

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**



***EVALUACION DE BIOMATERIALES METÁLICOS USADOS EN PRÓTESIS DE  
CADERA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO MECÁNICO**

**PRESENTA**

**JOSÉ IVÁN CHÁVEZ MEJÍA**

**DIRECTOR DE TESIS**

***M. en I.* CARLOS ALBERTO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ**

*A mi Mamá, Papá y César, que siempre me han acompañado y son fundamento de mi vida.*

*A mi Abuelita y abuelito, por que son una segunda familia para mí.*

*A mis primos y tíos*

*A Mariana, que me ayudó a terminar con el último problema fundamental de la tesis...*

*A todos mis amigos por las risas que hemos compartido.*

*A las personas que han compartido su sabiduría conmigo.*

*A la UNAM*

---

# Prólogo

La articulación de cadera es el punto de conexión entre la cabeza del fémur y el acetábulo del hueso coxal que permite realizar movimientos. Desafortunadamente, las articulaciones son susceptibles a enfermedades degenerativas e inflamatorias que provocan dolor y endurecimiento. De hecho, 90 % de la población mayor a los 40 años, sufre de algún grado de enfermedad degenerativa [1].

Cuando la articulación ya no cumple con su objetivo, se puede reemplazar mediante una cirugía llamada artroplastía. La artroplastía es una técnica quirúrgica con la que se reestablece la superficie articular dañada ó se inserta una articulación artificial [1]. La artroplastía total (AT) es una técnica ortopédica que involucra el reemplazo total de articulaciones de cadera (ATC) y de rodilla (ATR). Se estima que cada día se implantan alrededor de 1000 articulaciones artificiales de cadera alrededor del mundo [2].

La articulación de cadera es simulada mediante el uso de dos componentes, uno tipo copa que imita el acetábulo del hueso coxal, y otro insertado a lo largo del fémur. La cabeza del elemento femoral se acopla en la cavidad acetabular para formar la articulación. Los componentes generalmente son asegurados mediante un cemento polimérico, o utilizando polimetilmetacrilato (PMMA). Esto permite a los pacientes soportar cargas inmediatamente, en comparación con las 12 semanas cuando el implante es asegurado mecánicamente. Típicamente la superficie de la prótesis es maquinada a cierta rugosidad y recubierta con PMMA antes de aplicar el cemento óseo.

Aunque metales, polímeros y cerámicas se utilizan en ortopedia, son los metales los que han demostrado tener la combinación de características necesarias para la mayoría de las aplicaciones de soporte de cargas cíclicas presentes en la ATC y la fijación de fracturas [1]. La carga promedio en una articulación de cadera, se estima que es hasta tres veces el peso corporal y que el valor más alto durante una actividad fuerte como lo es brincar, es hasta 10 veces el peso corporal. Además los huesos de la cadera están sujetos a cargas cíclicas tan altas como  $10^6$  ciclos por año [2]. Los metales ortopédicos estándar incluyen a los aceros inoxidable de bajo contenido de carbono, aleaciones de cobalto, y aleaciones de titanio [1].

---

Estos metales típicamente tienen buenas propiedades mecánicas y buena biocompatibilidad a corto plazo, pero liberan iones metálicos peligrosos a largo plazo, y causan atrofia del hueso (*stress shielding*) [1]. Factores como desgaste, fatiga, mala fijación entre prótesis y hueso, reacciones adversas del tejido por la presencia de la prótesis, *stress shielding*, y problemas de corrosión, son mecanismos posibles de falla de la prótesis de cadera [3,4]. Los materiales ideales para sustituir la articulación de cadera, son aquellos que pueden soportar cargas cíclicas, que tienen un bajo módulo de elasticidad para minimizar la reabsorción del hueso, una alta dureza para disminuir la producción de partículas de desgaste, y buenas propiedades electroquímicas para disminuir la corrosión. Cabe mencionar que los métodos de manufactura y la disponibilidad de estas prótesis deben ser económicos [5, 1, 6]. Materiales compuestos con superficies especialmente diseñadas que combinen biocompatibilidad, propiedades mecánicas, y bajo costo son el objetivo de los estudios actuales [6].

Las interacciones entre un material y un medio biológico están dominadas por los eventos iniciales a nivel molecular y en la interfase, de tal forma que son las propiedades superficiales del material las que son importantes [1]. Una vez dentro del cuerpo los metales comienzan a corroerse debido a las condiciones agresivas del medio, liberando productos de corrosión que pueden provocar respuestas biológicas adversas. Por ejemplo, las aleaciones de titanio no son totalmente compatibles biológicamente a largo plazo, ya que el tejido circundante presenta una coloración negra por la presencia de estas aleaciones, lo que implica que hay liberación de átomos o iones que se adentran en las células que rodean la prótesis, a esto se le conoce como titanización del tejido. El organismo busca desechar todo este material liberado a través de diferentes vías, entre ellas, a través de los riñones que en un plazo de 15 a 18 años se ven seriamente afectados por este proceso [7]. La liberación de iones depende de la velocidad de corrosión de la aleación y de la solubilidad de los productos de la corrosión. Por ello, la importancia de caracterizar electroquímicamente aleaciones ortopédicas de cadera mediante técnicas electroquímicas radica en que se podrá conocer la cantidad de iones que pasan al sistema biológico. A partir de esta información se evaluará la respuesta biológica ante estas aleaciones en función de sus propiedades electroquímicas.

---

## Objetivo

El objetivo principal fue el de evaluar las propiedades electroquímicas de dos aleaciones utilizadas en prótesis de cadera (acero inoxidable 316L y Ti-6Al-4V), utilizando cinco electrolitos (solución de Hank B, solución isotónica, solución de Ringer A y Ringer B, y solución de Tyrode) que simularon el contenido iónico del medio extracelular del cuerpo humano a 37[°C]. La evaluación electroquímica permitirá predecir la *respuesta biológica* ante estas aleaciones y por lo tanto caracterizar su comportamiento como *biomateriales*. Una vez evaluadas individualmente, las aleaciones podrán ser comparadas en términos de biocompatibilidad. Finalmente, se verificará la composición química y se realizará una metalografía para cada aleación.

---

## Metodología y resultados

Primero se realizaron las pruebas electroquímicas de potencial a circuito abierto, OCP por sus siglas en inglés, polarización lineal ( $R_p$ ), y curvas de polarización (CP). Posteriormente, se realizó el análisis químico y la obtención de micrografías mediante microscopio electrónico de barrido (MEB). Se calculó la velocidad de corrosión en *mpy* (milipulgadas por año) de las dos aleaciones mediante la metodología de  $R_p$  y pendientes de Tafel. Las velocidades obtenidas demostraron ser mayores a las reportadas en experimentos similares. El análisis de las curvas de polarización y los resultados de OCP indicaron que las dos aleaciones se pasivaron espontáneamente al contacto con los electrolitos, pero aun así, la liberación de iones metálicos al medio fue considerable. Además, el potencial de corrosión que alcanzaron las aleaciones en estos medios se encontró en la zona pasiva, lo que reafirma su uso como biomateriales implantables. Cuando se compararon las velocidades obtenidas con el valor que se espera en implantes metálicos [8], se encontró que los valores obtenidos son mayores en uno o dos órdenes de magnitud. Esto indica la existencia de una aportación constante de productos de corrosión al medio biológico, y por lo tanto la posibilidad de respuestas biológicas adversas a largo plazo. Finalmente, se encontró que la aleación de titanio (Ti-6Al-4V) presenta mejores propiedades electroquímicas que el acero inoxidable 316L (aunque dentro del mismo orden de magnitud). Estos resultados, aunados a que el módulo elástico de la aleación de titanio es más cercano al del hueso que el acero inoxidable, corroboran que esta aleación es el mejor candidato (en términos de propiedades físico-químicas) para ser utilizado como *biomaterial* ortopédico.

---

## Índice

### 1. Corrosión y evaluación electroquímica

1.1. Origen de la corrosión.....	1
1.2. Termodinámica de la corrosión	
1.2.1. Energía libre.....	3
1.2.2. Serie electromotriz.....	4
1.2.3. Ecuación de Nerst.....	5
1.2.4. Diagramas de Pourbaix.....	5
1.3. Cinética de la corrosión	
1.3.1. Ley de Faraday.....	7
1.3.2. Polarización.....	8
1.3.3. Teoría del potencial mixto.....	8
1.3.4. Curvas de polarización.....	10
1.3.5. Extrapolación de Tafel.....	11
1.3.6. Precauciones.....	12
1.3.7. Resistencia a la polarización lineal.....	13
1.3.8. Potencial a circuito abierto (OCP).....	14
1.3.9. Espectroscopia de impedancia.....	14
1.4. Ventajas y desventajas de las técnicas electroquímicas.....	15

### 2. Metales en prótesis de cadera

2.1. Introducción.....	16
2.2. Acero inoxidable.....	18
2.3. Aleaciones de <i>Co-Cr</i> .....	19
2.4. Aleaciones de titanio.....	21

---

### **3. Biocompatibilidad**

3.1. Definición.....	24
3.2. Biomateriales.....	25
3.3. Respuesta del organismo	
3.3.1. Inflamación.....	25
3.3.2. Coagulación.....	26
3.3.3. Hemólisis.....	27
3.3.4. Adaptación.....	27
3.3.5. Respuesta alérgica.....	27
3.3.6. Carcinogénesis.....	28
3.3.7. Toxicidad.....	29
3.3.8. Efectos sistémicos.....	29
3.4. Respuesta del material	
3.4.1. Hinchamiento y filtrado.....	30
3.4.2. Corrosión y disolución.....	31
3.4.3. Deformación y falla.....	31
3.4.4. Fricción y desgaste.....	32
3.5. Métodos para evaluar biomateriales	
3.5.1. Pruebas <i>in vitro</i> .....	33
3.5.2. Pruebas <i>in vivo</i> .....	33

### **4. Metodología experimental.....35**

### **5. Análisis de resultados**

5.1. Acero inoxidable 316L.....	41
5.2. Aleación de titanio Ti-6Al-4V.....	47
5.3. Comparación entre las dos aleaciones.....	53

### **6. Conclusiones.....55**



---

**Glosario**.....57

**Bibliografía**.....63

# 1. Corrosión y evaluación electroquímica

## 1.1. Origen de la corrosión

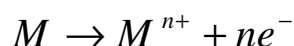
Los metales son uno de los tres tipos de elementos de la tabla periódica que se distinguen por su tipo de enlace y energía de ionización. Los metales pueden describirse como una red de iones positivos rodeada por una nube de electrones deslocalizados. Algunos metales existen en estado puro en condiciones atmosféricas (oro, plata, platino, etc.) pero la mayoría de ellos existen combinados con otros elementos en la forma de óxidos, hidróxidos, sulfuros, carbonatos, etc. Cuando están enlazados con otros elementos (por ejemplo hierro y oxígeno para formar óxido de hierro  $\text{FeO}_2$ ), los metales se encuentran en un estado termodinámico más estable [9].

