presenta alto porcentaje en peso de Ni.

COMPOSICIÓN [wt%]				
	Al	V	Fe	Ti
<b>Ti6Al4V</b>	<b>7.782</b>	<b>6.871</b>	<b>0.345</b>	<b>85.002</b>
<i>Des. Estándar</i>	<i>0.093</i>	<i>0.047</i>	<i>0.010</i>	<i>0.141</i>
	Ni	Ti		
<b>NiTi</b>	<b>57.201</b>	<b>42.799</b>		
<i>Des. Estándar</i>	<i>0.086</i>	<i>0.094</i>		

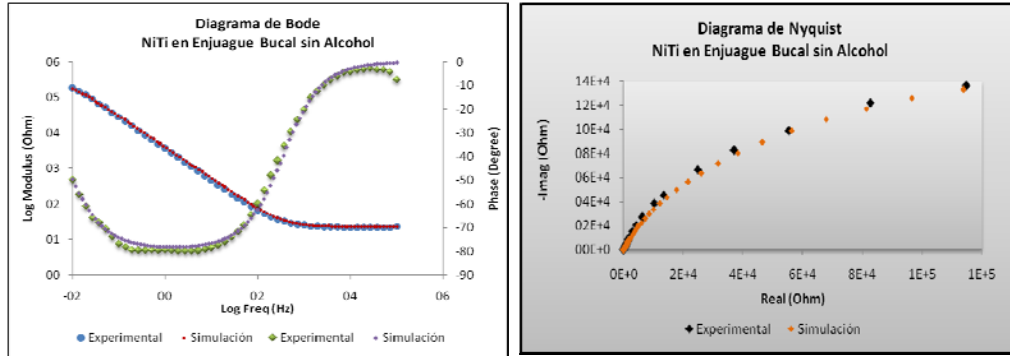
Tabla 4. Composición en peso de las aleaciones de trabajo.

### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Espectroscopía de Impedancia electroquímica determina parámetros electroquímicos que ocurren en la interfase metal-óxido-electrolito. En la región de bajas frecuencias en el diagrama de Bode, se detectan los procesos de transferencia de carga (Procesos Faradaicos), que tienen lugar en la interfase metal-electrolito.

La Figura 5 son ejemplos de los espectros de Bode y Nyquist superpuestos con las gráficas simuladas en el software Zview para análisis de frecuencias e impedancias.

Los espectros de Bode y Nyquist de los materiales en los electrolitos se presentan en el Anexo A.



**Figura 5. Espectroscopías de Impedancia Electroquímica y Simulación**

Para el Nitinol no hay constantes de tiempo a bajas frecuencias, revelando que la reacción de transferencia de carga del metal es relativamente pequeña. Se observan para todos los casos de Nitinol la presencia de una constante de tiempo a altas frecuencias con ángulos de fase máximos entre -1 y -5°, que describe la presencia de una capa sobre la superficie del material y corresponde a una película de óxido formada sobre la superficie de la aleación que pasiva el material, la fase es constante con la frecuencia cuando esta tiene valores bajos entre 0.5 y 2.5 Hertz, es por eso que muestra cierta inestabilidad dicha capa formada, probablemente debido a la interacción de los iones activos del electrolito con la superficie de la capa de óxido [11], lo cual es indicativo de la probabilidad y tendencia del material a liberar iones en el medio.

Lo anterior se corrobora con el diagrama de admitancias (Figura 6), donde este tipo de comportamiento se puede ver en la transición activo-pasivo para un metal pasivo, la corriente disminuye con el aumento de potencial, la admitancia continuamente disminuye al disminuir la frecuencia [11], pero con un cambio súbito de dirección donde aumenta la admitancia a ciertos valores de frecuencia alta, revelando también que se ha cambiado ese estado pasivo

del material, y por consiguiente la estabilidad del óxido que pasiva el material se pierde, indicando corrosión del material en el medio en el que se encuentra inmerso.

Para el caso de los minitornillos de Ti6Al4V en saliva artificial se observa el mismo comportamiento que los arcos de Nitinol con la presencia de una constante de tiempo a altas frecuencias y valores de fase constante para bajas frecuencias. Para los minitornillos en solución Hank se observa en los diagramas de Bode y Nyquist la presencia de dos constantes de tiempo, una a bajas frecuencias con ángulos de fase entre  $-80^\circ$  y  $-60^\circ$ , indicando transferencia de carga entre la aleación y el electrolito, y otra a altas frecuencias indicando la formación de un óxido sobre la superficie del material que pasiva el mismo, pero con el mismo comportamiento del Nitinol cuando cambia su estado pasivo a estado de corrosión (Figura 6).

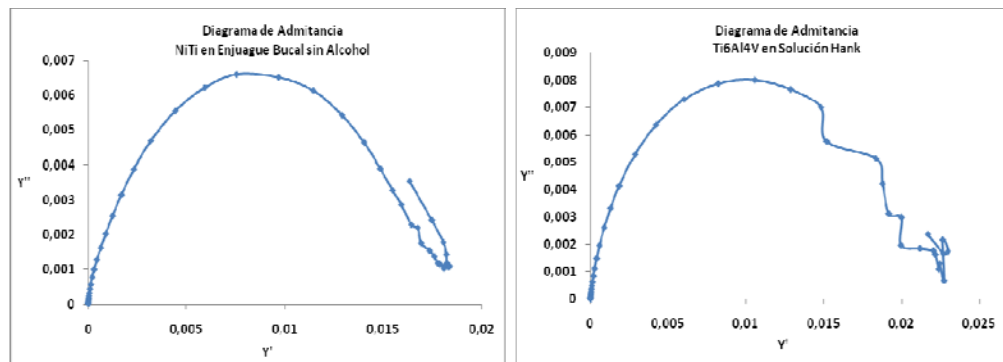
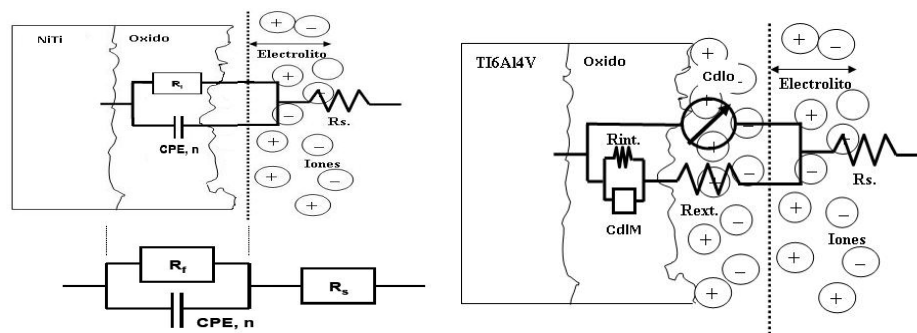


Figura 6. Diagramas de Admitancias

Los circuitos equivalentes propuestos como modelos del comportamiento corrosivo de los materiales en los electrolitos son presentados en la Figura 7. En el modelo a)  $R_s$  es la resistencia a la solución, CPE es el elemento de fase constante y  $R_f$  es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica.



**Figura 7. Modelo de circuito equivalente simulando el comportamiento de los materiales**  
**a) Nitinol y Ti6Al4V en Saliva. b) Ti6Al4V en Hank**

En el modelo b) Cdlo es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interfase óxido-solución; Rext es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica; CdIM es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interfase óxido-metal y Rint es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interfase.

Los valores de los elementos componentes de estos circuitos están dados en las Tablas 5 y 6, calculados con el software Zview.

Ensayo	Rs (Ohm)	R1 (Ohm)	CPE	n	Error %
NiTi en saliva	21.3753	$8.37 \times 10^5$	$4.79 \times 10^{-5}$	0.827	3.48
NiTi en Enjuague con alcohol	30.8355	$8.75 \times 10^5$	$5.35 \times 10^{-5}$	0.898	2.31
NiTi en Enjuague sin alcohol	22.9937	$3.49 \times 10^5$	$5.02 \times 10^{-5}$	0.878	2.10
Ti6Al4V en saliva	341.170	$3.70 \times 10^6$	$2.70 \times 10^{-5}$	0.943	3.98

**Tabla 5. Valores de los elementos del modelo de circuito equivalente 10.a**

Ensayo	Rs (Ohm)	Cdlo (F)	Rext (Ohm)	n <sub>ext</sub>	Cdlm (F)	Rint (Ohm)	n <sub>int</sub>	Error %
Ti6Al4V Hank	45.545	$8.91 \times 10^{-4}$	38000	0.77	$4.8 \times 10^{-3}$	84000	0.743	7.03

**Tabla 6. Valores de los elementos del modelo de circuito equivalente 10.b**

Los porcentajes de error entre la simulación y la experimentación fueron cercanos al 5%, lo cual es bueno en una simulación por circuitos equivalentes.

### **4.3 POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA**

El NiTi presentó un potencial de protección y corriente de corrosión mayor en enjuague bucal con y sin alcohol que en saliva artificial, revelando que la aleación se protege más en los enjuagues que en saliva, en este último electrolito el Nitinol llega más fácilmente a la zona de disolución del material y no presenta zonas de repasivación, lo que si ocurre en enjuague bucal con alcohol, donde el material tiene buena capacidad de regeneración de la capa de óxido, hasta que esta película se pone al descubierto en pequeñas zonas de la superficie metálica y se corroe [5].

Para los minitornillos de Ti6Al4V no es clara la zona de pasivación del material, sin embargo tiene zonas secundarias de pasivación ó repasivación donde trató de protegerse formando la capa pasiva o regenerándola, hasta que finalmente a valores altos de potencial con aumento de densidad de corriente se rompe dicha capa, dejando el material expuesto al electrolito, siendo más susceptible a la corrosión. Ti6Al4V en saliva artificial presentó un potencial de protección mayor al Ti6Al4V en solución Hank, lo que lleva a predecir que el minitornillo presenta mayor corrosión en solución Hank que en saliva artificial [5]. Esta técnica y los diagramas obtenidos para todas las probetas se presentan en el Anexo B.

#### **4.3.1 Resistencia a la Polarización**

A partir de las polarizaciones potenciodinámicas se calcularon las resistencias a las polarizaciones de cada una de las probetas en los electrolitos de trabajo como se describe en la metodología. La tabla 7 muestra el coeficiente de Stern Geary, la corriente de corrosión y la resistencia a la polarización para los diferentes ensayos.

Ensayo	Coefficiente S. Geary (V)	icorr (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Kohm.cm <sup>2</sup> )
NiTi en saliva	0.03347	6.64X10 <sup>-9</sup>	5040.1444
NiTi Enjuague con alcohol	0.01862	1.49X10 <sup>-8</sup>	1249.3216
NiTi Enjuague sin alcohol	0.03682	7.07X10 <sup>-8</sup>	520.8217
Ti6Al4V en saliva	0.03773	7.62X10 <sup>-8</sup>	495.1333
Ti6Al4V solución Hank	0.01747	7.11X10 <sup>-7</sup>	24.5690

**Tabla 7. Coeficientes Stern Geary, icorr y Resistencias a la Polarización**

En la tabla 7 se observa que el Nitinol es más susceptible a la corrosión en enjuague bucal sin alcohol que con alcohol, la resistencia a la polarización R<sub>p</sub> es mayor para NiTi en enjuague con alcohol.

La R<sub>p</sub> del Nitinol en saliva artificial es mayor a la del enjuague bucal con y sin alcohol, sin embargo es más susceptible a la corrosión el material en saliva que en los enjuagues ya que llega rápidamente a la zona de disolución del material, como se observó en la polarización potenciodinámica.

El Ti6Al4V tiene una resistencia a la polarización mayor en saliva artificial que en Hank, lo cual representa una velocidad más lenta a la corrosión en saliva, esto se observó igualmente en los espectros de impedancia.

A pesar de presentar una resistencia a la polarización del orden de 10<sup>6</sup> y 10<sup>5</sup>, los materiales son susceptibles a alguna forma de corrosión, ya sea general o localizada, lo cual origina la liberación de iones. Los procesos faradaicos producidos por la transferencia en la doble capa electroquímica de la superficie de la capa de óxido y la transferencia de la doble capa electroquímica del metal, afectan la resistencia a la polarización del material.

#### **4.4 POTENCIAL DE CORROSIÓN**

La Figura 8 es un ejemplo de Potencial de Corrosión de Ti6Al4V en saliva artificial, donde la estabilidad de este material se alcanza en un tiempo de aproximadamente 150 segundos de inicio de la prueba, alcanzando un potencial de 42 milivoltios versus el electrodo de referencia plata/cloruro de plata. Inestabilidades, antes de este tiempo, corresponden a cambios en la

caída óhmica o resistencia a la solución producida por la formación de una capa de óxido de alta resistencia electroquímica [11].

Para cada aleación en cada electrolito se evaluó el nuevo potencial de corrosión antes de aplicar potenciometría.

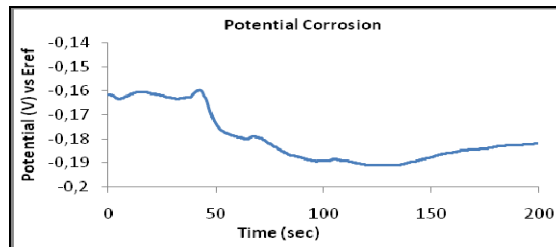


Figura 8. Potencial de circuito abierto de un miniimplante de Ti6Al4V en saliva artificial

#### 4.5 POTENCIOMETRÍA

La técnica de Potenciometría se usó para obtener los diagramas cronoamperométricos ( $i$  vs  $t$ ), con el fin de obtener la densidad de corriente a la cual el material se corroía, posiblemente corrosión por picadura (ver Anexo C), fijando un potencial constante desde el potencial de corrosión  $E_{corr}$  hasta el potencial de activación, pasivación y transpasivación.