El ser humano para satisfacer sus necesidades necesita materiales con características especiales. Algunos metales en estado puro (como el hierro y sus aleaciones) tienen propiedades mecánicas bastante útiles, por lo que se desarrollaron procesos para su obtención en estado puro a partir de minerales. Como los metales unidos con otros elementos se encuentran en su forma más estable, es necesario aportar energía para romper los enlaces que los mantienen unidos con otros elementos. Una vez que el metal se encuentra en estado puro, si se cumplen ciertas características del medio, comenzará una transformación a su estado anterior mediante la liberación de energía al medio. A este proceso se le llama corrosión. La corrosión se define como el deterioro de un material metálico por reacción con su medio ambiente, deteriorando las propiedades físicas y químicas del material [10].

En algunos casos el proceso de corrosión es indeseable, ya que las características de los productos formados son muy diferentes a aquellas del metal original, por lo que estos materiales ya no son adecuados para la aplicación para la que fueron diseñados, pudiendo provocar fallas en los sistemas que tienen componentes que pasan por esta transformación. La corrosión es inevitable, es una transformación normal de los metales, es por ello que la comprensión de los mecanismos que conllevan a este cambio y la predicción de las velocidades a las que ocurrirá son factores clave para el diseño de dispositivos metálicos.

Existen dos tipos de corrosión: la corrosión química y la corrosión electroquímica. El primer tipo se presenta al exponer superficies limpias de metales a la acción de aire seco, en este caso el proceso de corrosión transcurre en un medio no iónico. Si esos mismos metales se ponen en contacto con una solución acuosa conductora, se producen reacciones de *oxido-reducción* con el paso de iones del metal a la solución (oxidación) y con la reducción de alguna especie presente en el medio corrosivo (reducción). Esta última se llama corrosión electroquímica ya que involucra la transferencia de cargas (iones y electrones) y es la más común en metales [11]

Mediante la reacción de oxidación se liberan electrones como consecuencia del paso del metal a su forma iónica:



En donde  $M$  es un metal de valencia  $n+$ ,  $M^{n+}$  es su forma iónica, y  $n$  es el número de electrones cedidos. Los electrones producidos en la reacción de oxidación se combinan en la reacción de reducción con distintos iones presentes en el medio (nitratos, sulfatos, etc.). Las reacciones de reducción más comunes se muestran en la *tabla 1.1*.

**Tabla 1.1.** Reacciones de reducción más comunes [11].

Reacción	Medio
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	Producción de Hidrógeno en un medio ácido
$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow 4OH^{-}$	Reducción de oxígeno en medio neutro
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	Reducción de oxígeno en medio ácido

Para que el proceso de corrosión electroquímica se lleve a cabo se necesitan cuatro elementos:

- Una zona donde ocurra la reacción de oxidación (ánodo).
- Una zona en donde se lleve a cabo la reacción de reducción (cátodo).
- Contacto eléctrico entre las zonas anódica y catódica.
- Una solución iónica (electrolito) que una las zonas anódica y catódica.

### 1.2. Termodinámica de la corrosión

#### 1.2.1. Energía libre

La corrosión es un proceso termodinámico, y como tal puede ser explicado en términos de la energía libre. La energía libre ( $G$ ) es una propiedad termodinámica que representa la energía disponible en un sistema para realizar trabajo. Cada reacción electroquímica tiene un cambio en energía libre asociado ( $\Delta G$ ), cuando el cambio en energía libre es negativo, se libera energía útil y el proceso es espontáneo; por el contrario, si  $\Delta G$  es positivo, se trata de un proceso no espontáneo que necesita energía para llevarse a cabo. La magnitud del cambio en energía libre es una medida de la tendencia de la transformación, mientras mas negativo sea  $\Delta G$  existirá mayor fuerza motriz para que ocurra una reacción espontánea. Por el contrario, mientras mas positivo sea  $\Delta G$  se necesitara más energía externa para realizar el cambio. El proceso de corrosión electroquímica es un proceso espontáneo que libera energía al medio. Es por ello que para realizar la transformación inversa de separar el metal de su mineral se necesita aportar energía.

En electroquímica,  $\Delta G$  se relaciona con el cambio en energía de una carga que pasa a través de una diferencia de potencial en la interfase metal/solución ( $E_{rev}$ ) de la siguiente forma:

$$\Delta G = -nFE_{rev}$$

En donde  $\Delta G$  es el cambio en energía libre,  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción, y  $E_{rev}$  es el potencial reversible que se establece en la interfase cuando una reacción está en equilibrio (también llamado potencial de equilibrio  $E_{eq}$ ). Esta ecuación relaciona la cantidad de energía requerida para mover una carga de  $nF$  de forma reversible dentro de un potencial  $E_{rev}$ . Cada reacción electroquímica tiene su propio  $E_{rev}$ , así como cada elemento tiene su propia temperatura de fusión [12].

**1.2.2. Serie electromotriz**

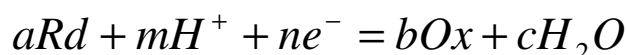
Una forma de interpretar cuantitativamente la energía libre de los procesos de corrosión es mediante el potencial reversible estándar ( $E^{\circ}_{rev}$ ). El potencial reversible estándar es el potencial que se genera entre un metal y una solución de sus propias sales a una concentración 1 M, a 25[°C] y a presión atmosférica. Una vez que se obtienen los potenciales estándar de todos los metales, se ordenan de mayor a menor, y así se construye lo que se conoce como lista de potenciales estándar ó serie electromotriz. Se seleccionó el potencial del hidrógeno como el valor de referencia asignándosele un valor de 0[V]. Una lista parcial de potenciales estándar se muestra en la *figura 1.1*. Observando los potenciales estándar se puede ver que los potenciales más positivos son de los metales más nobles (más resistentes a la corrosión), mientras que los potenciales más negativos pertenecen a metales con mayor tendencia a corroerse. Al comparar los  $E^{\circ}_{rev}$  de dos metales se puede predecir cuál tendrá mayor tendencia de corroerse en un medio específico. Para poder medir el potencial entre un metal y un electrolito se diseño el electrodo de referencia, el cual no es más que otra interfase metal-solución a condiciones estándar. El potencial estándar de todos los otros metales se mide con respecto al potencial del electrodo de referencia (que es 0 [V], ya que es la reacción de hidrógeno) [12].

<b>Media reacción</b>	<b>Potencial Estándar [V vs ESC]</b>
$Au^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au$	1.42
$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$	1.36
$O_2 + 2H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	1.229
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	0.34
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	0.000
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	-0.23
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	-0.44
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	-0.763
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$	-1.706
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	-2.375
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	-2.712

*Figura 1.1.* Lista parcial de potenciales estándar [12].

### 1.2.3. Ecuación de Nerst

Como las reacciones electroquímicas son esencialmente reacciones químicas, su termodinámica depende de las concentraciones de las especies involucradas así como de la temperatura. La ecuación de *Nerst* describe esta dependencia. Se puede decir que para una reacción descrita como:



en donde *Rd* es una reacción de reducción y *Ox* una reacción de oxidación. El potencial reversible puede calcularse como:

$$E_{rev} = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(Ox)^b (H_2O)^c}{(Rd)^a (H^+)^m}$$

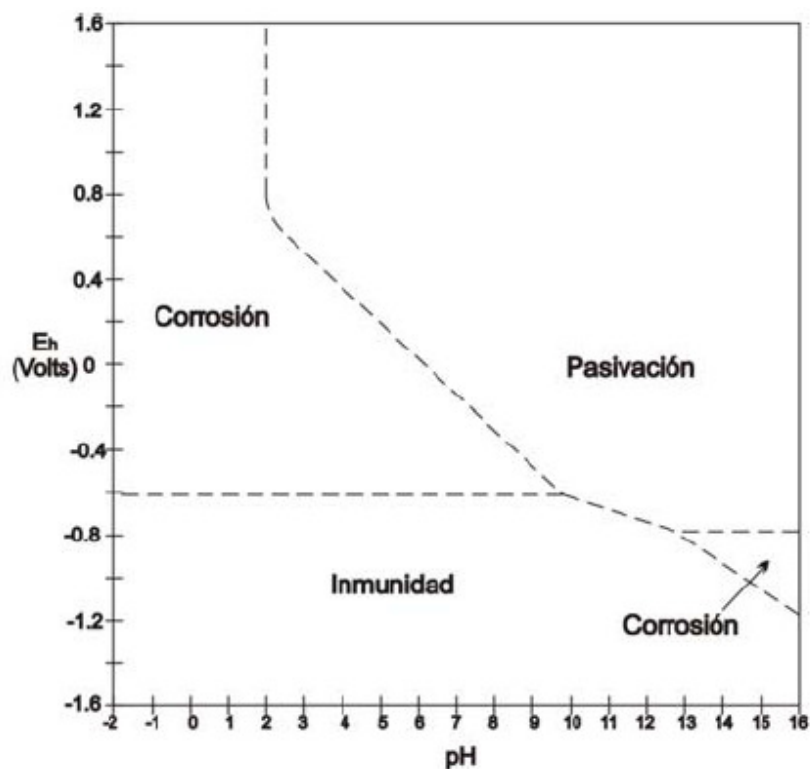
$E_0$  es el potencial reversible estándar, y  $\{i\}^j$  es la actividad de la especie  $i$  elevada al potencial estequiométrico  $j$  [23].

### 1.2.4. Diagramas de Pourbaix

Otra forma de conocer la tendencia de los metales a corroerse son los diagramas de Pourbaix, los cuales son gráficas de potencial reversible ( $E_{rev}$ ) contra  $pH$  para elementos en agua pura. Consisten en regiones de estabilidad limitadas por líneas obtenidas mediante la ecuación de Nerst. Estas gráficas identifican las fases que tienen la menor energía libre para varios valores de potencial y  $pH$ . De esta forma las direcciones espontáneas de todas las reacciones pueden ser determinadas. El diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con agua se muestra en la *figura 1.2*.

Existen tres tipos de líneas en los diagramas de Pourbaix: las líneas horizontales describen reacciones que dependen sólo del potencial, las líneas verticales describen reacciones que dependen únicamente del  $pH$ , y finalmente, las líneas con pendiente diferente de 0 y 1 corresponden a reacciones que dependen de ambos. Cuando la superficie metálica se encuentra a un potencial en el que las reacciones de oxígeno disuelto y la reducción de agua pueden ocurrir, existe la posibilidad de corrosión siempre y cuando la disolución de metal sea

termodinámicamente favorable. Otros estados en los que puede aparecer el metal son en estado inmune y pasivo. El defecto de estos diagramas es que están hechos para una sola solución y a condiciones controladas de temperatura y presión [13].