Se observó que a menor potencial de transpasivación, la aleación es más susceptible a la corrosión en un determinado electrolito, corroborando los resultados de polarización potenciodinámica.

La densidad de corriente de picado  $i_p$  se obtuvo para calcular la velocidad de corrosión o velocidad de liberación iónica.

Se presentan las gráficas cronoamperométricas del NiTi en enjuague bucal sin alcohol, como ejemplo de estas en el Anexo C.

Para el cálculo del peso equivalente de las aleaciones, se usaron las fracciones másicas dadas en la tabla 4 como resultado de la fluorescencia de

rayos X, y siguiendo la norma ASTM G-102. En la tabla 6 se muestran las velocidades de corrosión en mm/año con las corrientes obtenidas en potenciometría como resultado de aplicar voltaje de transpasivación o disolución del material (ver Tabla 8).

	NiTi Saliva	NiTi EB* con OH	NiTi EB sin OH	Ti6Al4V Saliva	Ti6Al4V Hank
<b>Potencial Aplicado vs Eref</b>	0.72	1.1	0.9	0.78	0.6
<b><math>i_p</math> (<math>\mu\text{A}/\text{cm}^2</math>)</b>	6352	1487	1614	9.74	62.7
<b>Peso Equivalente EW</b>	26.816	26.816	26.816	11.577	11.577
<b>CR (mm/año)</b>	86.35	20.22	21.94	0.083	0.54

**Tabla 8. Velocidades de Corrosión para los materiales de trabajo en los diferentes electrolitos.**

En la tabla 8 se observa que el comportamiento de la densidad de corriente de picado concuerda con el comportamiento de la velocidad de corrosión CR en todos los ensayos, por lo tanto a menor potencial aplicado, y a mayor densidad de corriente, mayor será la velocidad de corrosión o liberación iónica.

La resistencia a la iniciación de la corrosión depende principalmente de la naturaleza pasiva de la película de óxido, mientras que la velocidad de corrosión de picado depende del comportamiento del material cuando su superficie se encuentra en el estado transpasivo.

#### **4.6 CURVAS GALVANOSTÁTICAS**

En estos ensayos se aplicó una corriente constante de  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , el cuál es un valor de densidad de corriente de daño catastrófico para cualquier material. Esta densidad de corriente simula condiciones de envejecimiento del material o situaciones de alta corrosividad.

El potencial de respuesta cambia cuando el pH varía, dependiendo del material según Pourbaix [10], quien encontró que se pueden establecer

---

\*EB: Enjuague Bucal

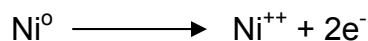
equilibrios termodinámicos de las reacciones redox entre el metal y el medio electrolítico por medio de los diagramas E vs pH. Debido a que el pH del electrolito cambia constantemente, el potencial varía, como se muestra en las graficas galvanostáticas. Por su volumen, las gráficas Galvanostáticas se presentan en el Anexo D.

#### 4.7 PESOS, CONDUCTIVIDAD, pH Y ABSORCIÓN ATÓMICA

El pH mantuvo una misma tendencia, aumentó mientras aumentaba el tiempo de aplicación de corriente, por lo tanto la respuesta de voltaje era variable, lo mismo sucedió con la conductividad, lo que inicialmente daba certeza de más cantidad de iones en la solución.

En la tabla 9 se presentan los resultados de la absorción atómica de los alambres de Nitinol en los diferentes electrolitos.

El níquel es liberado al medio mediante la siguiente reacción, pasando de su estado elemental Ni<sup>0</sup> a Ni<sup>++</sup>:



Ensayo	ión	Tiempo de transcurrida la prueba Galvanostática	mg/L
NiTi en Saliva	Ni <sup>+2</sup>	20 min	1,832
		30 min	2,330
NiTi en Enjuague con OH	Ni <sup>+2</sup>	20 min	0,273
		30 min	0,305
NiTi en Enjuague sin OH	Ni <sup>+2</sup>	20 min	0,892
		30 min	1,504

Tabla 9. Concentración de iones por absorción atómica de las alícuotas tomadas para el NiTi

Se observa en la tabla 9, que el material liberó una concentración mayor de iones Ni<sup>++</sup> en saliva que en enjuague bucal con alcohol, siendo estos resultados proporcionales a los resultados de velocidad de corrosión.

Para el caso de los minitorneillos, el equipo usado para la absorción no detectó concentración significativa de iones, ya que el equipo no reporta concentraciones de iones <0.8 mg/L, por lo que se procedió a caracterizar el producto de corrosión obtenido de los ensayos de los minitorneillos por fluorescencia de rayos X (ver apartado 4.8).

Todos los electrodos de trabajo perdieron peso debido al desgaste del material por el fenómeno de corrosión. La pérdida de peso está directamente relacionada con la corriente de disolución y la velocidad de corrosión. Los valores de peso, conductividad, pH y tiempo de transcurrida la prueba Galvanostática se presentan en el Anexo E.

#### **4.8 CARACTERIZACIÓN DEL PRODUCTO DE CORROSIÓN DE Ti6Al4V**

En la siguiente tabla se muestra el producto de solubilidad de los ensayos de Ti6Al4V, así como la composición del mismo.

El precipitado del producto de corrosión del Minitornillo son óxidos de TiO<sub>2</sub> en su mayoría y óxidos de vanadio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en menor cantidad (ver tabla 10).

<b>Composición de la muestra</b>		
<b>Analito</b>	<b>Resultado [%w]</b>	<b>Des. Estándar</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	96.673	0.167
<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	3.327	0.054

Tabla 10. Composición del producto de corrosión de Ti6Al4V

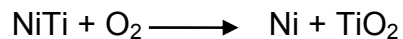
El V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tiene un bajo nivel de toxicidad en cantidades pequeñas [12], la biocompatibilidad se analizó en el apartado 4.10.

#### **4.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

En las microscopías (Anexo G), se observa que tanto para el Nitinol como los minitorneillos hubo corrosión localizada por picado, en toda el área del material, por lo que se produce una pérdida del mismo. Esta forma de

corrosión puede producir fallas estructurales llegando al debilitamiento parcial o total del material. Para los minitornillos de Ti6Al4V, se observa que la pérdida de material se encuentra principalmente en los defectos de manufactura y en los cambios de sección. También se observa productos de corrosión sobre el área de los materiales que se cuantificaron por análisis EDS (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X), ver Anexo G.

Los análisis EDS hechos a las muestras de Nitinol, mostraron tres subcapas de color gris oscuro, medio y claro. En las partes de color oscuro hubo principalmente Ti y O, entre 26 y 48 [%at] respectivamente. Concuerda con los resultados dados por Zhu, Trépanier y Pelton [13], donde esta capa de color gris oscuro es una subcapa de TiO<sub>2</sub> formada como producto de corrosión, y que se encuentra sobre una capa de Ni y Ti, fase rica en Ni (capa de color claro), la capa de color medio se encontró Cl, K, Ti y Ni en muy poco porcentaje atómico, lo que indica que la capa pasivante del Nitinol es el dióxido de titanio. La oxidación del Nitinol para las muestras de estudio fue:



Para el caso de los minitornillos se encontró por análisis EDS en su superficie dos capas, en las capas de color gris claro principalmente Ti, TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las partes oscuras TiO<sub>2</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, indicando que la capa que pasiva el material es TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las espectroscopías de dispersión de rayos X se muestran en el Anexo G.

#### **4.10 ANÁLISIS DE BIOCOMPATIBILIDAD**

Aproximadamente un 4% de los hombres y un promedio de 15% de las mujeres son alérgicos al Ni. Los efectos del Ni pueden ir desde una leve alergia del paciente hasta la formación de tumores [1]. Venugopalan y Trépanier [14] reportan que un valor promedio de ingesta de níquel en los

seres humanos es de 200  $\mu\text{g/L}$  día, y que este valor se podría tomar como umbral para estudiar la toxicidad del níquel.

Para las aleaciones de Ti, el Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) recomienda que se debe considerar peligroso para la salud y la vida un nivel de 35  $\mu\text{g/L}$  día de vanadio. Este nivel corresponde al cual puede causar problemas permanentes de salud o muerte. La tabla 11 muestra el tiempo real de disolución, calculado por la ley de Faraday y la concentración liberada del Nitinol en un día (ver Anexo I), teniendo en cuenta que la concentración de la alícuota pudo estar influenciada por varios factores, como el producto de solubilidad de ciertos compuestos metálicos precipitados durante el ensayo de transformación/disolución.

Ensayo	Corriente ( $\text{mA/cm}^2$ )	Tiempo Prueba Galvanostática	Tiempo real (días)	$\mu\text{g/L}$ día de níquel
NiTi en Saliva	10	20 min	65.705	27.88
		30 min	83.566	27.88
NiTi en Enjuague con OH	10	20 min	9.692	28.16
		30 min	10.828	31.47
NiTi en Enjuague sin OH	10	20 min	31.289	28.51
		30 min	52.773	28.50

**Tabla 11. Tiempo real de disolución del NiTi**

Se observa que la concentración por día de níquel está entre 13 y 15% del umbral de concentración de níquel permitido para los seres humanos. Se concluye que el Nitinol mostró una buena biocompatibilidad para su uso en el área de ortodoncia aún con un alto contenido en peso de níquel en la aleación (57%). Sin embargo para pacientes con historial de reacciones alérgicas y tóxicas ante el níquel, es de importancia conocer el comportamiento corrosivo de este tipo de aleaciones, especialmente aquellos que han tenido alergias y reacciones tóxicas en la mucosa oral [15].

En la tabla 12 se encuentra la concentración de titanio y vanadio perdida por día de la aleación Ti6Al4V, calculada con las velocidades de corrosión (Anexo I). Este valor se comparó con los umbrales permitidos en el organismo, y se analizó la biocompatibilidad del material.

Ensayo	CR (mm/año)	mg/L año perdidos de material	µg/L día perdidos de Ti	µg/L día perdidos de V
Ti6Al4V en Saliva	0.083	10.511	23.613	1.978
Ti6Al4V en Hank	0.54	45.015	104.832	8.474

**Tabla 12. Masa perdida de Titanio y Vanadio de Ti6Al4V en saliva y solución Hank.**

Si se suma el resultado del vanadio en µg/L día de la tabla 12, simulando la implantación del Minitornillo, equivaldría al 29.86% del umbral de concentración de vanadio permitido en los seres humanos, lo que podría encadenar en una reacción alérgica, inflamación de la mucosa o hasta reacciones tóxicas [12].

No se han descubierto casos de toxicidad del titanio elemental y del dióxido de titanio en el área de la ortodoncia [12].

## 5. CONCLUSIONES

- ✓ De los resultados obtenidos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, se puede establecer que mediante los circuitos RC propuestos se obtienen valores de elementos resistivos y capacitivos que reproducen el comportamiento electroquímico de las aleaciones. Estos valores son importantes a la hora de establecer el comportamiento que presentan los materiales utilizados como implantes en ambientes que simulan medios corporales corrosivos.
- ✓ Las aleaciones mostraron corrosión por picado. Estas no evidenciaron otro tipo de corrosión como corrosión general o por hendiduras.
- ✓ Los alambres de Nitinol y minitornillos de Ti6Al4V, mostraron buena biocompatibilidad para su uso en ortodoncia, sin embargo para pacientes alérgicos al níquel y a la exposición en cantidades pequeñas de vanadio, puede afectar la mucosa oral con alergias e inflamabilidad. Es imprescindible reelaborar una historia médico-odontológica en donde se evalúe la hipersensibilidad frente a los metales de los pacientes portadores de aditamentos metálicos en la cavidad bucal.
- ✓ Para el análisis de la biocompatibilidad de los materiales, este estudio no tomó en cuenta otros factores que afectan la liberación de iones y óxidos a la cavidad oral, como son las características propias del individuo, dieta, hábitos de bebida, medicamentos, higiene oral (placa dental), pH de la saliva, efectos de tensión en el material, entre otros.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] MICHIARDI, A. Nuevo Tratamiento de Oxidación en aleaciones de NiTi para Aplicaciones Biomédicas. Caracterización Superficial y Respuesta Biológica in Vitro. Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Cataluña. 2005.
- [2] RODRIGUEZ, André. Degradación electroquímica y caracterización superficial de las aleaciones NiTi tratadas por un nuevo tratamiento de oxidación para aplicaciones biomédicas. Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Cataluña. 2005.
- [3] RUIZ, Daniel. Obtención de capas de nitruro de titanio mediante tratamiento termoquímico en titanio y Ti6Al4V y caracterización de sus propiedades para aplicaciones biomédicas. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. 1999.
- [4] SUAREZ, Carlos. Degradation of lingual orthodontics archwires: The effect of corrosion and nickel release on their properties. University of Barcelona. 2007
- [5] SHEIR, L. JARMAN, R. BURSTEIN, G. Corrosion Metal Environment Reactions. Third Edition. 1995. p. 118-125.
- [6] D. Mareci, Gh. Nemtoi, N. Aelenei and C. Bocanu. *The Electrochemical Behaviour of various Non-Precious Ni And Co Based Alloys in Artificial Saliva*. 2005
- [7] D. Mareci, Gh. Nemtoi, N. Aelenei and C. Bocanu. *Electrochemical behaviour of titanium alloys in artificial saliva*.
- [8] Peña, D. Estupiñan, H. *Evaluación de la Corrosión de espumas de Ti desarrolladas para fines biomédicos*. 2005.
- [9] ASTM G 102. Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.
- [10] JONES, Denny. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition. ; Prentice Hall; 1996, Electrochemical Kinetics of Corrosion; p. 75-89.

- [11] COTTIS, R. TURGOOSE, S. Electrochemical Impedance and Noise.
- [12] Agency For Toxic Substances & Disease Registry:  
<http://www.atsdr.cdc.gov>.
- [13] Zhu, L. Trépanier, C. Pelton, A. *Oxidation of Nitinol and its Effect on Corrosion Resistance*. Submitted to ASM Materials & Processes for Medical Devices Conference 2003.
- [14] Venugopalan, R. Trépanier, C. *Assesing the corrosion behaviour of Nitinol for minimally-invasve device design*. Department of Biomedical Engineering. University of Alabama at Birmingham Min Invas Ther & Allied Technol 2000: 9(2) 67-64.
- [15] SETCOS James C., BABAEI-MAHANI Amir, DI SILVIO Lucy, MJÖR Ivar A., NAIRN H.F. Wilson. *The safety of nickel containing dental alloys*. Dental Materials 22 (2006) 1163–1168.
- [16] NDC. Nitinol Devices & Components: <http://www.nitinol.com>
- [17] KELLY, R. SCULLY, J. SHOESMITH, D. BUCHHEIT, R. Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering.
- [18] Software libre para simulación de circuitos y cálculo de impedancias. Zplot y Zview™ para Windows. Solartron Analytical:  
<http://www.eiccontrol.com>.

## 7. ANEXOS

### ANEXO A. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial - tiempo y corriente - tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

En el caso de los estudios de corrosión que utilizan la técnica de EIS, los espectros de impedancia obtenidos suelen ser analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes”. La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm:  $E = IR$

Donde E está en voltios (V), I en amperes (A) y R en ohmios ( $\Omega$ ) [11].

En el caso de una señal alterna la expresión equivalente es la siguiente:

$$E = IZ$$

Donde  $Z$  representa la impedancia del circuito, con unidades de  $\Omega$ . Es necesario notar que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de CA depende de la frecuencia de la señal que sea aplicada. La frecuencia ( $f$ ) de un sistema de CA se expresa en unidades de Hertz (Hz) o número de ciclos por segundo ( $s^{-1}$ ). De esta manera, es posible definir la admitancia ( $Y$ ) de un circuito de CA, la cual es el recíproco de la impedancia y es un parámetro de importancia en los cálculos matemáticos que involucra la técnica.

$$Y = 1/Z = I/E$$

La impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno y el ángulo de fase. Un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el “espectro de impedancia”. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS permite describir la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario [11].

### **Presentación de datos.**

Los datos obtenidos en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica, son reportados por los equipos comerciales en una de dos formas:

- a) Módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) y ángulo de fase ( $\Phi$ ).
- b) Componente real de la impedancia total ( $Z'$ ) y componente imaginaria de la impedancia total ( $Z''$ ).

Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos maneras comunes de presentar los datos, denominados gráficos de Nyquist y Bode. El módulo de la impedancia  $|Z|$ , el ángulo de fase ( $\Phi$ ) y los

componentes real e imaginario de la impedancia total, se relacionan entre sí de acuerdo a las siguientes expresiones.

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$\tan\Phi = Z''/Z'$$

$$Z' = |Z|\cos\Phi$$

$$Z'' = |Z|\sin\Phi$$

### Gráfico de Nyquist.

Este tipo de gráfico, también conocido como gráfico en plano complejo corresponde a graficar  $-Z''$  contra  $Z'$ .

El gráfico de Nyquist permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopia de impedancias; por ejemplo, se puede obtener la resistencia a la polarización del material en estudio ( $R_p$ ), la capacitancia de la interfase estudiada ( $C_d$ ), la resistencia del electrolito ( $R_s$ ). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado. En la siguiente Figura se muestra un gráfico de Nyquist característicos de un metal sin recubrimiento [11].

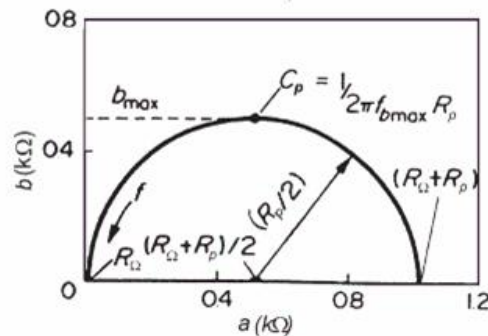


Diagrama de Nyquist típico de un metal sin recubrimiento [11]

### Gráficos de Bode.

Los gráficos de Bode son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de Bode más comunes son:

a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

b) Ángulo de fase ( $\Phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente. La siguiente Figura, corresponde a un gráfico de Bode característicos de un metal sin recubrimiento [11].

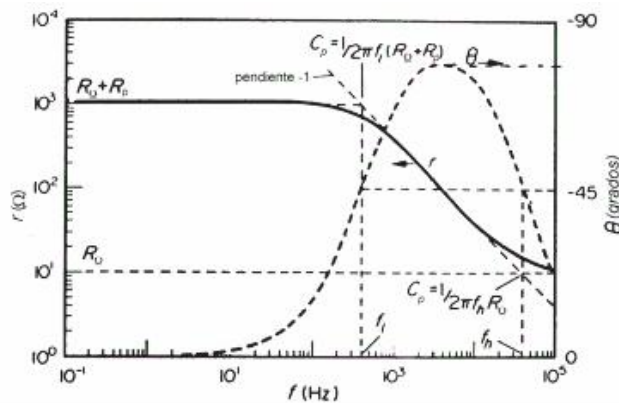
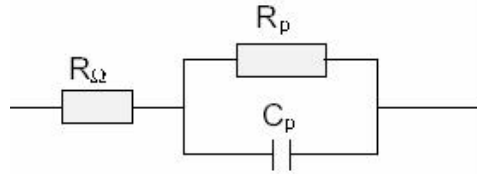


Gráfico de Bode característico de un metal sin recubrimiento [11]

### Circuitos eléctricos equivalentes.

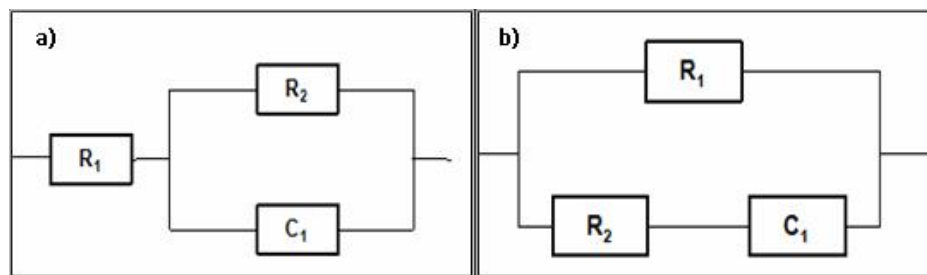
Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, a toda frecuencia, de una celda de corrosión. Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión. En la siguiente figura, se aprecia un circuito eléctrico equivalente que modela el proceso de corrosión observado en las anteriores Figuras. Este circuito, conocido como circuito de Randles, consta de una resistencia de la solución en serie con un circuito RC, consistente de

la resistencia a la polarización del material y la capacitancia de la doble capa eléctrica.



**Circuito equivalente de un material sin recubrimiento [11]**

El número de circuitos equivalentes que pueden cumplir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. No obstante, existe una condición esencial para la selección de un circuito equivalente: tanto los componentes del circuito, como el circuito eléctrico en sí mismo, deben tener explicación física. Esto es de particular importancia ya que usualmente pueden existir varios circuitos equivalentes que describan con la misma exactitud los datos experimentales. Como ejemplo de esto, los circuitos equivalentes de la anterior Figura, generan el mismo espectro de impedancia, no obstante, los componentes eléctricos del circuito de la siguiente Figura, a) pueden ser asociados a las diferentes partes de un sistema electroquímico. En contraste, para el circuito de la Figura, b) es muy difícil dar una explicación física a cada uno de sus componentes.



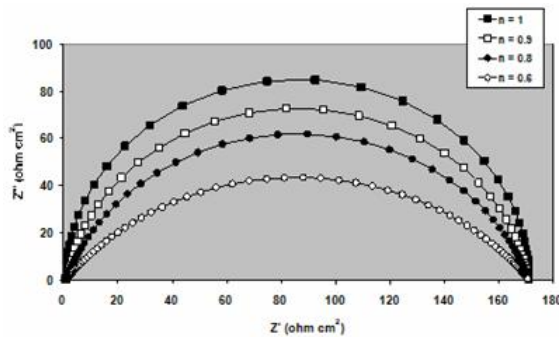
**Circuitos equivalentes que generan igual espectro de impedancia [11]**

En sistemas reales los datos de EIS, representados en un diagrama de Nyquist, suelen mostrar una cierta depresión. A fin de ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente, suelen utilizarse “elementos de fase constante” (CPE, por sus siglas en inglés). Un elemento

de fase constante es, en realidad, una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos. De manera formal, la impedancia de un CPE (ZCPE) está dada por la ecuación.

$$Z_{CPE} = Z_o(j\omega)^n$$

Cuando  $n = 0$ , entonces el CPE es una resistencia con  $R = Z_o$ . Si  $n = 1$  el CPE es un capacitor con  $C = Z_o^{-1}$ . No obstante, ya que el origen físico de la depresión de los semicírculos de EIS, no es claro, el significado del parámetro “n” tampoco se ha podido definir con certeza. Una consideración práctica es que, si el valor de n es mayor a 0.8, entonces el CPE puede ser considerado como un capacitor y por lo tanto la capacitancia puede ser estimada a partir de  $Z_o$ . El siguiente diagrama muestra los espectros de EIS y considera un CPE en lugar de un capacitor con diferentes valores de n.



**Impedancias de un circuito en serie que considera un CPE con diferentes valores de n**

Existen algunos tipos de espectros de impedancia que, en representaciones de Nyquist, pueden presentar semicírculos en el cuarto cuadrante o bien pequeños círculos anexos a uno principal, mismos que incluso pueden envolver al principal y continuar hasta el segundo cuadrante. Estos comportamientos han sido asociados a fenómenos de adsorción - desorción de especies en la superficie del electrodo, fenómenos que alteran el potencial del electrodo y la velocidad de corrosión del metal. Los circuitos equivalentes que han sido propuestos para modelar este tipo espectros de

impedancia, pueden incluir elementos inductivos o bien combinaciones RC con valores negativos [11].

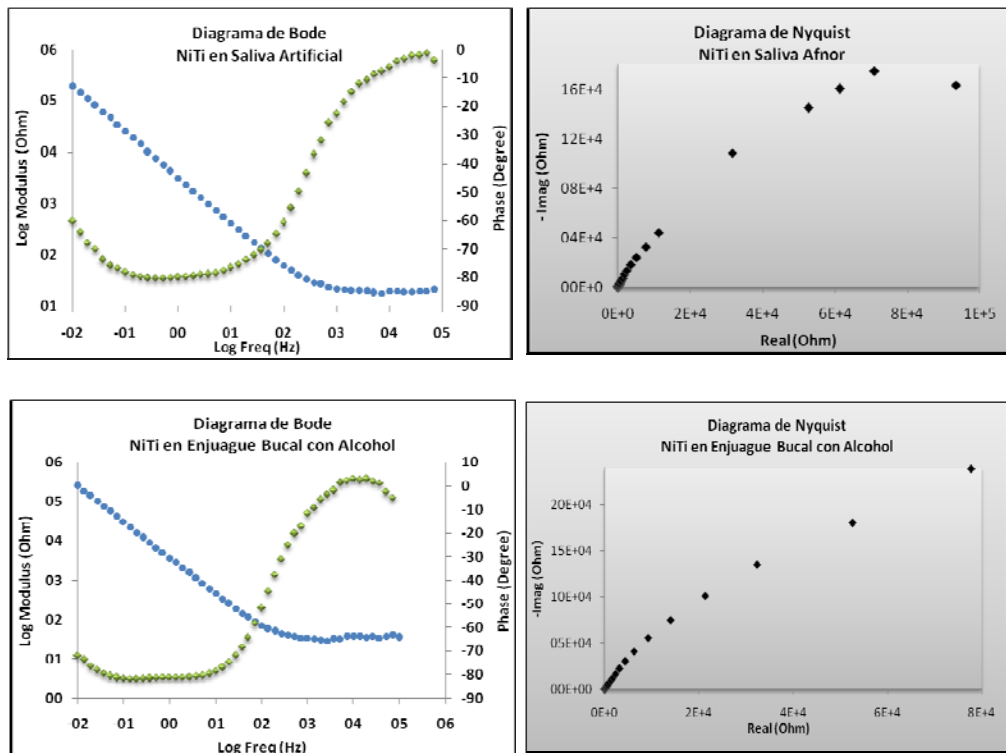
**Cálculo de la Capacitancia de la doble capa electroquímica.**

En el diagrama de Nyquist cuando Z'' (impedancia imaginaria) es un máximo esta dado por:

$$W_{m\acute{a}x} = 2\pi f_{m\acute{a}x} = \frac{1}{R_p Cdl}$$

**Ecuación 4. Cálculo de la capacitancia de la doble capa electroquímica**

Los siguientes diagramas son los espectros de Bode y Nyquist de las aleaciones Nitinol y Ti6Al4V en las diferentes soluciones de prueba.