*Figura 1.2.* Diagrama de Pourbaix para el hierro en contacto con agua [13].

### 1.3. Cinética de la corrosión

La termodinámica predice, cuál es la tendencia que tiene el metal de corroerse, pero no predice la rapidez a la que sucederá este cambio. Este es el campo de la cinética de la corrosión. Es más útil saber la velocidad a la que se corroerá un metal más que la tendencia, por que así se pueden diseñar metales o situaciones que cumplan con cierta vida útil.

### 1.3.1. Ley de Faraday

Las leyes empíricas de la electrólisis permiten relacionar el cambio de carga y corriente a los cambios de masa y velocidades de pérdida de material. Estas leyes son la base para predecir las velocidades de corrosión a partir de las mediciones electroquímicas. El combinar los principios de Faraday con una reacción electroquímica de estequiometría conocida permite escribir las leyes de Faraday de la electrólisis en una sola ecuación que relaciona el cambio de densidad de carga ( $q$ ), con la pérdida de masa por unidad de área ( $\Delta m$ ).

$$\Delta m = \frac{q \cdot (MA)}{nF}$$

Donde  $MA$  es la masa atómica [g],  $q$  es la densidad de carga [ $c/cm^2$ ],  $n$  es el número de electrones perdidos por átomo oxidado,  $F$  es la constante de Faraday y  $\Delta m$  es la pérdida de masa por unidad de área. Derivando la ecuación anterior respecto del tiempo se relaciona la pérdida de masa por unidad de tiempo con la corriente de disolución  $i$ :

$$\dot{m} = \frac{i \cdot (MA)}{n\rho F}$$

En donde  $\rho$  es la densidad en [ $g/cm^3$ ] e  $i$  es la densidad de corriente en [ $mA/cm^2$ ]. En la práctica de la corrosión suele expresarse la pérdida de masa en términos de penetración por unidad de año para propósitos de diseño, pero se tiene que asumir que el proceso de corrosión es uniforme [12]:

$$mpy = 129 \cdot \frac{i \cdot MA}{n\rho F}$$

Para obtener la densidad de corriente de corrosión  $i$  existen técnicas electroquímicas. Dos de las más utilizadas incluyen las curvas de polarización y la resistencia a la polarización lineal.



### 1.3.2. Polarización

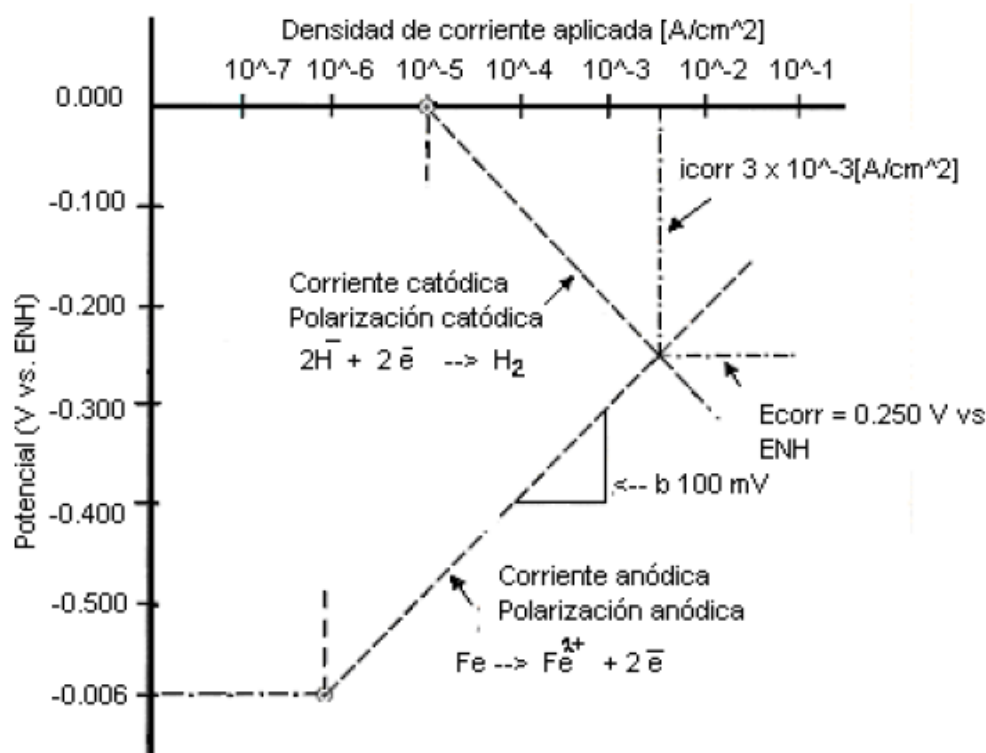
La polarización ( $\eta$ ) se define como el cambio de potencial  $E$  a partir del potencial de equilibrio  $E_{eq}$  de media reacción. En el caso de la polarización catódica ( $\eta_c$ ) los electrones fluyen hacia la superficie del metal lo que provoca que el potencial de superficie se vuelva más negativo respecto de  $E_{eq}$ . Para la polarización anódica ( $\eta_a$ ) los electrones abandonan la superficie y esa diferencia obliga que el potencial de superficie sea más positivo respecto  $E_{eq}$ . La aplicación de estos potenciales externos se realiza mediante un dispositivo llamado potencióstato. Existen dos tipos de polarización: activacional y por concentración. La polarización activacional se presenta cuando algún paso en la reacción de media celda es controlado por la velocidad de transferencia de carga; y la polarización por concentración es cuando la reacción electroquímica es controlada por la difusión de especies dentro del electrolito a la superficie metálica [14].

La polarización se emplea para estudiar la cinética de una reacción electroquímica mediante la perturbación de un sistema en la forma de diferentes potenciales. Un sistema electroquímico es el conjunto formado por un metal de estudio, un contraelectrodo en el que ocurrirán las reacciones de reducción, el electrodo de referencia, una conexión eléctrica entre estos tres elementos a través del potencióstato y una solución iónica (electrolito). Cuando se aplica un potencial por medio del potencióstato, el metal en estudio responde en la forma de corriente [Amperes].

### 1.3.3. Teoría del potencial mixto

La forma más simple de estudiar la respuesta electroquímica de un metal al aplicarle un potencial externo, es a través del estudio de un sistema electroquímico que se encuentre en condiciones estándar. Para que una reacción electroquímica se encuentre en condiciones estándar, debe sumergirse el metal de interés en una solución de sus propias sales a una concentración 1 M, a 25[°C], y a presión atmosférica. Una vez que las reacciones de oxidación/reducción en la interfase metal-solución alcanzan el estado estacionario, el potencial que se debe medir es el potencial reversible estándar ( $E^{\circ}_{rev}$ ). Si se aplica un potencial diferente, el metal debe responder en la forma de corriente para acoplarse a este nuevo potencial. Cuando se grafica la respuesta en corriente con respecto al potencial aplicado, se observa un comportamiento lineal tanto de la rama catódica como de la rama anódica. A este comportamiento se le llama comportamiento de Tafel.

Pero en el caso estándar sólo se observan las reacciones de oxidación/reducción del propio metal. En realidad, el fenómeno de la corrosión es el acople de dos reacciones de elementos diferentes: la reacción de oxidación de un metal y una reacción de reducción de alguna otra especie (generalmente reducción de oxígeno ó producción de agua). Cada una de las reacciones tiene su propia gráfica de Tafel, el único punto en el que las dos reacciones pueden ocurrir al mismo tiempo es en la intersección de las gráficas de las dos reacciones. Cuando se grafican las dos reacciones se encuentra un punto de intersección en el cuál la velocidad de la reacción de oxidación es igual a la velocidad de la reacción de reducción. A estas gráficas se les llama diagramas de Evans. En la *figura 1.3* se presenta un diagrama de Evans para el acople de las reacciones de oxidación de hierro y reducción de hidrógeno. El punto de intersección se encontrará a un potencial ( $E_{corr}$ ) y a una densidad de corriente ( $i_{corr}$ ). Una vez conocida la  $i_{corr}$  se utiliza la ley de Faraday para calcular la pérdida de masa de metal en cierto tiempo.



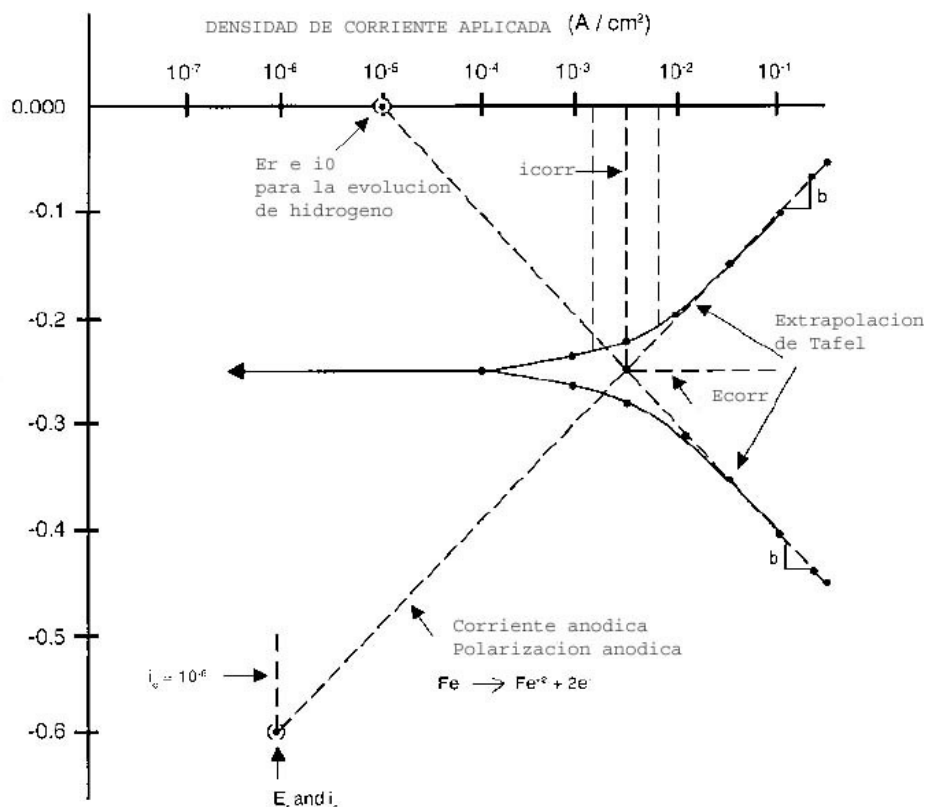
**Figura 1.3.** Diagrama de Evans de las reacciones de oxidación de hierro y reducción de hidrógeno