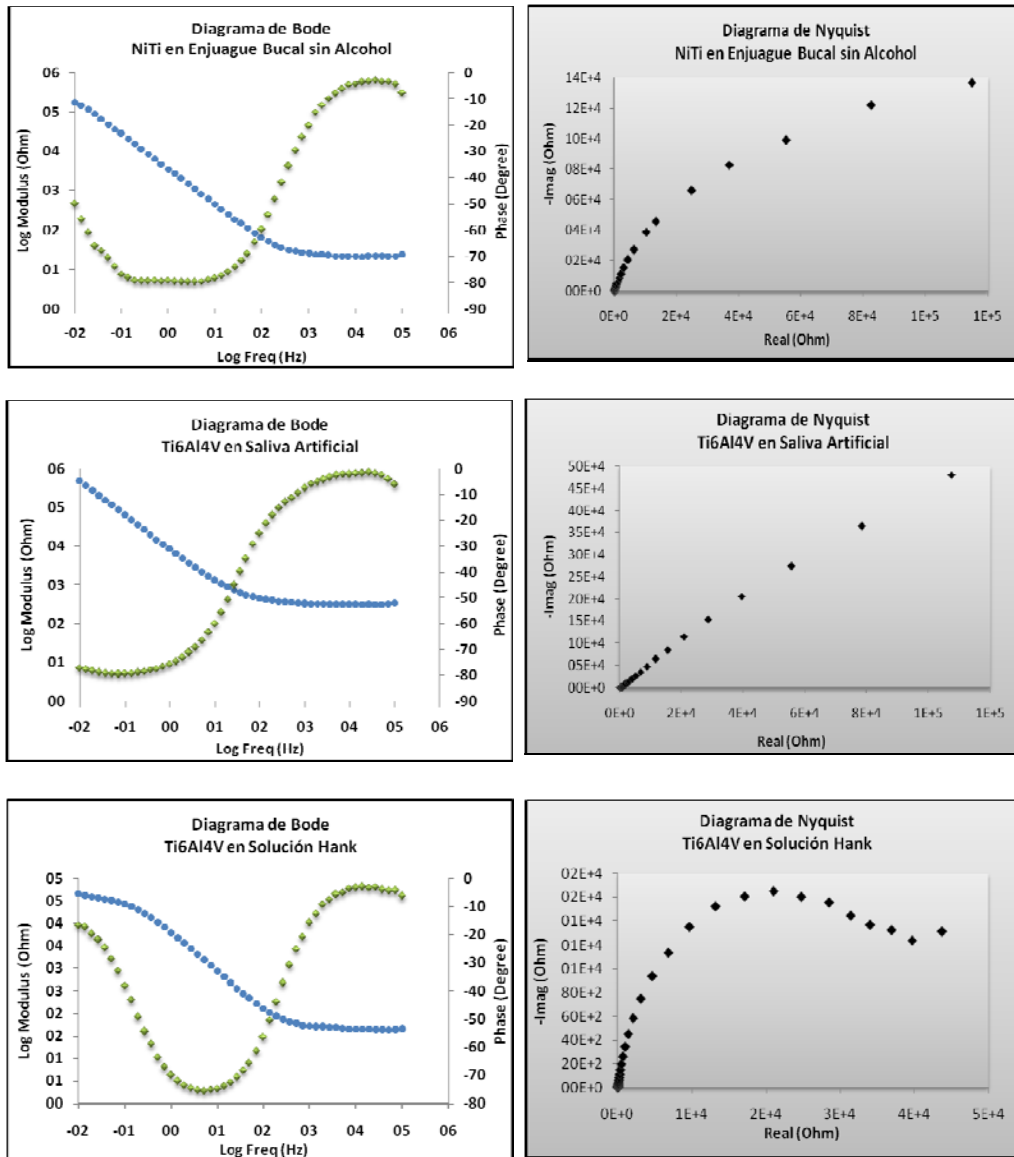


Figura 9. Espectros de Bode y Nyquist para el Nitinol y Ti6Al4V en los electrolitos de trabajo.

## ANEXO B. POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA

En las curvas de polarización potenciodinámica se observa claramente un potencial de corrosión  $E_{corr}$ , el cual es el potencial cuando la corriente es mínima e involucra tanto el potencial del metal que se disuelve como el potencial que adquiere la solución o el potencial del elemento que se reduce o deposita; una zona activa con aumento de potencial y densidad de corriente, un segundo tramo que significa la pasivación del metal llegando a una densidad de corriente constante con un aumento de potencial, es decir, la formación de películas pasivas sobre la superficie del metal, y finalmente una zona de transpasividad del metal, con un aumento de la densidad de corriente a valores altos de potencial rompiendo las capas pasivas. En algunos casos el material presenta una zona secundaria de pasivación llamada también repasivación mostrada en la siguiente figura.

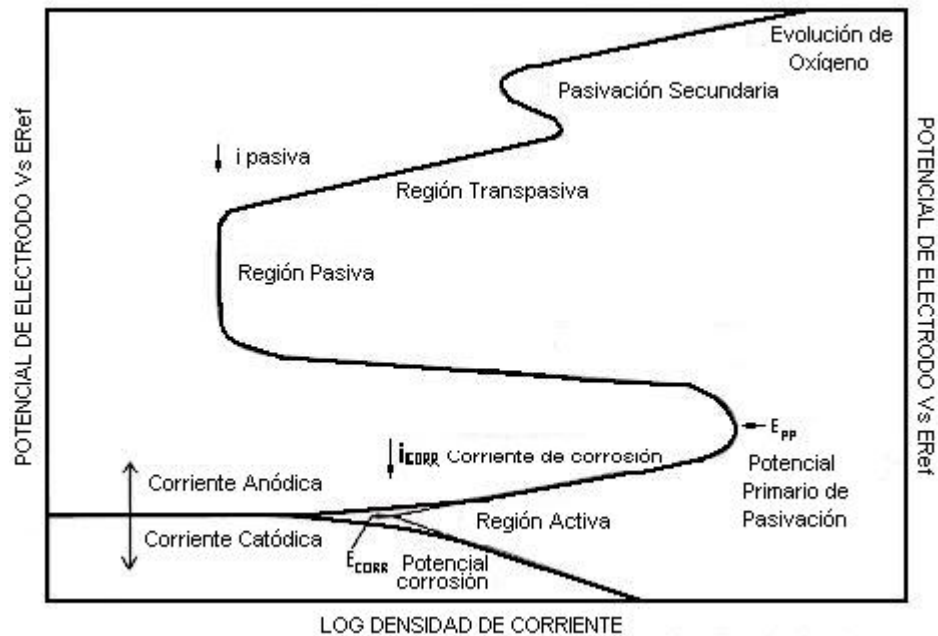


Diagrama de Polarización Anódica y Catódica para un ánodo pasivo

La reacción electroquímica que se lleva a cabo durante la disolución del metal modifica el potencial de equilibrio que presenta el sistema en solución.

El metal se corroe y se aleja del equilibrio desplazándose a un cierto valor de potencial llamado sobrepotencial ( $\eta$ ) [11].

Los siguientes diagramas son las curvas obtenidas de la polarización potenciodinámica de las aleaciones Nitinol y Ti6Al4V en las diferentes soluciones de prueba.

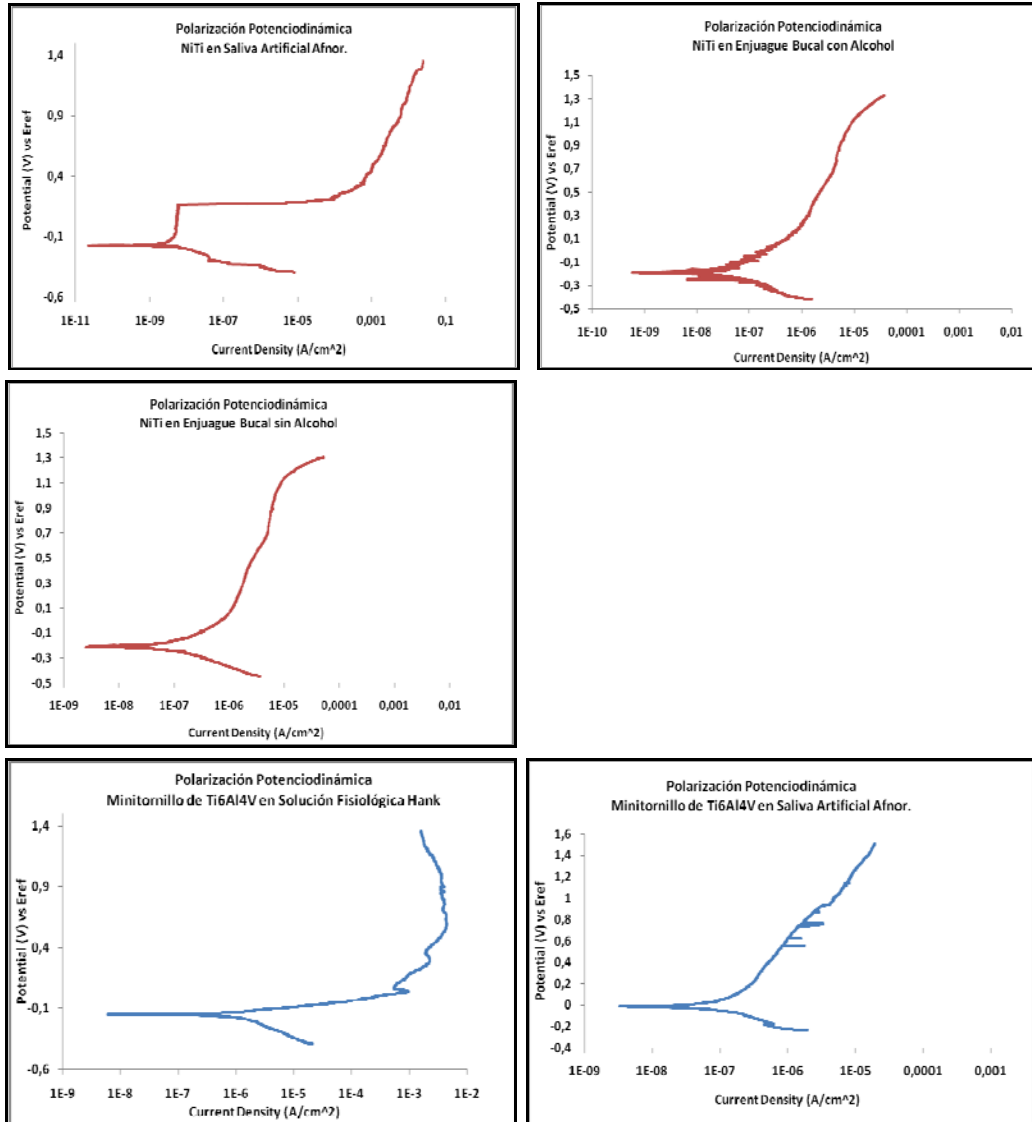


Figura 10. Polarizaciones Potenciodinámicas de alambres de Nitinol y minitornillos de Ti6Al4V en los diferentes electrolitos.

Con las pendientes Tafel se calcula el coeficiente de Stern Geary y la corriente de corrosión  $i_{corr}$  (Figura 11).

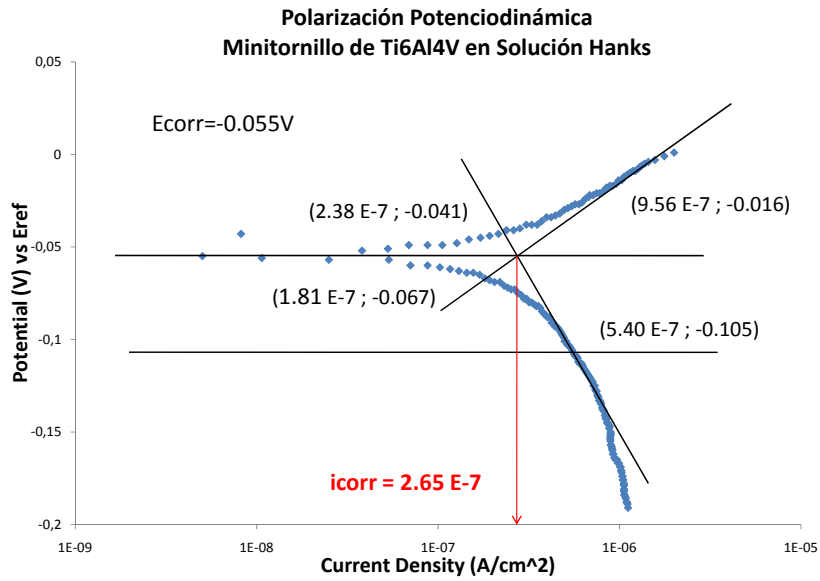
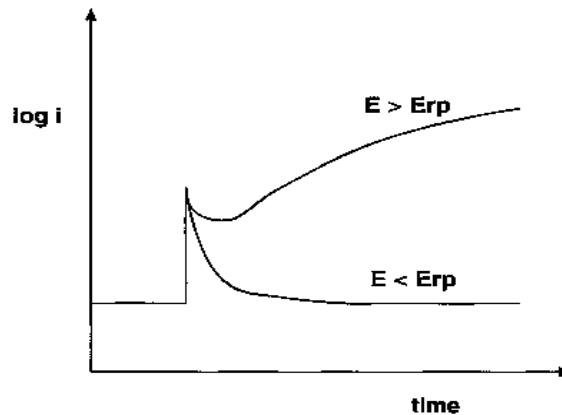


Figura 11. Ejemplo del cálculo de las pendientes Tafel.

## ANEXO C. POTENCIOMETRÍA

La prueba potencioestática se realiza para determinar la iniciación a la picadura en un determinado potencial así como el potencial por debajo del cual se inició sitios de repasivación (ERP). En el Potenciostato Galvanostato GAMRY se fija un potencial estable, mientras que la corriente se registra. Por ejemplo, el gráfico de abajo muestra la corriente vs el tiempo para las muestras polarizadas en diferentes potenciales.

Por debajo de los potenciales de ERP, la superficie se repasiva con bastante rapidez, como se muestra en la Figura  $\log i$  vs tiempo. Justo por encima ERP, la superficie trata de repasivarse, sino que falla, y la corriente eventualmente aumenta [13].



Grafica Potencioestática

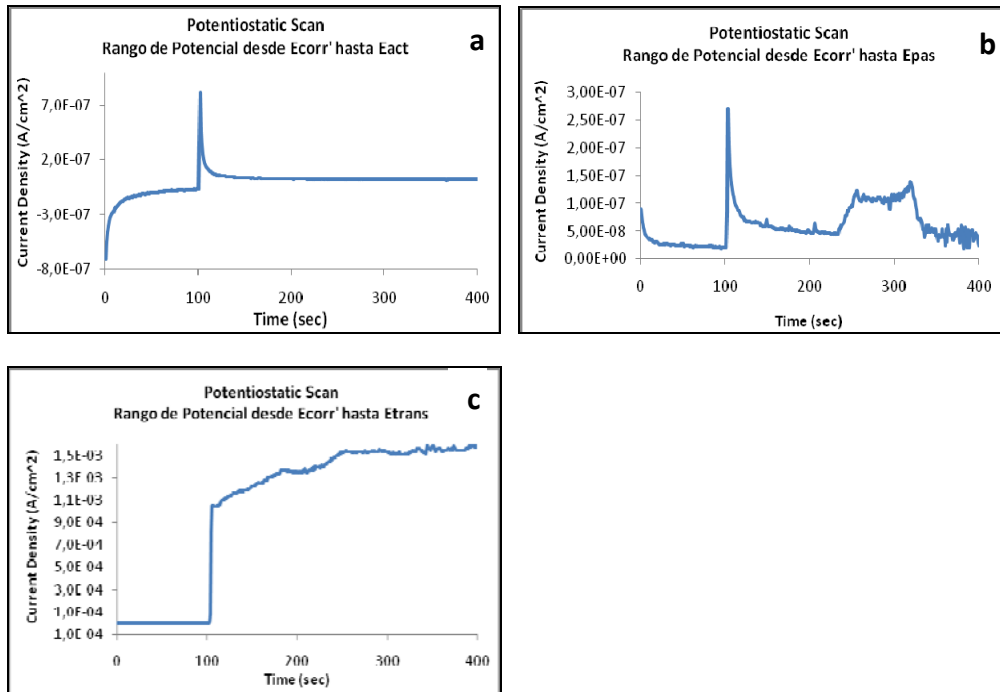


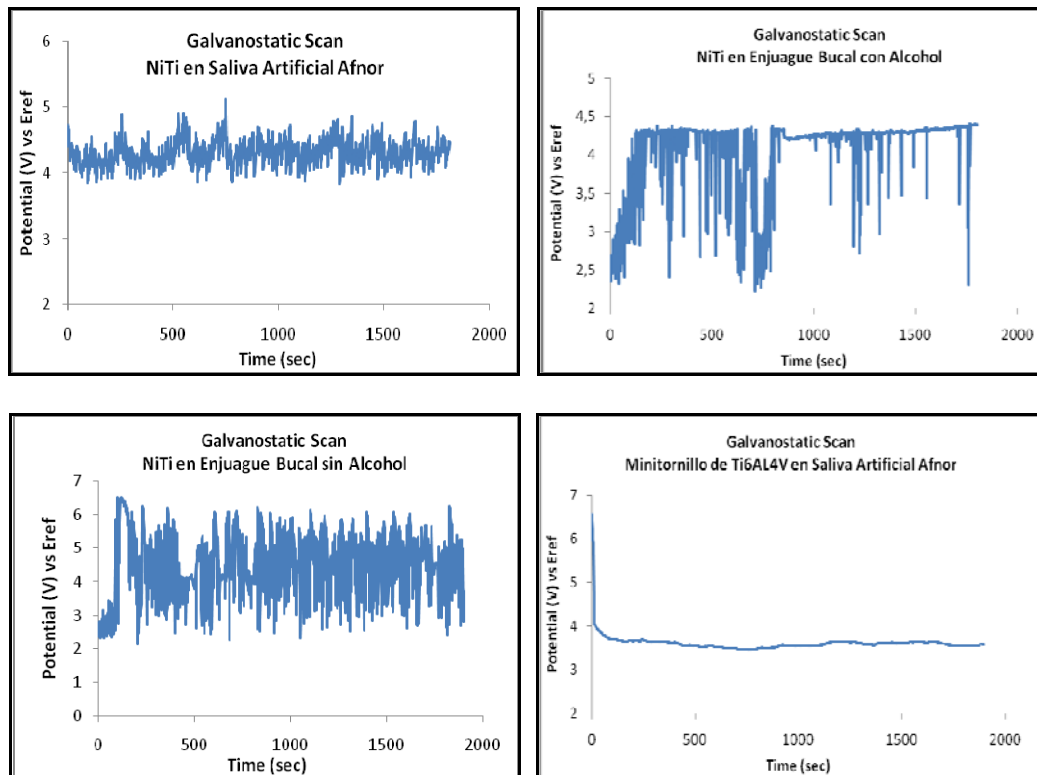
Figura 12. Ejemplo de Diagramas Cronoamperométricos de NiTi en enjuague bucal sin alcohol. (a) Potencial de activación. (b) Potencial de Pasivación. (c) Potencial de transpasivación.

## ANEXO D. CURVAS GALVANOSTÁTICAS

La técnica Galvanostática es aquella en la que se aplica sobre la interfase óxido-solución una corriente constante positiva, para determinar la variación electroquímica del potencial como función del tiempo.

Esta técnica es una técnica destructiva, donde se simula condiciones de envejecimiento y corrosión altos, donde la estabilidad de los electrodos depende de la corriente aplicada.

Las siguientes Figuras son las curvas galvanostáticas de las aleaciones Nitinol y Ti6Al4V en los diferentes electrolitos de prueba.



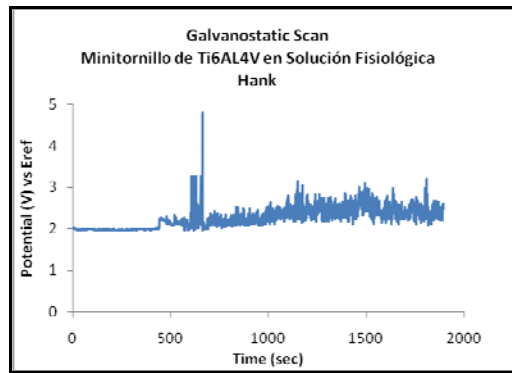


Figura 13. Curvas Galvanostáticas para el NiTi y Ti6Al4V en los diferentes electrolitos.

## ANEXO E. TABLAS DE PESOS, CONDUCTIVIDADES Y pH.

T=25°C; pH inicial 7.85; conductividad 5.35 mS/cm

<b>Alambre de Nitinol en Saliva Artificial</b>			
<i>Resultados Curva Galvanostática aplicando una corriente de 10 mA/ cm<sup>2</sup></i>			
<b>Tiempo (segundos)</b>	<b>E(V)</b>	<b>pH T=25°C</b>	<b>Conductividad (mS/cm)</b>
600	4,322	8,41	5,39
1200	4,412	8,43	5,44
1800	4,229	8,47	5,45

T=25°C; pH inicial 6.81; conductividad 1572 µS/cm

<b>Alambre de Nitinol en Enjuague Bucal con alcohol</b>			
<i>Resultados Curva Galvanostática aplicando una corriente de 10 mA/ cm<sup>2</sup></i>			
<b>Tiempo (segundos)</b>	<b>E (V)</b>	<b>pH T=25°C</b>	<b>Conductividad (µS/cm)</b>
600	3,974	6,98	1220
1200	4,263	6,99	1337
1800	4,386	6,99	1536

T=25°C; pH inicial 6.80; conductividad 2.43 mS/cm

<b>Alambre de Nitinol en Enjuague Bucal sin alcohol</b>			
<i>Resultados Curva Galvanostática aplicando una corriente de 10 mA/ cm<sup>2</sup></i>			
<b>Tiempo (segundos)</b>	<b>E (V)</b>	<b>pH T=25 °C</b>	<b>Conductividad (mS/cm)</b>
600	5,247	6,72	2,45
1200	4,883	6,77	2,51
1800	3,751	6,86	2,52

T=25°C; pH inicial 8.11; conductividad 5.65 mS/cm

<b>Minitornillo de Ti6Al4V en Saliva Artificial Afnor</b>			
<i>Resultados Curva Galvanostática aplicando una corriente de 10 mA/ cm<sup>2</sup></i>			
<b>Tiempo (segundos)</b>	<b>E (voltios)</b>	<b>pH T=25°C</b>	<b>Conductividad (mS/cm)</b>
600	3,502	8,79	5,82
1200	3,610	8,82	5,79
1800	3,567	8,85	5,78

T=25°C; pH inicial 7.15; conductividad 15.56 mS/cm

<b>Minitornillo de Ti6Al4V en Solución Hank</b>			
<i>Resultados Curva Galvanostática aplicando una corriente de 10 mA/ cm<sup>2</sup></i>			
<b>Tiempo (segundos)</b>	<b>E (V)</b>	<b>pH T=25°C</b>	<b>Conductividad (mS/cm)</b>
600	2,1558	7,80	15,62
1200	2,6050	7,88	15,68
1800	2,6080	7,90	15,70

<b>Pesos Alambres de NiTi</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Prueba</b>	<b>Peso antes de prueba (g)</b>	<b>Peso después de prueba (g)</b>	<b>Pérdida de Peso (mg)</b>
11	NiTi en Saliva Artificial	0,13904	0,12018	18,86
29	NiTi en Enjuague Bucal con OH	0,14047	0,14035	0,12
28	NiTi en Enjuague Bucal sin OH	0,14212	0,14193	0,19

**Tabla 13. Pesos antes y después de las pruebas de los alambres de NiTi**

<b>Pesos Minitornillos de Ti6Al4V</b>				
<b>Muestra</b>	<b>Prueba</b>	<b>Peso antes de prueba (g)</b>	<b>Peso después de la prueba (g)</b>	<b>Pérdida de Peso (mg)</b>
1	Ti en Saliva Artificial	0,12295	0,12035	2,60
3	Ti en Solución Hank	0,13678	0,13348	3,30

**Tabla 14. Pesos antes y después de las pruebas de los minitornillos de Ti6Al4V**

## **ANEXO F. TÉCNICAS ANALÍTICAS**

### **a. Microscopía electrónica de barrido**

La microscopía electrónica de barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy) es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas, debido, principalmente, a su elevada resolución (alrededor de 2nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional.

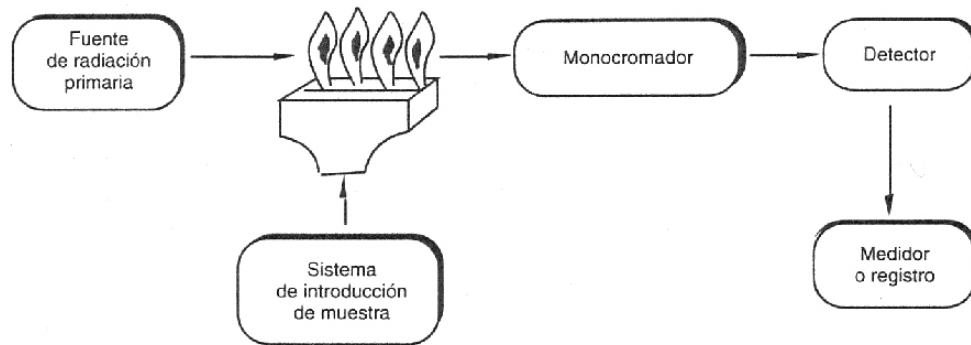
Esta técnica permite identificar los elementos presentes en el material por Microanálisis Químico Cualitativo, además de otras aplicaciones como morfología, composición química, corrosión, etc. Esta prueba fue realizada por el Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Facultad de Minas de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

### **b. Absorción Atómica**

Los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz en cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda únicas. Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS: Atomic Absorption Spectroscopy), es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y medio ambiente.

Las muestras se vaporizan y se convierten en átomos libres, en un proceso denominado atomización. Sobre el vapor atómico originado se hace incidir la radiación electromagnética que será absorbida parcialmente por el analito.

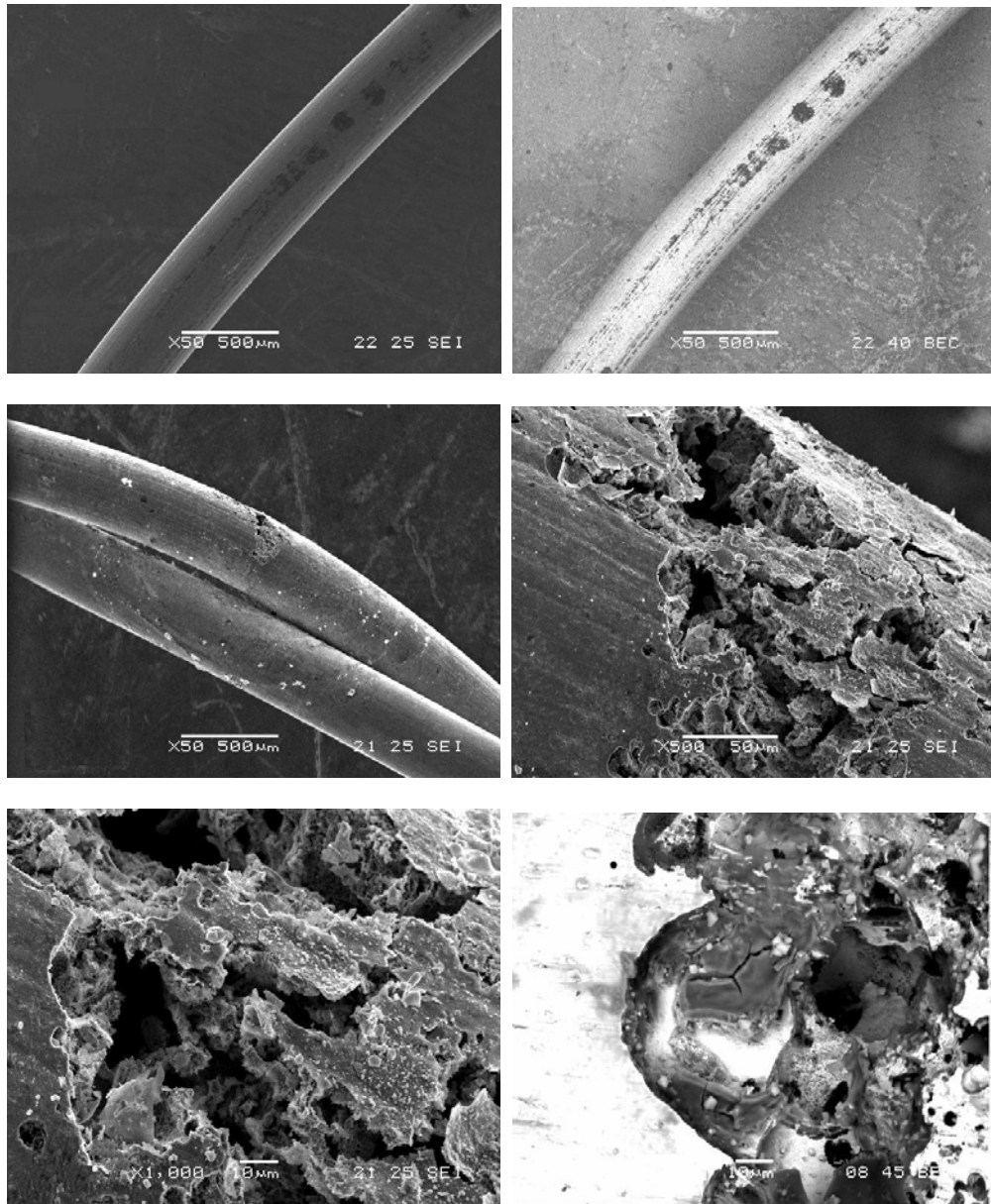
La Figura 14 muestra los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica.