### 1.3.4. Curvas de polarización

Una forma más sencilla de construir los diagramas de Evans es mediante las curvas de polarización. La respuesta en corriente del sistema puede ser proporcionada por el potencióstato o por el metal dependiendo del estado del sistema. Para reflejar esta situación lo que se hace es graficar la corriente aplicada  $i_{ap}$  contra el potencial  $E$ . En donde:

$$i_{ap} = i_a - |i_c|$$

A esta grafica se le llama curva de polarización y es muy útil para caracterizar electroquímicamente a un metal en un electrolito específico, ya que se puede observar la respuesta del metal ante un amplio espectro de potenciales. En la *figura 1.4* se puede observar la curva de polarización y el diagrama de Evans para la oxidación de hierro y la reducción de hidrógeno. Para construir una curva de polarización se realiza un barrido de potencial en la superficie metálica, en algún momento del barrido (que va de potenciales más negativos a potenciales más positivos) se encontrará un potencial en el cuál el potencióstato no necesita ni suministrar ni aceptar electrones. En este caso el sistema metal-electrolito se auto-mantiene, es decir todos los electrones producidos en reacciones de oxidación son consumidos en reacciones de reducción. Este potencial es el potencial de corrosión  $E_{corr}$  y la corriente asociada es la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}$  con la que se evalúa electroquímicamente al metal. Además, las curvas de polarización proporcionan información sobre la formación de una película pasiva en la superficie del metal, la formación de picaduras, los productos de corrosión obtenidos, etc.



**Figura 1.4.** Curva de polarización y diagrama de Evans para la oxidación de hierro y la reducción de hidrógeno [15].

### 1.3.5. Extrapolación de Tafel

Este método se utiliza para obtener la  $i_{corr}$  una vez que se tiene la curva de polarización. Las curvas de polarización tienen dos ramas: la catódica y la anódica. La rama catódica se obtiene cuando el potencial aplicado es tal que el sistema requiere electrones para mantener la conservación de carga (ley de Ohm). En este caso el potencióstato aporta los electrones. En el caso contrario, cuando el potencial es más positivo, el metal comienza a ceder electrones, en este momento se está en la rama anódica y el metal se corroe. Cuando el potencial aplicado es muy positivo, la reacción de oxidación es favorecida sobre la reacción de reducción y el comportamiento de la curva de polarización es prácticamente el diagrama de Evans de la reacción de oxidación. Lo mismo pasa para la rama catódica a potenciales muy negativos, el metal se polariza de tal forma que la reacción de reducción es favorecida sobre la reacción de oxidación lo que hace que la curva de polarización tenga la apariencia del diagrama de Evans de una reacción de reducción.

El límite entre la rama anódica y la catódica se encuentra en el  $E_{corr}$ . Se ha observado que a potenciales suficientemente lejos del  $E_{corr}$ , las ramas anódica y catódica se comportan linealmente. El método de extrapolación de Tafel consiste en localizar la parte lineal de las dos reacciones y extrapolar para encontrar el punto de intersección donde se encontrará  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$ . Para encontrar esta parte lineal, a partir del potencial  $E_{corr}$  se miden 120[mV] tanto en dirección anódica como catódica, una vez que se identifican los puntos de la gráfica que corresponden a estos valores de potencial se identifica su corriente asociada, y a partir de este valor, se suma una década de corriente para localizar un nuevo valor de corriente. Para este valor se localiza el potencial correspondiente. Entre estos dos puntos se traza una línea cuya pendiente será la pendiente anódica ( $\beta_a$ ) o catódica ( $\beta_c$ ). Una vez que se tienen las dos rectas, se extrapolan hasta el punto de intersección (que debe ser al potencial  $E_{corr}$ ), en donde se encontrara la  $i_{corr}$ . Una vez que se tiene  $i_{corr}$  si se asume que el mecanismo de corrosión es uniforme, se pueden aplicar las *leyes de Faraday* para calcular la cantidad de productos de corrosión liberados al medio.

### 1.3.6. Precauciones

Debido a que la escala en la que se gráfica la corriente es logarítmica, los errores que pueden existir en la extrapolación aumentan exponencialmente. Además la suposición de corrosión uniforme no es el caso general, existen numerosos mecanismos de corrosión, y la corrosión uniforme es el caso más general y menos probable. Otro punto a tener en cuenta es que el comportamiento en las zonas de Tafel no siempre es lineal, por ejemplo, si el proceso de corrosión está dominado por efectos de difusión, ya no se presentará linealidad en la zona correspondiente, también caídas ohmicas en la solución provocarían un comportamiento no lineal [12].

### 1.3.7. Resistencia a la polarización lineal

La siguiente expresión se observa experimentalmente entre corriente aplicada y potencial en un sistema electroquímico en la ausencia de reacciones de oxidación y de reducción que compitan con las elementales:

$$i_{ap} = i_{corr} \left( \exp \left[ \frac{2.3(E - E_{corr})}{\beta_a} \right] - \exp \left[ \frac{-2.3(E - E_{corr})}{\beta_c} \right] \right)$$

La aplicabilidad de esta expresión se basa en la presencia de una única reacción catódica de transferencia de carga y una única reacción anódica de transferencia de carga.  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes de Tafel anódica y catódica respectivamente obtenidas de las pendientes de las curvas de polarización en el intervalo lineal,  $E$  es el potencial aplicado.

Muchos investigadores han observado experimentalmente que  $i_{ap}$  es aproximadamente lineal con respecto al potencial aplicado dentro de un intervalo de varios milivolts alrededor de  $E_{corr}$  [23]. Stearn y Geary (1957) simplificaron la expresión para obtener una aproximación para la cinética de la reacción de transferencia de carga para el caso de pequeños sobrepotenciales con respecto a  $E_{corr}$ :

$$R_p [\text{ohm} - \text{cm}^2] = \left[ \frac{\Delta E}{\Delta i_{ap}} \right]_{(E-E_{corr})} = \left( \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \right)$$

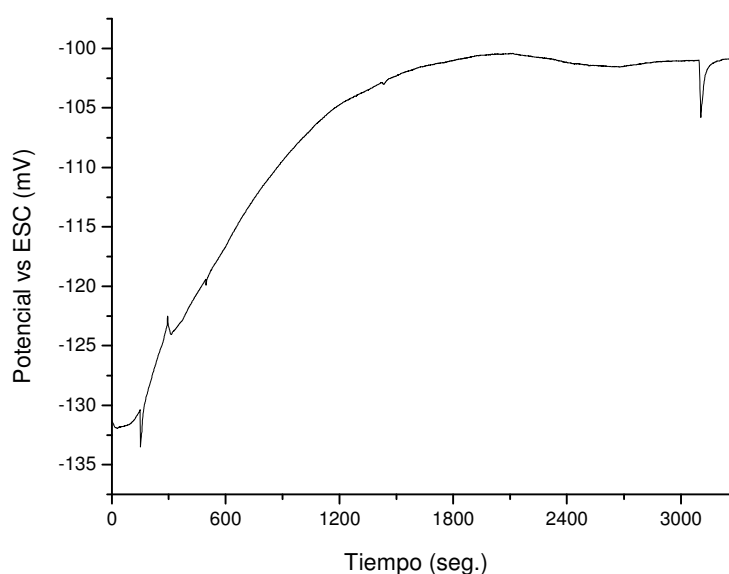
Rearreglando se obtiene:

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \left( \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \frac{B}{R_p}$$

En donde  $R_p$  (resistencia a la polarización) es la pendiente de la curva potencial contra densidad de corriente a bajos sobrepotenciales, y  $B$  es una constante de proporcionalidad. Mediante la técnica de  $R_p$ , y las leyes de Faraday se puede calcular la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) [12].

### 1.3.8. Potencial a circuito abierto (OCP)

Esta prueba es muy sencilla pero es de suma importancia en la caracterización electroquímica. En esta prueba se monitorea el potencial entre el metal y el electrolito sin la aplicación de potenciales externos. Esta técnica tiene dos fines, el primero es el de conocer el potencial de equilibrio que alcanzará el metal en el electrolito de interés ( $E_{eq}$ ), y el segundo es permitir que el sistema alcance el estado estacionario para que las pruebas subsecuentes se realicen en condiciones representativas. En la *figura 1.5* se observa una prueba de OCP para una aleación de acero inoxidable 316L en una solución Tyrode.



**Figura 1.5.** Prueba de OCP para aleación de acero inoxidable en solución Tyrode.

### 1.3.9. Espectroscopia de impedancia

La espectroscopia de impedancia electroquímica EIS por sus siglas en inglés, es un método reciente para determinar la velocidad de corrosión. Mediante EIS se busca determinar la función de transferencia del electrodo de trabajo, a partir del cuál se pueden derivar la resistencia a la transferencia de carga, y la velocidad de corrosión. Además, la función de transferencia provee información adicional sobre los procesos que están ocurriendo en la superficie metálica. Este método se caracteriza por la medición de la resistencia compleja de un sistema electroquímico,

por medio de la aplicación de una señal sinusoidal dentro de una amplia gama de frecuencias (típicamente entre 1[mHz] y 1 [MHz]) [10].

### 1.4. Ventajas y desventajas de las técnicas electroquímicas

Para la realización de las pruebas de OCP, curvas de polarización, y  $R_p$ , la instrumentación necesaria es fácil de usar y puede ser transportada fácilmente. El análisis de resultados es relativamente sencillo en comparación con otras técnicas (pérdida de masa, EIS, etc.). Por el contrario, para obtener las curvas de polarización se aplican sobrepotenciales muy grandes que pueden dañar a la muestra en la forma de picaduras, lo que no sucede con la técnica de  $R_p$  en donde los sobrepotenciales son más pequeños y no se daña la muestra. La información que se obtiene mediante ambos métodos (curvas de polarización y  $R_p$ ) es limitada. Por ejemplo, la técnica de  $R_p$ , no puede ser utilizada en sistemas donde la resistencia del electrolito sea muy grande ya que habría que separar el valor obtenido para  $R_p$  en sus componentes resistivos, y en las curvas de polarización se necesita aplicar un método gráfico para obtener la  $i_{corr}$ , lo que puede acarrear errores de interpretación, tampoco se puede discernir entre mecanismos de corrosión (picaduras, corrosión en hendiduras, corrosión uniforme, etc.) [12].



## 2. Metales en prótesis de cadera

### 2.1. Introducción

Los metales se utilizan como biomateriales debido a sus propiedades mecánicas y excelente conductividad eléctrica y térmica. Se utilizan como sustitutos de tejido duro en el tratamiento de enfermedades que afectan a los huesos y articulaciones, como fijadores de fracturas, auxiliares espinales, e implantes dentales. Algunas aleaciones se utilizan para aplicaciones más activas como arterias artificiales (*stents*), guías para catéter, en ortodoncia, etc. Los implantes ortopédicos se dividen en aquellos que se utilizan como fijadores de fracturas y los sustitutos de articulaciones [16, 17].

#### *Propiedades mecánicas del hueso*

El hueso es un tejido conectivo especializado, que consiste en una matriz de fibras de colágeno altamente comprimidas, que contienen pequeños cristales de un mineral de calcio que se asemeja a la hidroxiapatita  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ . El hueso es el principal tejido calcificado de los vertebrados y su utilidad radica en la capacidad de soportar cargas (0-0.4 [MPa] en el hueso esponjoso y 0-4 [MPa] para el hueso compacto [8]) y proteger a los órganos.

El módulo elástico promedio del hueso es de 17 [GPa], lo que indica que el hueso es más rígido que la mayoría de los plásticos, pero más flexible que la mayoría de los metales (*tabla 2.1*). Su módulo se puede asemejar al de una variedad de materiales compuestos que contienen cerámicas de alto módulo elástico dentro de una matriz plástica. El hueso es considerado generalmente como un material frágil [16].

## Metales en prótesis de cadera

**Tabla 2.1.** Propiedades mecánicas del hueso comparadas con las de otros metales [16].

Material	Módulo de Young [GPa]	UTS [MPa]	Deformación última [%]
Acero inoxidable	220	1000	10
Co-Cr-Mo	220	700	5
Ti-6Al-4V	110	1150	15
Titanio puro	100	500	25
Cobre	130	300	60
Polietileno	0.5	50	500
UAPM			
Nylon 66	2.8	85	100
PMMA	3.0	70	5
PTFE	0.5	20	400
Hueso	17	130	2

Actualmente, la mayoría de las articulaciones pueden ser reemplazadas, esto se debe principalmente al desarrollo de materiales que pueden resistir las exigencias mecánicas y biológicas en las que se encuentra una articulación. Algunos de estos requerimientos se muestran en la *tabla 2.2* [16].

**Tabla 2.2.** Requerimientos para materiales de prótesis de cadera [16].

Mecánicas
<ul style="list-style-type: none"><li>• Alto esfuerzo de fluencia y resistencia a la fatiga</li><li>• Módulo de elasticidad cercano al del hueso</li><li>• Resistencia al desgaste</li></ul>
Químicas y Físicas
<ul style="list-style-type: none"><li>• Baja velocidad de corrosión y la capacidad de pasivar</li><li>• Baja susceptibilidad a corrosión en hendiduras y por picaduras</li><li>• Densidad similar a la del hueso cortical</li><li>• Bajo coeficiente de fricción</li></ul>
Biológicos
<ul style="list-style-type: none"><li>• No inducir respuesta inflamatoria</li><li>• Ausencia de neoplasticidad</li><li>• No activar al sistema inmune</li></ul>

En el caso de la articulación de cadera, los materiales que cumplen con éstas características son la aleaciones de acero inoxidable 316L, las aleaciones *Co-Cr*, y las aleaciones de titanio.

### 2.2. Acero inoxidable

El primer acero inoxidable que se utilizó para la fabricación de implantes fue el 18-8 (304 AISI en la clasificación moderna), debido a que presenta mejores propiedades mecánicas y una alta resistencia a la corrosión en comparación con el acero con vanadio como elemento aleante. Más adelante, al acero 18-8 se le agregó molibdeno para mejorar la resistencia a la corrosión en una solución salina. Esta aleación se conoce actualmente como acero inoxidable 316. En los años 50 su contenido de carbono fue reducido de 0.08 % hasta un máximo de 0.03 % para obtener mejor resistencia a la corrosión en soluciones salinas, y para minimizar la sensibilización, por ello se le conoce como acero inoxidable 316L. La concentración mínima de cromo que se necesita en los aceros inoxidables es de 11 %. El cromo es un elemento reactivo, pero puede ser pasivado en una solución de 30 % de ácido nítrico para aumentar la resistencia a la corrosión. La inclusión de molibdeno mejora la resistencia a la corrosión por picaduras en agua salada. El níquel estabiliza la fase austenítica a temperatura ambiente y le confiere buenas propiedades electroquímicas. La composición química del acero inoxidable 316L se muestra en la *tabla 2.3* [17].

**Tabla 2.3.** Composición química del acero inoxidable 316L [18].

<b>Elemento</b>	<b>Composición (%)</b>
Carbono	0.03 máx.
Manganeso	2.00 máx.
Fósforo	0.03 máx.
Azufre	0.03 máx.
Sílice	0.75 máx.
Cromo	17.00-20.00
Níquel	12.00-14.00
Molibdeno	2.00-4.00

La *tabla 2.4* se muestra las propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L. Un amplio rango de propiedades se puede obtener, dependiendo del tratamiento térmico (recocido para obtener metales más deformables) o trabajo en frío (para mayor resistencia y dureza).

**Tabla 2.4.** Propiedades mecánicas del acero inoxidable 316L para implantes [18].

Condición	Esfuerzo Último a tensión, mín. [Mpa]	Esfuerzo de Fluencia, mín. [Mpa]	Elongación (50.8 [mm]) mín., %	Dureza Rockwell
Recocido	485	172	40	95 HRB
Trabajo en frío	860	690	12	-----

A pesar de tener buenas propiedades ante la corrosión, los aceros inoxidables 316L pueden corroerse dentro del cuerpo en una región libre de oxígeno sometida a grandes esfuerzos, como en el caso de tornillos para fijación de fracturas. Por ello, los aceros inoxidables deben usarse sólo como implantes temporales como en el caso de placas, tornillos, y grapas. Se puede mejorar la resistencia ante la corrosión, desgaste, y fatiga, empleando métodos de modificación superficial como anodización, pasivación, y descargas de nitrógeno.

### 2.3. Aleaciones de *Co-Cr*

Existen básicamente dos tipos de aleaciones de *Co-Cr*, la aleación *Co-Cr-Mo* fabricada mediante fundición, y la aleación *Co-Ni-Cr-Mo* que se obtiene mediante forja en caliente. La aleación *Co-Cr-Mo* ha sido usada en odontología durante décadas, y actualmente se utiliza para fabricar prótesis de cadera. La aleación *Co-Ni-Cr-Mo* es más reciente, y se usa para fabricar vástagos de prótesis que serán sometidas a grandes cargas como las de articulación de rodilla y cadera. La composición química de las aleaciones *Co-Cr* más comunes se muestra en la *tabla 2.5*.

**Tabla 2.5.** Composición química de las aleaciones base Cobalto [18].

Elemento	Co-Cr-Mo Colada		Co-Ni-Cr-Mo Forjada	
	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
Cr	27.0	30.0	19.0	21.0
Mo	5.0	7.0	9.0	10.5
Ni	---	2.5	33.0	37.0
Fe	---	0.75	---	1.0
C	---	0.35	---	0.025
Si	---	1.00	---	0.15
Mn	---	1.00	---	0.15
W	---	---	---	---
P	---	---	---	0.015
S	---	---	---	0.010
Ti	---	---	---	1.0
Co	Balance		Balance	

Las propiedades mecánicas de las aleaciones *Co-Cr* se muestran en la *tabla 2.6*. Se observa que un aumento en la resistencia (UTS) va acompañado por una disminución en la ductilidad. Ambas aleaciones ya sea colada o forjada, presentan excelente resistencia a la corrosión.

**Tabla 2.6.** Propiedades mecánicas de las aleaciones principales de Co-Cr [18].

Propiedad	Co-Cr-Mo Colada	Co-Ni-Cr-Mo Forjada	
	(F75)	(F562)	
		<i>Recocido</i>	<i>Trabajo en frío</i>
Resistencia a la tensión [MPa]	655	793-1000	1793 mín.
Esfuerzo de fluencia 0.2 % [MPa]	450	240-655	1585
Elongación [%]	8	50	8
Reducción de área [%]	8	65	35
Resistencia a fatiga [MPa]	310	---	---

Los dos elementos básicos que contienen las aleaciones de *Co-Cr* forman una solución sólida de hasta 65% de *Co*. El molibdeno se agrega para producir granos más finos y así mejorar las propiedades mecánicas después de la forja ó la colada. El cromo mejora la resistencia a la corrosión y refuerza la solución sólida.

La aleación *Co-Ni-Cr-Mo* contiene aproximadamente 35 % de *Co* y *Ni*. La aleación es altamente resistente a la corrosión en agua de mar en presencia de cargas. El trabajo en frío puede aumentar la resistencia de la aleación considerablemente. Sin embargo, es difícil conformar ésta aleación mediante trabajo en frío, cuando se busca manufacturar elementos largos como vástagos de cadera, por lo regular se emplea forja en caliente.

Se ha observado que las propiedades ante el desgaste de la aleación *Co-Ni-Cr-Mo* son similares a las de la aleación *Co-Cr-Mo* (alrededor de 0.14 [mm/año]) en una simulación de articulación de cadera con una copa acetabular de polietileno de ultra alto peso molecular, sin embargo, la primera no se recomienda para prótesis de articulaciones debido a sus pobres propiedades ante el desgaste con respecto a si misma y a otros materiales.

### 2.4. Aleaciones de titanio

El titanio se comenzó a usar en los años 30 como material para fabricar implantes. Se encontró que el titanio, el acero inoxidable, y la aleación Vitalium (*Co-Cr-Mo*) era tolerada en tejido femoral de gatos. El titanio posee una baja densidad (4.5 [g/cm<sup>3</sup>]) comparado con otras aleaciones implantables (ver *tabla 2.7*), y buenas propiedades mecánicas y electroquímicas, requisitos necesarios en implantes articulares.

**Tabla 2.7.**Densidades de algunos metales implantables

Aleación	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]
Titanio y sus aleaciones	4.5
Acero inoxidable 316L	7.9
Co-Cr-Mo	8.3
Co-Ni-Cr-Mo	9.2
Ni-Ti	6.7

## Metales en prótesis de cadera

---

Existen cuatro grados de titanio comercial puro (cp titanium) que se utilizan como metales implantables, su composición química se muestra en la *tabla 2.8*. La diferencia radica en la cantidad de impurezas presentes (oxígeno, hierro, y nitrógeno). El oxígeno tiene una gran influencia sobre la ductilidad y la resistencia.