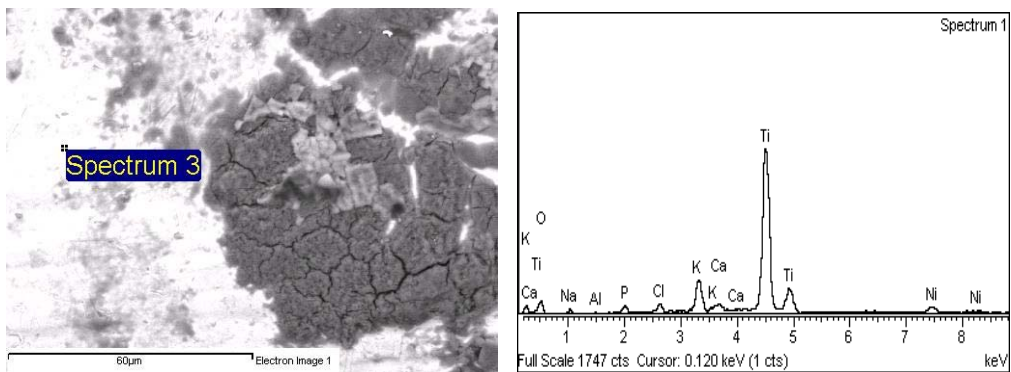
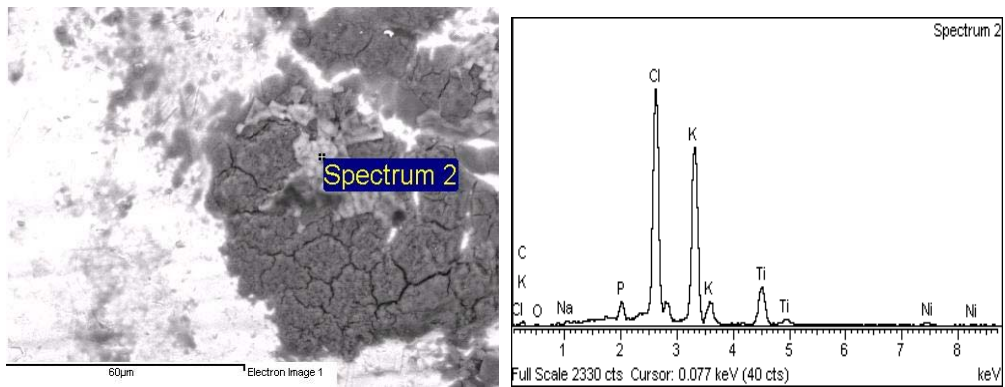
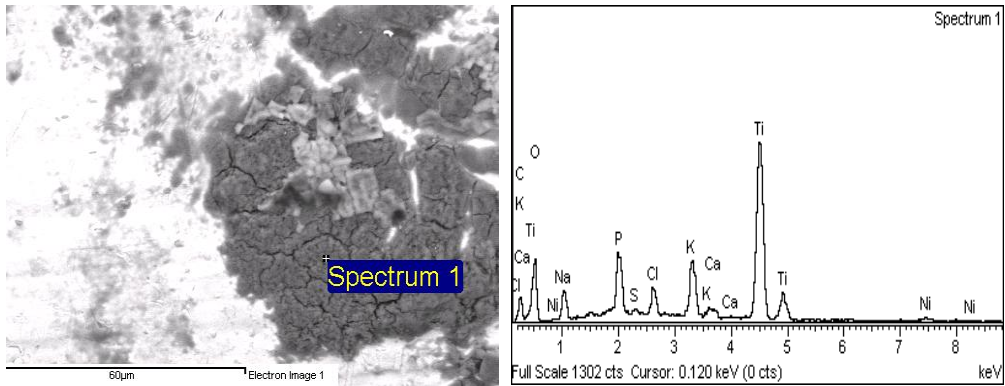
**Figura 14. Componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica.**

## ANEXO G. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X

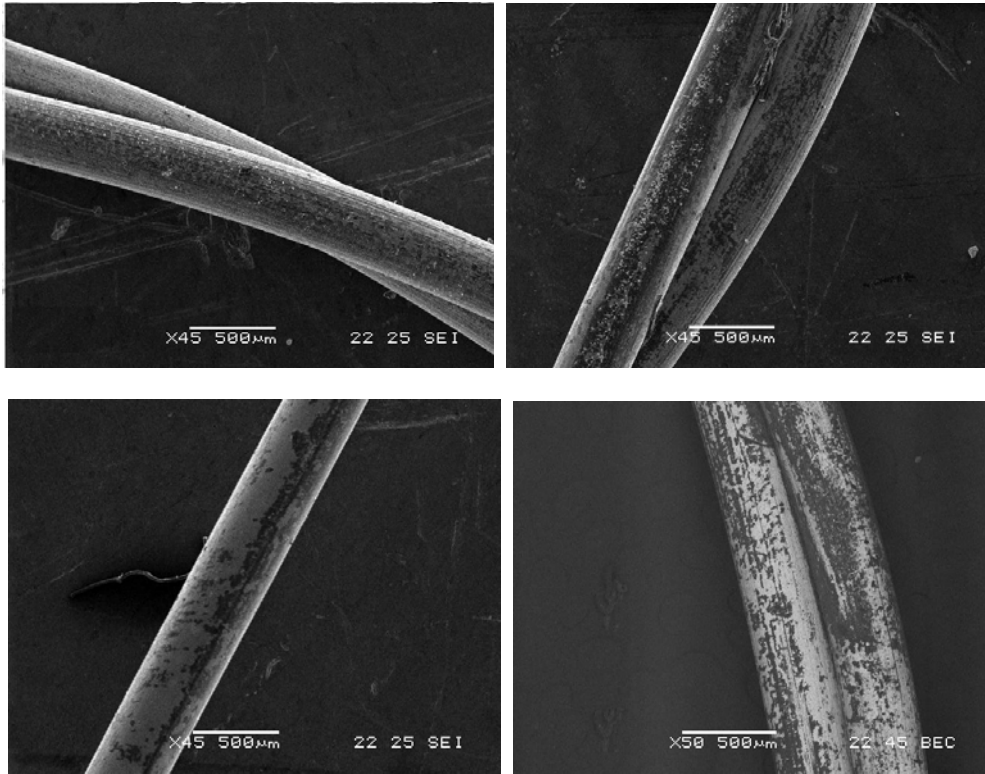
### ➤ *Micrográficas y análisis EDS de los alambres de Nitinol*



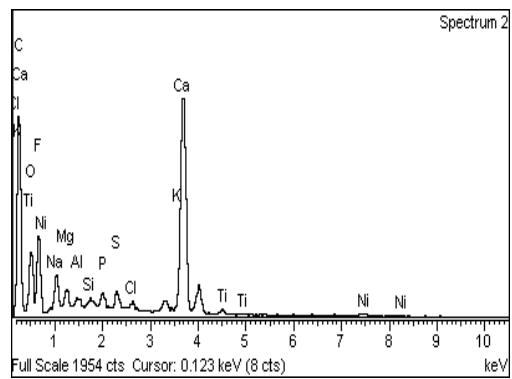
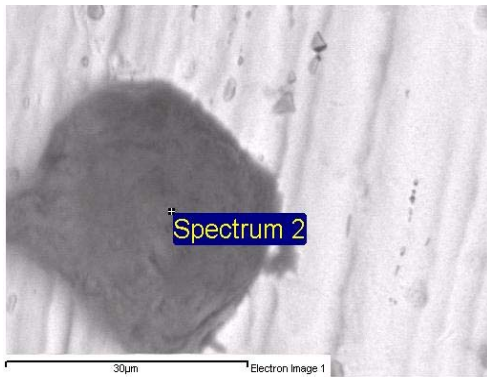
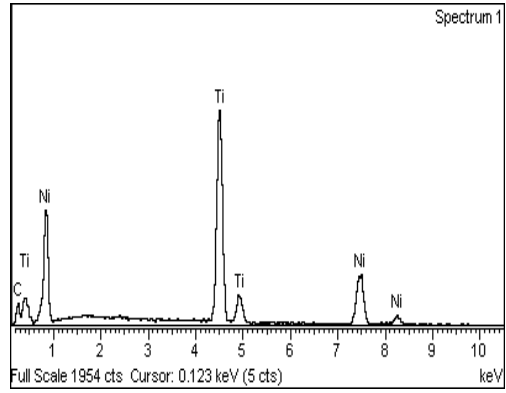
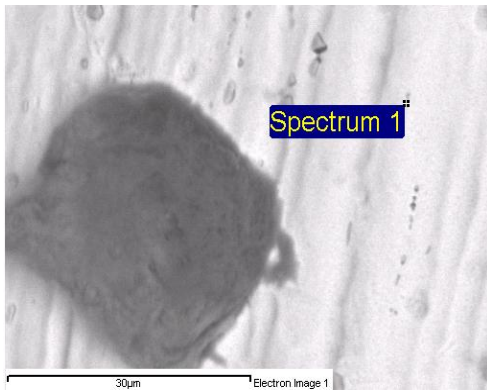
Micrográficas del Nitinol en Saliva Artificial, 37.5°C, X50, X500, X1000.



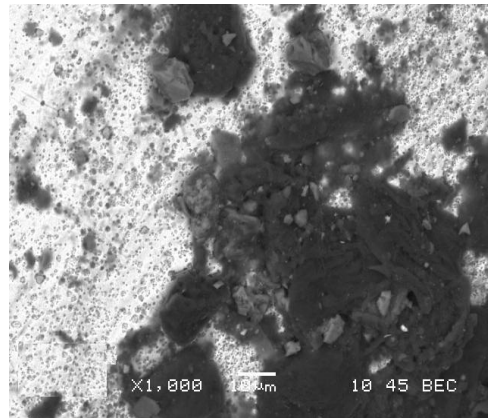
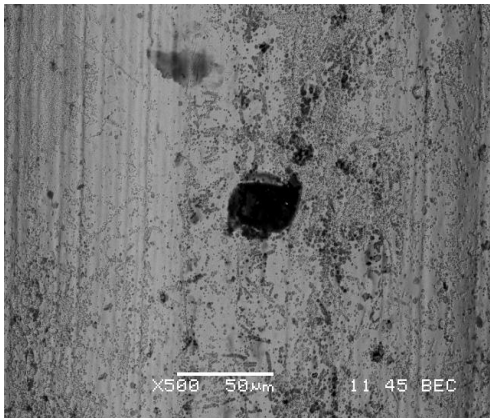
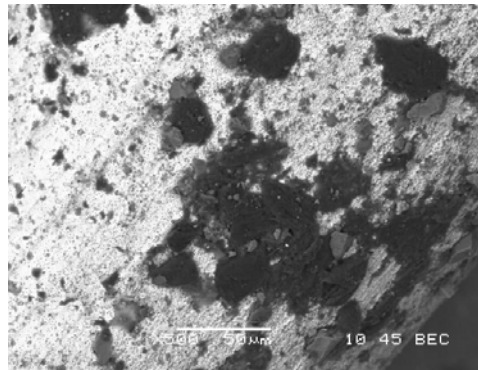
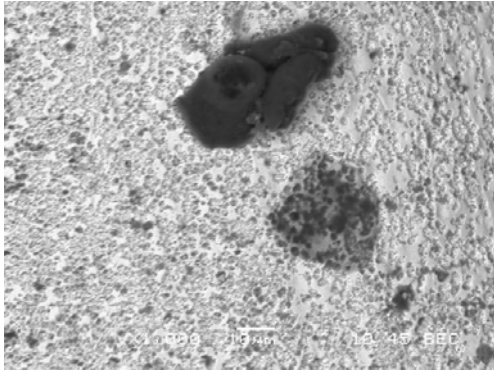
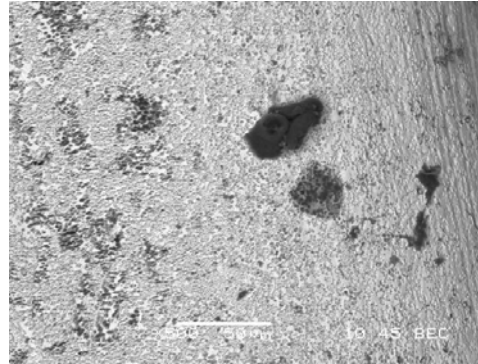
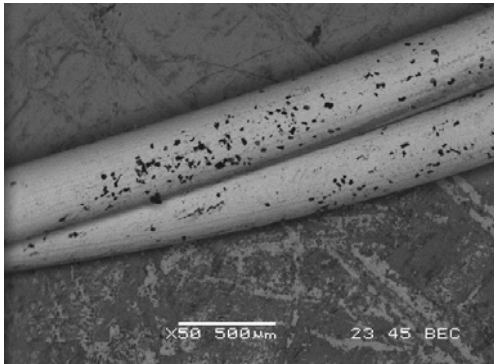
Espectroscopías de Dispersión de Energía de Rayos X del Nitinol en Saliva Artificial.