La aleación *Ti-6Al-4V* es ampliamente utilizada en la fabricación de implantes. Los elementos aleantes principales son aluminio (5.5-6.5 %) y vanadio (3.5-4.5 %). El titanio es un material alotrópico que existe con una estructura hexagonal compacta (hcc,  $\alpha$ -Ti) hasta 882 [°C], y con una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc,  $\beta$ -Ti) arriba de ésta temperatura. La adición de aluminio tiende a estabilizar la fase  $\alpha$ , al incrementar la temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\beta$ . El vanadio estabiliza la fase  $\beta$  al disminuir la temperatura de transformación de  $\alpha$  a  $\beta$ .

**Tabla 2.8.** Composición química del titanio y sus aleaciones [18].

Elemento	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4	Ti-6Al-4V
Nitrógeno	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05
Carbón	0.10	0.10	0.10	0.10	0.08
Hidrógeno	0.015	0.015	0.015	0.015	0.0125
Hierro	0.20	0.30	0.50	0.50	0.25
Oxígeno	0.18	0.25	0.40	0.40	0.13
Titanio	Balance				

Las propiedades mecánicas del titanio cp y sus aleaciones se muestran en la *tabla 2.9*. El módulo elástico de las aleaciones se encuentra alrededor de 110 [GPa], excepto para la aleación *13Nb-13Zr*. Se puede observar en la *tabla 2.9* que mientras mayor sea el número de impurezas mayor será la resistencia (UTS) y menor la ductilidad. La resistencia de estas aleaciones varia desde valores mucho menores que los de las aleaciones de acero inoxidable 316L recocido y *Co-Cr* colado, hasta valores prácticamente iguales. Sin embargo, cuando se compara la resistencia específica (resistencia sobre densidad), las aleaciones de titanio sobrepasan a cualquier otra aleación para implantes. Por el contrario, presentan baja resistencia a esfuerzos cortantes lo que restringe su uso como tornillos fijadores, placas, y otras aplicaciones similares. Por último, no son adecuadas para aplicaciones donde hay contacto con otros metales ya que sus propiedades ante el desgaste son pobres.

## Metales en prótesis de cadera

---

**Tabla 2.9.** Propiedades mecánicas de las aleaciones de titanio [18].

Propiedades	Grado 1	Grado 2	Grado 3	Grado 4	Ti-6Al-4V	Ti-13Nb-13Zr
Resistencia a tensión [MPa]	240	345	450	550	860	1030
Esfuerzo de fluencia (0.2%) [MPa]	170	275	380	485	795	900
Elongación [%]	24	20	18	15	10	15
Reducción de área [%]	30	30	30	25	25	45

El titanio deriva su resistencia a la corrosión debido a la formación de una película de óxido ( $\text{TiO}_2$ ) de aproximadamente 10nm de espesor que funciona como recubrimiento. Dentro de condiciones *in vivo* este óxido es el único producto estable, desgraciadamente, el movimiento relativo entre las interfases cemento-prótesis y cemento-hueso causa el desprendimiento de ésta película y la consecuente liberación de productos de corrosión y desgaste.



## 3. Biocompatibilidad

### 3.1. Definición

Los sistemas biológicos presentan características muy diferentes a las que se está acostumbrado en el mundo exterior. El medio biológico es un medio muy agresivo que se asemeja a un ambiente marino tropical. Es un medio de alta actividad química combinado con un amplio espectro de esfuerzos mecánicos. A pesar de sus condiciones agresivas, el medio biológico presenta una extraordinaria capacidad de mantenerse dentro de ciertos límites de composición y fisiológicos. Este equilibrio es el resultado de complejos sistemas de control, por lo que desviaciones de las condiciones establecidas debidas a la presencia de un biomaterial causan respuestas restauradoras. Además, los sistemas biológicos logran sus objetivos mediante la exclusión, ya sea por accidente, diseño o proceso activo de materiales que son innecesarios o peligrosos para la función de procesos individuales. Este fenómeno excluye todos los materiales que no pertenezcan al mismo organismo. Estos sistemas interactúan tanto localmente como en una escala global (todo el organismo). Entonces, un aspecto constante de un sistema biológico es que la introducción de un material extraño provocará una respuesta del sujeto, que puede ser local, sistémica y/o remota. Debido a estas características, existirá una interacción entre un sistema biológico y un biomaterial.

Las interacciones se pueden dividir en la respuesta del medio biológico a causa del implante, y los efectos de éste medio sobre el material. A la evaluación de la respuesta biológica de un sistema biológico se le conoce como evaluación de la biocompatibilidad de un material. La biocompatibilidad se puede definir como el comportamiento dentro de un medio biológico específico que es juzgado como adecuado para esa situación. El juez final de la biocompatibilidad, sólo puede ser, un comportamiento clínico satisfactorio, ya que las pruebas más representativas sólo pueden venir de ambientes reales [8].

### 3.2. Biomateriales

Los tejidos del cuerpo son propensos a numerosas enfermedades y accidentes que, si no son tratadas, pueden causar dolor, pérdida de función, movilidad restringida, desfiguración, y discapacidad severa. En muchos casos, el tratamiento más apropiado involucra la remoción de los tejidos afectados y su posterior reemplazo.

Esto se lleva a cabo mediante el uso de un biomaterial, que es un material usado en el tratamiento de pacientes y que en algún momento entra en contacto con sistemas biológicos por un periodo de tiempo considerable de tal forma que la interacción entre el tejido y el material es un factor importante en el tratamiento [8, 19].

### 3.3. Respuesta del organismo

#### 3.3.1. Inflamación

La inflamación es una respuesta fisiológica no específica (es la misma respuesta independientemente del tipo de agresión) frente al daño de tejido de los sistemas animales. Los cuatro síntomas clásicos de la inflamación en humanos y animales son: coloración rojiza, hinchazón, dolor, y calor.

La primera etapa se caracteriza por el cambio en la permeabilidad de los vasos sanguíneos cercanos al área dañada. Esto sucede con el fin de permitir el flujo de células y sustancias necesarias para la reconstrucción del tejido. Las primeras células en llegar se llaman neutrófilos. Su función es la de tragar y digerir fragmentos de tejido o materiales, mediante enzimas degradantes llamadas lisosomas (fagocitosis). La fagocitosis tanto exitosa como fallida, es un mecanismo para trasladar partículas de material lejos de los sitios de implante. Una respuesta satisfactoria a un estímulo inflamatorio resultará en una disminución local en la masa del tejido y en la producción de nuevas células.

Los factores geométricos son extremadamente importantes cuando se considera la interacción entre implantes y organismos causantes de infecciones. El inicio y la propagación de una infección constituyen un proceso competitivo entre las habilidades de las bacterias para reproducirse, contra la habilidad del tejido y las células de aniquilarlas. Por lo tanto, la exposición del tejido a las bacterias, y especialmente los procesos vasculares son un factor crítico en la defensa exitosa contra la infección. La existencia de un espacio muerto (un volumen lleno de fluido sin células) en lugar de tejido, representa un peligro del tipo geométrico, ya que este fluido puede actuar como un medio de cultivo *in vivo* para las bacterias.

### 3.3.2. Coagulación

La respuesta de coagulación se origina cuando la pared de algún vaso sanguíneo (también llamada endotelio), es dañada. Los primeros dos eventos son idénticos a los de la respuesta de inflamación: vasodilatación y contracción. La permeabilidad del endotelio también aumenta pero es enmascarada por la liberación de suero y células nacidas en la sangre. En adición, las paredes del endotelio se vuelven pegajosas, lo que provoca la adhesión y agregación de plaquetas, las cuales al romperse liberan sustancias que provocan la adhesión de más plaquetas y la contracción del vaso. Esto crea un tapón (trombo) que evita que se pierda más sangre. Más adelante se forma un recubrimiento más complejo que es invadido por las mismas células que participan en la inflamación, y por extensiones capilares. Eventualmente, este recubrimiento es reemplazado por tejido remodelado.

El camino intrínseco de la coagulación depende de la interacción entre los componentes de la sangre después de un evento de alteración, usualmente contacto superficial. Un evento alterno que inicia la respuesta coaguladora, involucra la liberación de materiales de células ajenas a los procesos vasculares. El camino extrínseco también puede ser activado por el contacto con una superficie extraña, por ejemplo, un implante, y los eventos resultantes son muy similares.

### 3.3.3. Hemólisis

La hemólisis es la muerte de células sanguíneas, así como la liberación de su contenido, resultado de daño no trombótico. La hemólisis puede ocurrir en un flujo sanguíneo libre en la ausencia de superficies adicionales, aunque también flujo turbulento y esfuerzos cortantes mayores a 150 o 300 [Pa] podrían causar el rompimiento de las células sanguíneas, este tipo de hemólisis se presenta en válvulas cardíacas artificiales. Si existen puntos de estancamiento, como en algunos diseños de implantes, la hemólisis, puede llevar directamente a la formación de trombos en la aparente ausencia de contacto superficial, en cuyo caso, la superficie que inicia el proceso es la membrana celular dañada.

### 3.3.4. Adaptación

Cuando ocurre daño a un tejido, el objetivo de la respuesta ocasionada es regresar al estado previo al daño, a esto se le llama el regreso a la homeostasis. La homeostasis es la característica de un sistema abierto o cerrado, especialmente de un organismo vivo, mediante el cuál se regula el ambiente interno para mantener una condición estable y constante [20]. La presencia de un implante previene el regreso a la condición inicial, pero es posible llegar a un estado estacionario o respuesta crónica. La respuesta que se genera ante algún daño al tejido biológico es una respuesta aguda seguida de una respuesta crónica. Hay otro tipo de respuesta que se llama neoplástica, la cuál se refiere al desarrollo y elaboración de tejido anormal como resultado de interacciones químicas o de cuerpo extraño. Entre la respuesta aguda y la respuesta anormal, existe un tercer tipo de respuesta, llamada remodelación adaptativa. En este caso, la presencia de un implante, debido a sus propiedades químicas ó físicas, afecta la organización y elaboración del tejido en los alrededores.

### 3.3.5. Respuesta alérgica

La respuesta de inflamación es una respuesta no específica, ya que su naturaleza no es afectada por la estructura y composición química del material extraño y/o tipo de agresión. La respuesta específica a materiales ajenos al cuerpo se debe al sistema inmune. El aspecto más importante del sistema inmune es su habilidad para adaptarse a materiales extraños. Para el sistema inmune, el cuerpo extraño es llamado antígeno, y el cuerpo responde produciendo un anticuerpo. Un

anticuerpo es un complejo macromolecular en forma de “Y”. Las regiones en los “brazos” tienen una estructura variable que les proporciona la habilidad de unirse a diferentes antígenos. La función de los anticuerpos es unirse a los antígenos para formar un complejo que pierde su actividad indeseable.