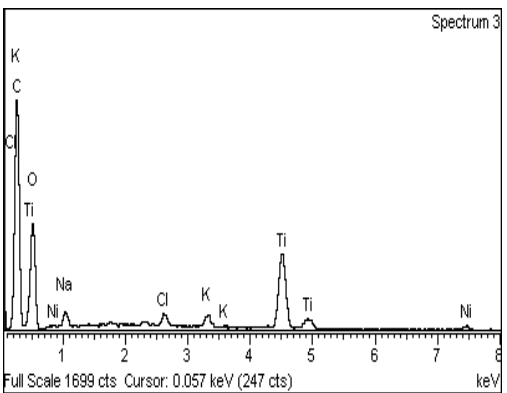
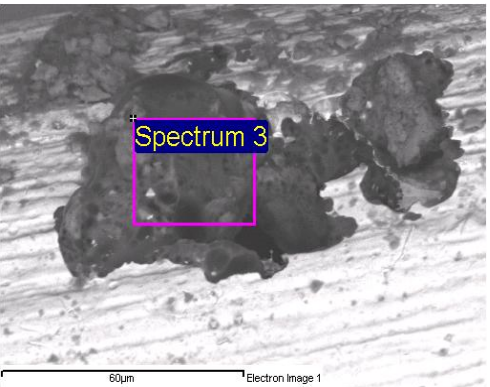
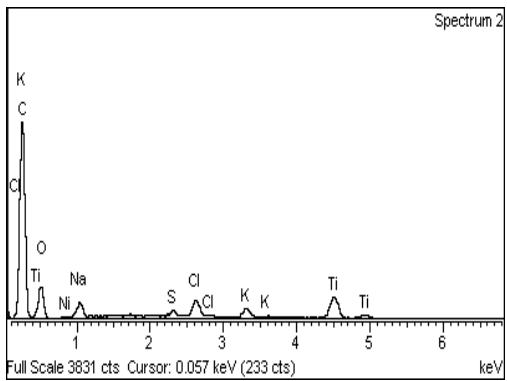
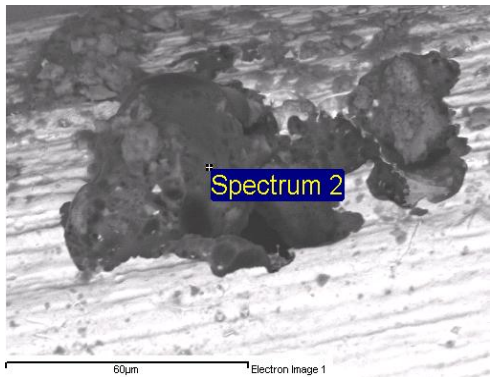
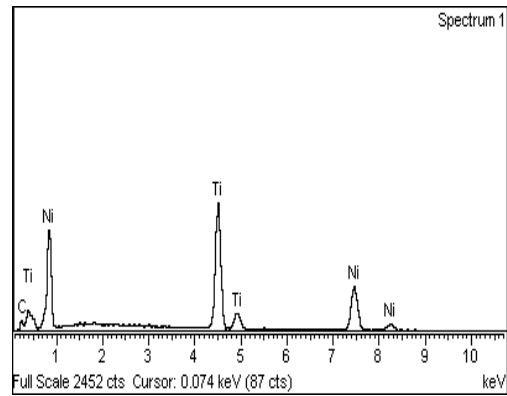
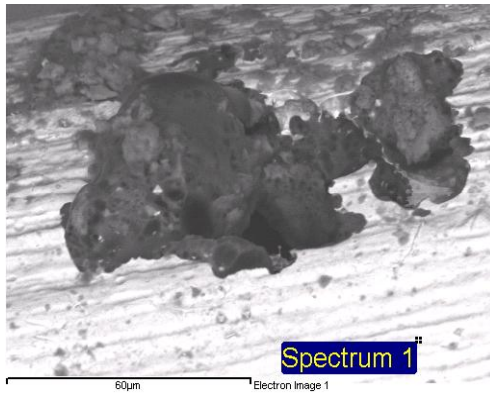
Micrográficas del Nitinol en Enjuague Bucal con Alcohol, 37.5°C, X45, X50.



Espectroscopías de Dispersión de Energía de Rayos X del Nitinol en Enjuague Bucal con Alcohol.



Micrograffas del Nitinol en Enjuague Bucal sin Alcohol, 37.5°C, X50, X100, X500, X1000.

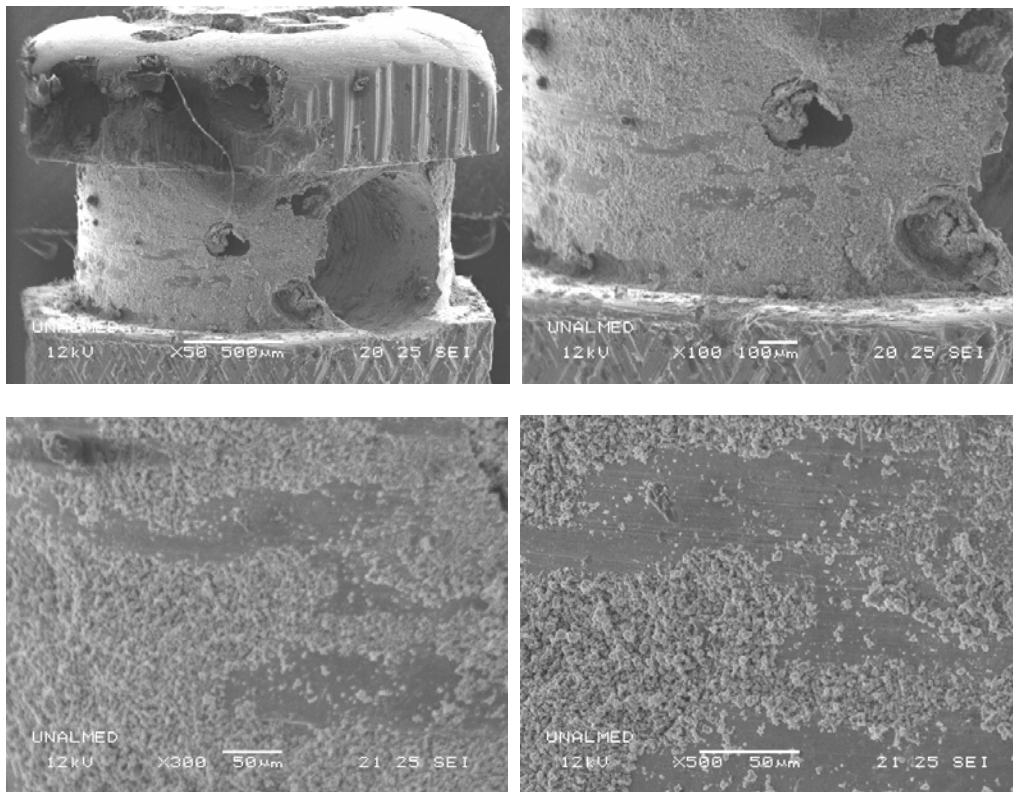


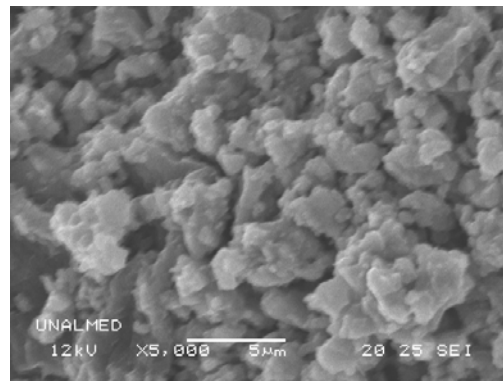
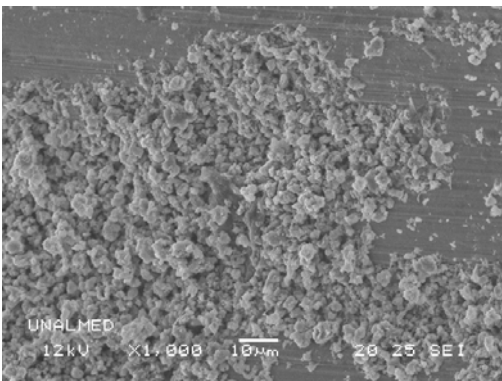
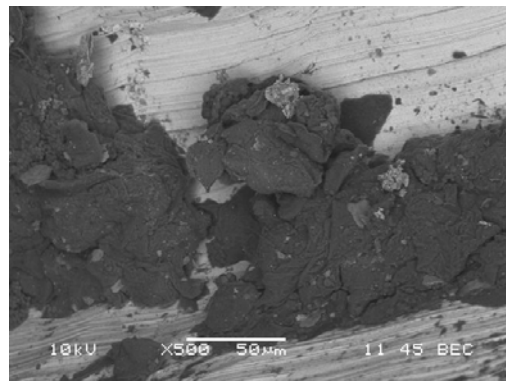
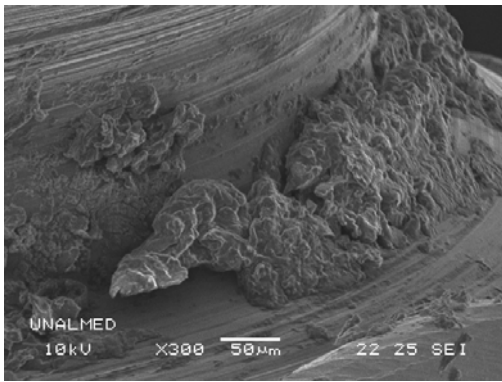
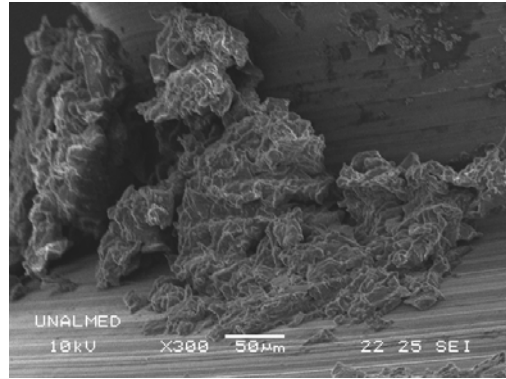
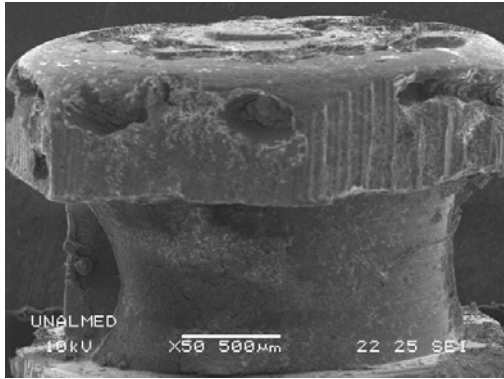
Espectroscopías de Dispersión de Energía de Rayos X del Nitinol en Enjuague Bucal sin Alcohol.