Se cree que los iones metálicos se combinan con moléculas orgánicas como la albúmina para formar complejos con cualidades antigenas llamados haptenos. También se ha sugerido que incrementos en las concentraciones de proteínas que transportan metales los pueden volver haptenos. En adición a actuar como antígenos, algunos metales de interés en el uso de implantes han mostrado afectar directamente la respuesta del sistema inmune contra otros antígenos.

### 3.3.6. Carcinogénesis

El cáncer es una enfermedad de los organismos multicelulares que se caracteriza por la multiplicación y esparcimiento incontrolados dentro del organismo de formas anormales de células del propio organismo. A los agentes capaces de producir cáncer, se les llama agentes cancerígenos. Debido a su origen, se distinguen dos tipos de carcinogénesis, la de origen químico y la de origen por cuerpo extraño.

La implantación mecánica o inhalación de polvos metálicos puede desembocar en una transformación neoplásica mediante una ruta química después de la corrosión, mediante una ruta de cuerpo extraño (*CCE*) por la presencia de metal residual, o mediante la agregación de los productos de corrosión en el implante o en un sitio remoto. Los metales pueden ser directamente agentes cancerígenos ó pueden potenciar otros agentes y sus compuestos. Productos de reacciones o complejos organometálicos pueden ser cancerígenos. La potenciación es una actividad específica muy amplia ya que muchos tipos de neoplasmas tienden a concentrar iones metálicos y complejos organometálicos [8].

### 3.3.7. Toxicidad

El cuerpo humano está compuesto principalmente de cuatro elementos no metálicos: oxígeno, carbono, hidrógeno, y nitrógeno, los cuales representan el 96.9% del peso de todos los tejidos del cuerpo. Seis elementos adicionales, de los cuales sólo dos son metales (calcio y sodio), juegan un papel fisiológico importante y contribuyen aproximadamente a un 3.2% del peso corporal. Todos los demás constituyentes contribuyen a no más que 30 [g] y son llamados elementos raros. Estos incluyen por lo menos 13 metales, de los cuales, 10 se utilizan comúnmente como constituyentes principales en implantes humanos: hierro, cobre, aluminio, vanadio, magnesio, níquel, molibdeno, titanio, cromo, y cobalto. La mayoría de estos elementos raros (con la excepción del titanio) juegan papeles fisiológicos vitales y por lo tanto son llamados *elementos raros esenciales*. Sin excepción, para cada elemento raro, un conjunto de mecanismos de absorción, transporte, almacenamiento, y excreción, regulan la concentración en el sitio de acción dentro de un rango óptimo.

El interés en los elementos raros se relaciona con este tercer atributo, con la posibilidad de que la introducción de una fuente endógena, como por ejemplo, la liberación de material de un implante, pueda interferir con la regulación homeostática y producir efectos adversos en el sitio normal de acción o en otros sitios. Aunque se pueden calcular los niveles de iones metálicos en la sangre, tejidos, etc., la verdadera necesidad es saber los detalles de los caminos metabólicos, de almacenamiento, y excretorios. De donde se podrán inferir los efectos de cada elemento presente en una concentración fuera del equilibrio.

### 3.3.8. Efectos sistémicos

Un mamífero, ya sea un animal de prueba o un paciente humano, es una estructura interconectada con varios mecanismos que permiten un intercambio entre todos sus tejidos y órganos. Usualmente, una acumulación de productos de corrosión se encuentra alrededor de un implante metálico. Estos productos incluyen iones enlazados a la membrana celular, partículas liberadas por procesos intergranulares y de fatiga, y productos insolubles de corrosión (óxidos e hidróxidos metálicos). Estos productos causan una decoloración familiar del tejido llamada metalosis. Además de la decoloración del tejido, otras consecuencias de la difusión pasiva y

distribución adyacente a un implante también pueden ser diferentes grados de reacción celular. El tipo y magnitud de reacción alrededor de cada implante depende de la velocidad de corrosión, la valencia del metal liberado, su constante de difusión, y su toxicidad, además, la liberación de estas partículas puede ser afectada por la posición anatómica ya que las condiciones fisiológicas varían, dando como resultado diferentes velocidades de corrosión [21].

La excreción urinaria es probablemente la principal ruta de desecho de materiales liberados de implantes, aunque la excreción por medio de la bilis también puede ser importante para algunos metales [22]. Más recientemente, estudios de la respuesta del huésped se han concentrado en los efectos del implante sobre el medio circundante y han relacionado bajas velocidades de corrosión, y bajas concentraciones anormales en el plasma con la ausencia de acumulación de productos de degradación y, por lo tanto, ausencia de efectos biológicos. Pero una baja velocidad de producción de desechos no necesariamente está relacionada con los procesos de almacenamiento dentro del cuerpo. Se tiene que aceptar que cualquier implante actúa como un sistema constante (pequeño o no) de liberación *in vivo*.

Los efectos sistémicos son aquellos que se presentan en sistemas de gran escala, como el sistema cardiovascular o el neurológico. Cada una de las respuestas que presenta el huésped contra la presencia del implante tiene consecuencias que afectan a todo el organismo, ya que un ser vivo es un sistema que está interconectado. Un desequilibrio en el metabolismo de los metales fisiológicos (Ca, Na, K, y Fe) y de los metales raros esenciales (Co, Cr, Mg, Zn, y Cu) puede provocar diversas enfermedades.

### 3.4. Respuesta del material

#### 3.4.1. Hinchamiento y filtrado

La forma más simple de interacción entre materiales de implante y el medio biológico es la transferencia de material a través de la interfase material-tejido en ausencia de reacción [8]. Si la sustancia (iones ó fluido) se mueve del tejido al biomaterial, el resultado es un material totalmente denso será la hinchazón debido a la conservación de volumen. Aún en la ausencia de la toma de fluido, el biomaterial puede absorber algún componente o soluto de la fase fluida circundante. Si el fluido se mueve hacia el tejido, o si un componente del biomaterial se disuelve

en la fase fluida del tejido, el resultado es una superficie porosa (filtrado). Ambos efectos tienen profundas influencias en las propiedades de los materiales a pesar de la ausencia de la aplicación de esfuerzos y cambios de forma. Ambos fenómenos resultan del proceso de difusión.

### 3.4.2. Corrosión y disolución

La corrosión es la destrucción o degradación de un material por reacción con su medio ambiente, deteriorando sus propiedades físicas y químicas [15]. En la corrosión metálica, un metal en estado puro regresa a su forma más estable (óxidos ó hidróxidos) liberando iones metálicos en el proceso. Esto provoca la pérdida de masa del metal y el consiguiente cambio en las propiedades mecánicas (ver capítulo 1). Los productos de la corrosión tienen propiedades físicas y químicas muy diferentes a las del material original. Los productos de corrosión pueden influenciar el metabolismo normal de las células, es por ello que la corrosión es en general un efecto indeseable en los metales.

### 3.4.3. Deformación y falla

La integridad mecánica es un requerimiento universal para los biomateriales. Todos los materiales deben mantener una cierta coherencia si se espera que desempeñen la función para la cuál fueron diseñados. La selección de un biomaterial depende entre otras cosas de sus propiedades mecánicas. Desafortunadamente, la exposición de los biomateriales al medio biológico altera estas propiedades.

Tres parámetros tienden a dominar el diseño mecánico: el módulo elástico ( $E$ ), el esfuerzo de fluencia ( $\sigma_y$ ), y el esfuerzo último ( $\sigma_u$ ). El módulo elástico  $E$  es la relación esfuerzo/deformación intrínseca del material; por lo tanto especifica la deformación proporcional como resultado de un esfuerzo dentro del límite de deformaciones elásticas. El esfuerzo de fluencia ( $\sigma_y$ ), es el esfuerzo al cuál el material ya no puede volver a su forma original, (deformación plástica). Finalmente, el esfuerzo último ( $\sigma_u$ ), es el último esfuerzo que el material soporta antes de fracturarse.



El medio biológico puede provocar efectos significativos sobre el mecanismo de propagación de grietas, y por lo tanto, sobre la resistencia de los materiales. Las grietas producen una disminución en el esfuerzo de fractura teórico (que es mucho mayor que el esfuerzo a la fractura real). Por lo tanto cualquier proceso que cause la formación o aumento de tamaño de las grietas, repercutirá sobre la resistencia del material. También se dan casos en los que el material falla al ser sometido a un esfuerzo menor al esfuerzo de fractura después de cierta cantidad de ciclos. A este fenómeno se le llama fatiga, y se debe a que existen concentradores de esfuerzos que aumentan poco a poco las grietas, aunque no se llegue aparentemente al esfuerzo teórico. Generalmente el esfuerzo de fatiga no depende del medio en el que trabaja el material y es un valor constante, pero en presencia de medios corrosivos, el límite irá disminuyendo.

### 3.4.4. Fricción y desgaste

Cuando los dispositivos contienen más de un componente, o existe movimiento relativo contra el tejido natural, existen otra clase de efectos mecánicos la fricción y el desgaste. La resistencia general al movimiento de un cuerpo sobre otro se llama fricción. Cuando ésta resistencia es superada y existe movimiento relativo, sucede una modificación en la interfase por un conjunto de mecanismos conocidos como desgaste. La introducción de tratamientos superficiales o materiales intermedios para hacer que el movimiento relativo sea más fácil, se llama lubricación.

El desgaste produce partículas biológicamente activas que pueden provocar una respuesta inflamatoria. También puede producir cambios de forma en el implante que pueden afectar su función. Una selección y diseño apropiados del material pueden minimizar, pero no eliminar el problema del desgaste en dispositivos biomédicos. Sin embargo, puede darse el caso de que la acumulación de desechos de desgaste, y la respuesta del huésped a dicha acumulación sean la limitación más grande en la vida útil de dispositivos biomédicos de articulación, como los reemplazos totales de cadera.

### 3.5. Métodos para evaluar biomateriales

El desempeño biológico de un material que será utilizado en un ambiente biológico se evalúa a través de dos aspectos. El primero es la respuesta del huésped ante la presencia del biomaterial, y el segundo son los efectos del medio biológico sobre el biomaterial.

El enfoque tradicional ha sido el de evaluar el desempeño biológico sólo en términos de la respuesta del huésped, a este estudio se le llama estudio de la biocompatibilidad, y en la práctica esto ha dado resultados. Existen dos tipos de pruebas para evaluar la respuesta biológica: las pruebas *in vitro* y las pruebas *in vivo* [18].