➤ **Micrografías y análisis EDS de los minitornillos de Ti6Al4V**

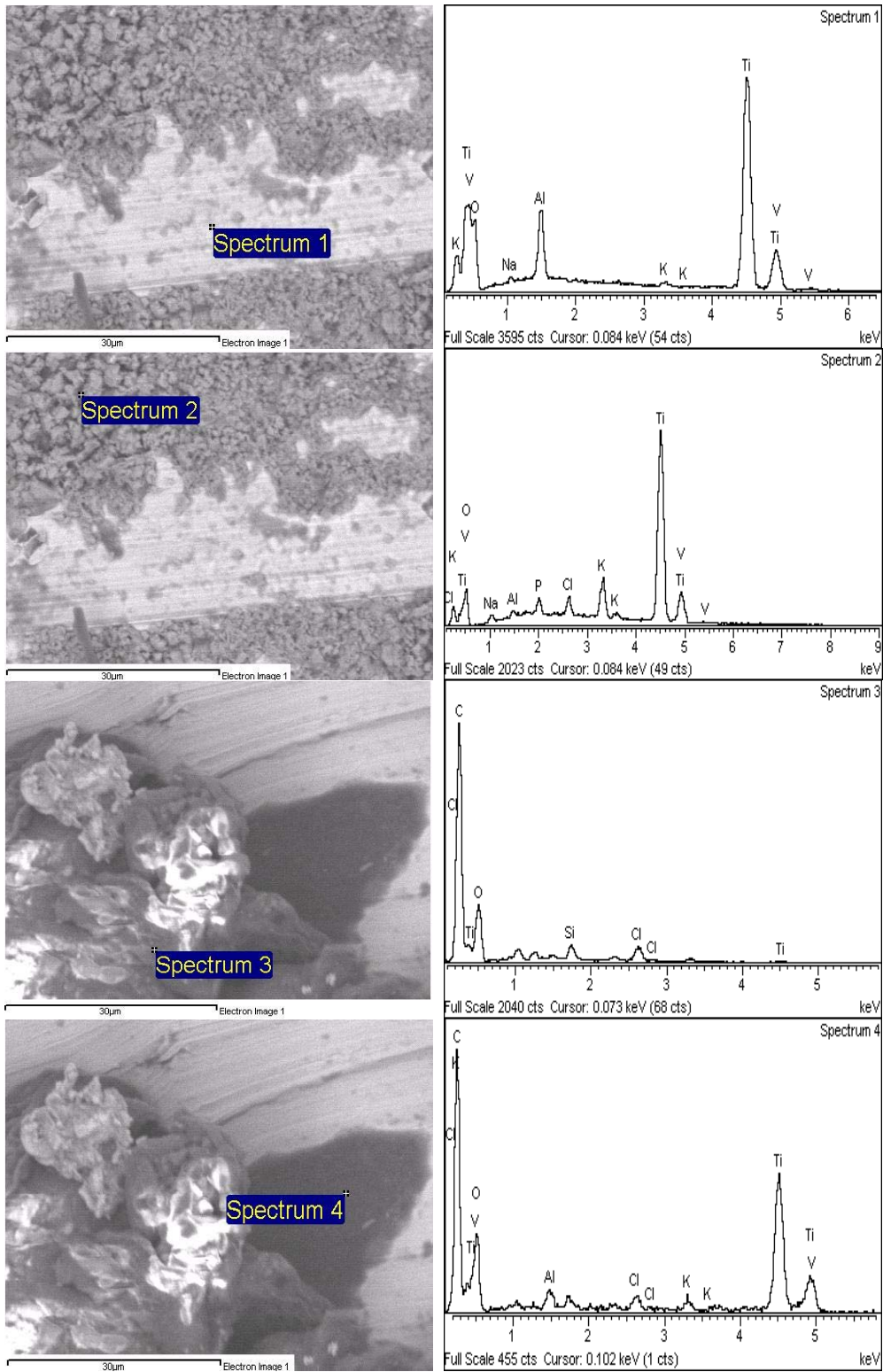


Fotografías de Minitornillo de Ti6Al4V en condiciones de entrega, 40X y 100X.

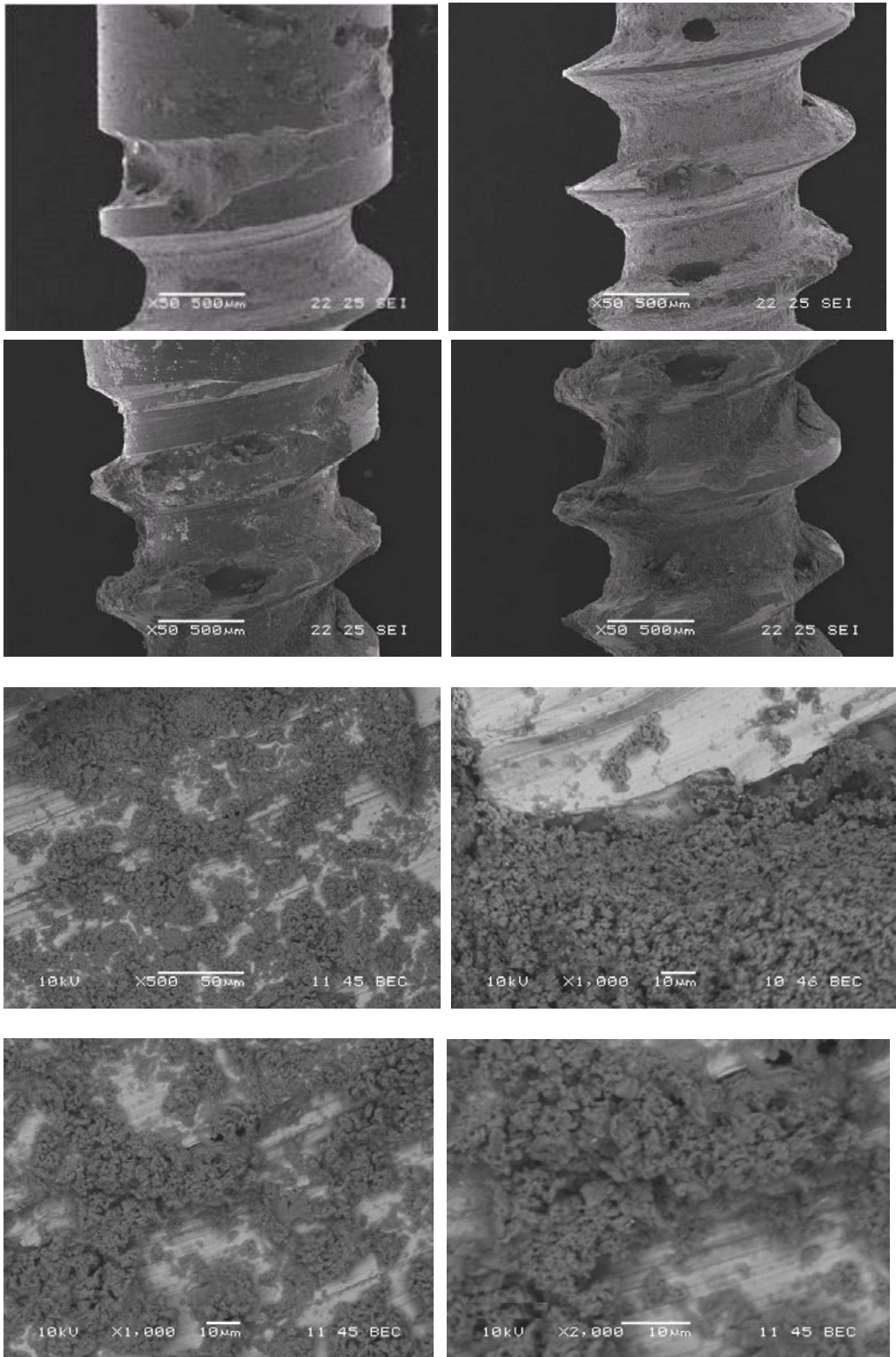




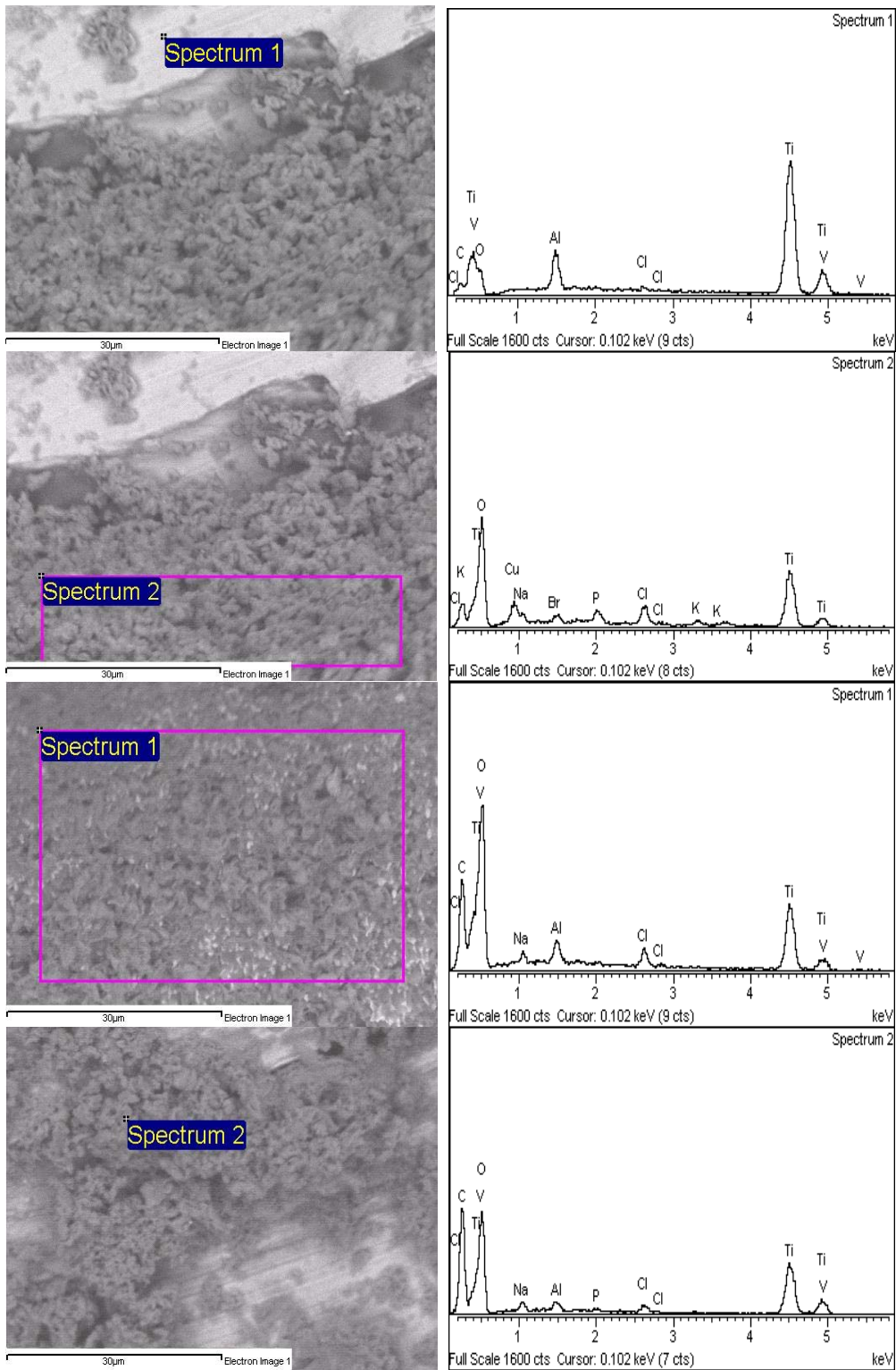
Micrografías de Minitornillo de Ti6Al4V en Saliva Artificial, 37.5°C, X50, X100, X300, X500, X1000, X5000.



Espectroscopías de Dispersión de Energía de Rayos X del Minitornillo de Ti6Al4V en Saliva Artificial.



Micrograffias de Minitornillo de Ti6Al4V en Solución Hank, 37.5°C, X50, X500, X1000, X2000.



Espectroscopías de Dispersión de Energía de Rayos X del Minitornillo de Ti6Al4V en Solución Hank.

## ANEXO H. CÁLCULO DE LAS ÁREAS DE LOS ALAMBRES Y MINITORNILLOS.

Densidad del Nitinol = 6.45 g/cm<sup>3</sup>

Diámetro alambre = 0.04064 cm

$$\text{Volumen Alambre} = \pi \cdot r^2 \cdot h \qquad \text{Área Alambre} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot h = (2 \cdot V)/r$$

Alambre	Peso (g)	Volúmen (cm <sup>3</sup> )	A (cm <sup>2</sup> )
11	0.13904	0.021556589	2.12171
29	0.14047	0.021778294	2.14353
28	0.14212	0.022034108	2.16871

**Tabla 15. Áreas de los alambres de Nitinol**

Alambre 11: NiTi en saliva artificial

Alambre 29: NiTi en enjuague bucal con alcohol

Alambre 28: NiTi en enjuague bucal sin alcohol

Densidad de Ti6Al4V = 4.42 g/cm<sup>3</sup>

Diámetro cabeza del Minitornillo = 0.16 mm

Longitud cuerpo del Minitornillo = 9 mm

Minitornillo	Peso (g)	Volúmen (cm <sup>3</sup> )	A promedio (cm <sup>2</sup> )
1	0.13678	0.030945701	0.2865
2	0.12295	0.027816742	0.1886

**Tabla 16. Áreas de los minitornillos de Ti6Al4V**

Minitornillo 1: Cabeza del Minitornillo en saliva artificial.

Minitornillo 2: Cuerpo del Minitornillo en solución Hank.

## ANEXO I. CÁLCULO DEL TIEMPO REAL DE DISOLUCIÓN DEL NITINOL Y CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL, TITANIO Y VANADIO LIBERADOS EN UN DÍA PARA ANÁLISIS DE BIOCMPATIBILIDAD.

Para determinar el tiempo real de disolución del Nitinol y la concentración de níquel liberada en un día, se emplea la relación de Faraday, la cual relaciona la cantidad de corriente transferida por el sistema, la masa liberada por absorción atómica, el número de electrones involucrados y la constante de Faraday.

$$t = \frac{mnF}{i.A.a}$$

Ecuación 5. Ley de Faraday

Donde;

t: Tiempo real de disolución

m: Masa encontrada en la alícuota de iones Ni<sup>+2</sup>

n: Número de electrones involucrados, 2 electrones

F: Constante de Faraday, 96500 Coulomb/equivalente

i: Corriente transferida (Amperios/cm<sup>2</sup>)

A: Área expuesta al electrolito de las aleaciones (Anexo H)

a: Peso atómico del Níquel, 58,71 g/mol

La corriente transferida por el sistema fue de 0.01A/cm<sup>2</sup>, densidad de corriente transferida en la prueba galvanostática.

Para predecir la concentración liberada por día del Minitornillo, se emplearon las velocidades de corrosión CR, multiplicadas por el área expuesta a la solución y por la densidad para dar la masa perdida por año de Ti6Al4V por litro, este factor se multiplicó por la fracción másica del vanadio y titanio

presente en la aleación, resultando la masa perdida de elemento/ L año. Se dividió este valor en 365 días para obtener la masa perdida de elemento/ L día, de este modo se obtiene una concentración de material liberado (ecuación 6) para el análisis de la biocompatibilidad.

$$\text{Concentración} \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{L.día}} \right] = CR * A * \rho * x_i * \frac{1}{365} * 1000$$

**Ecuación 6. Concentración de Titanio y Vanadio perdidos por día de la aleación de Ti6Al4V**