#### 3.5.1. Pruebas *in vitro*

Las pruebas *in vitro* son experimentos que se realizan fuera de un organismo vivo. Estas técnicas se utilizan para medir la respuesta temprana y aguda a los materiales. Sin embargo, la verdadera utilidad de estas técnicas se debe a su correlación con la respuesta local del huésped *in vivo*. Las pruebas *in vitro* se consideran como pruebas precursoras de implantación animal que es más profunda, costosa, y consumidora de tiempo. Los métodos disponibles actualmente son resultado principalmente del bajo costo, relativa rapidez, facilidad de realización, y bajo riesgo para los participantes. Estas pruebas son requeridas por la mayoría de las agencias reguladoras de dispositivos médicos. Hay dos clases generales: *métodos de cultivo de tejido* y *métodos de contacto con la sangre*. El cultivo de tejido se refiere a la práctica de mantener porciones de tejido vivo en un estado viable *in vitro*.

#### 3.5.2. Pruebas *in vivo*

Después de un monitoreo mediante técnicas físicas y/o biológicas *in vitro*, es práctica común el probar nuevos materiales o viejos materiales en aplicaciones diferentes, en sistemas animales a largo plazo. Aunque el uso de especies no humanas conlleva a muchas limitaciones, se juzga comúnmente que dichas pruebas en donde se evalúa al material ante procesos fisiológicos sistémicos es un precedente práctico y ético necesario antes de las pruebas clínicas en humanos. A estas pruebas se les llama *in vivo*. La evaluación *in vivo*, se utiliza para determinar si un biomaterial se desempeña como es debido y no presenta daño al huésped en situaciones que

simulan la aplicación clínica. Relevante por sobre toda la evaluación *in vivo*, es el conocimiento de la composición química del material, incluyendo, las condiciones a las que estará expuesto el tejido (naturaleza, grado, frecuencia, y duración de la exposición). Para facilitar la selección de la prueba *in vivo*, los biomateriales pueden ser divididos en dos criterios: por la naturaleza de contacto con el tejido, y por su duración. Estas pruebas son necesarias antes de las pruebas clínicas. Se dividen en dos tipos: las pruebas no funcionales y las pruebas funcionales.

En este tipo de pruebas, el implante tiene forma arbitraria, y flota pasivamente en la zona de implante. Estas pruebas se centran en las interacciones directas entre la sustancia del material y las especies químicas y biológicas del medio circundante al implante. Las pruebas funcionales requieren que, además de ser implantado, el material debe ser colocado en un modo funcional que se asemeje al que encontrará en el cuerpo humano.

### *Pruebas en humanos (pruebas clínicas).*

En el análisis final de un biomaterial, las pruebas clínicas son las únicas técnicas con las cuales se puede determinar su verdadero desempeño biológico. El único sujeto de prueba válido para estudio es el ser humano, por lo que el reto es el de obtener datos de las experiencias clínicas que se realizan actualmente. Existe una marcada falta de estudios de la función de los dispositivos y del desempeño biológico de los biomateriales en aplicaciones clínicas. Si embargo, existen oportunidades en las que se puede obtener información, que es cuando se retira el dispositivo a causa de falla o autopsia. Aunque las pruebas de diseño son rutinarias, el examen de la respuesta biológica del huésped es más difícil, es por ello que se buscan correlaciones entre la respuesta del huésped y pruebas en animales.

## 4. Metodología experimental

En este trabajo de investigación se estudió el comportamiento electroquímico de dos aleaciones utilizadas en la fabricación de prótesis de cadera, acero inoxidable 316L y una aleación de titanio Ti-6Al-4V, las cuales fueron expuestas a soluciones que simulan el contenido iónico del fluido extracelular. Se siguió la siguiente metodología:

- *Fabricación de las probetas*

Las muestras originales de los metales se obtuvieron gracias a la aportación de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM), de la Facultad de Ingeniería en la Universidad Nacional Autónoma de México. Los metales proporcionados fueron una aleación de acero inoxidable 316L y una aleación de titanio Ti-6Al-4V. La muestra de acero inoxidable provino de una prótesis de cadera mientras que la aleación de titanio provino de una prótesis de columna.

Los dispositivos para realizar las pruebas electroquímicas restringen el tamaño y la forma de las muestras a evaluar. Debido a la forma de las muestras metálicas originales, se decidió tomar pequeñas secciones de cada una para realizar los experimentos electroquímicos. Se obtuvieron mediante procesos de corte secciones de 1 [cm] de longitud de cada aleación. Como estas aleaciones presentan una alta dureza, se cortaron mediante un disco de diamante. La probeta de acero inoxidable presentó un área de 0.315 [cm<sup>2</sup>] mientras que el titanio presentó un área de 0.5674 [cm<sup>2</sup>].

Una vez cortadas las probetas, se acopló mecánicamente un conductor de cobre mediante un canal realizado en todo el perímetro de la probeta. De esta forma, el electrodo de trabajo se podría conectar con el equipo para realizar las pruebas electroquímicas (potenciostato). Una vez hecha la conexión eléctrica, se preparó resina epóxica en la cual se montaron las probetas para realizar las pruebas electroquímicas, así como la caracterización metalográfica. Posteriormente, se preparó la superficie de las probetas desbastando con lijas del número 240, 320, 400, 600, y 1200 respectivamente, hasta realizar un pulido en un paño grueso con alúmina de 0.5 [μ] dejando un acabado superficial espejo, esto con el fin de evitar anclaje de productos de corrosión y disminuir las probabilidades de picaduras.

- *Preparación de las soluciones iónicas*

La preparación de las soluciones iónicas se realizó en la Facultad de Química, Edificio D, en el laboratorio de corrosión, de acuerdo con la composición reportada en la literatura [17]. Estas soluciones simulan el contenido iónico del fluido extracelular. Las composiciones de las soluciones se muestran en la *tabla 4.1*.

Para que las pruebas electroquímicas se realizaran en un medio similar al medio corporal, se decidió esterilizar las cinco soluciones, ya que el medio fisiológico es estéril. Para esterilizarlas, cada solución fue puesta en un matraz tapado mediante una torunda, y fue introducido en una autoclave en donde se sometió a “calor húmedo” (una temperatura de 121 [°C] y a una presión de 15 [psi]) durante 15 [min.].

- *Dispositivo experimental*

Las pruebas electroquímicas se realizaron en un matraz como el que se muestra en la *figura 4.1*. En él se introducen el electrodo de trabajo (aleación evaluada), un electrodo de referencia para registrar el potencial generado, un contraelectrodo y un termómetro. El contraelectrodo de grafito (inerte) es para cerrar el circuito eléctrico y poder realizar las mediciones correspondientes. Los electrolitos utilizados fueron la solución de Tyrode, Hank B, solución isotónica, Ringer A y Ringer B. La temperatura se mantuvo a  $37[°C] \pm 2[°C]$  (temperatura corporal).

Los parámetros de las pruebas electroquímicas así como la adquisición de datos fueron obtenidos mediante un potencióstato Gill 802 de ACM Instruments con interfase en una computadora personal. El circuito necesario para realizar las pruebas se muestra en la *figura 4.2*.

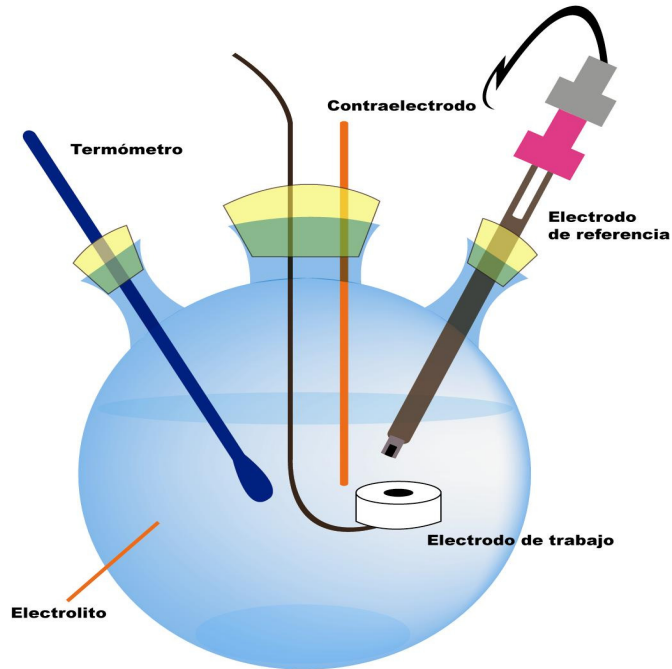
## Metodología Experimental

---

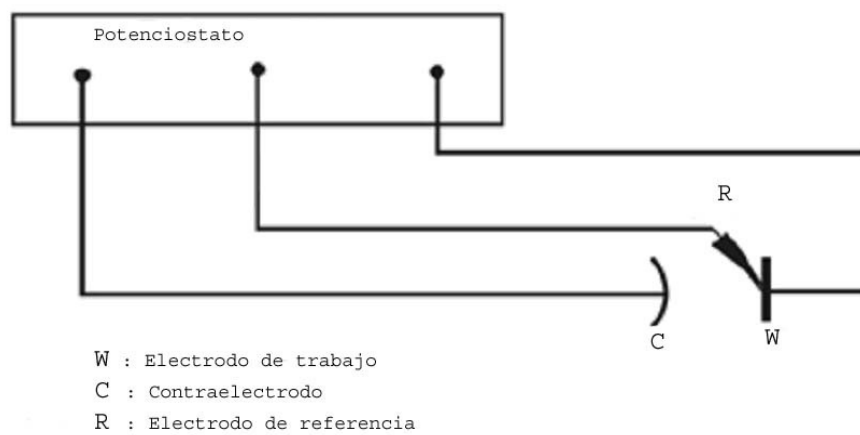
**Tabla 4.1.** Composición de las soluciones iónicas empleadas.

Solución	Composición		
Tyrode	NaCl	8	g/l
	CaCl <sub>2</sub>	0.2	“
	KCl	0.2	“
	NaHCO <sub>3</sub>	1.0	“
	MgCl <sub>2</sub>	0.10	“
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.05	“
Hank B	NaCl	8.0	g/l
	CaCl <sub>2</sub>	0.14	“
	KCl	0.40	“
	NaHCO <sub>3</sub>	0.35	“
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.10	“
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.06	“
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.06	“
	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.06	“
Glucosa	1.0	“	
Ringer A	NaCl	8.6	g/l
	CaCl <sub>2</sub>	0.33	“
	KCl	0.30	“
Ringer B	NaCl	6.3	g/l
	KCl	0.374	“
	NaHCO <sub>3</sub>	2.44	“
	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.203	“
	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.123	“
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.071	“
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.069	“
Isotónica	NaCl	9.0	g/l

**Arreglo experimental**



**Figura 4.1.** Matraz de cinco bocas utilizado en la evaluación electroquímica del acero inoxidable 316L y la aleación Ti-6Al-4V.



**Figura 4.2.** Circuito necesario para realizar las pruebas electroquímicas.

## Metodología Experimental

---

- *Pruebas electroquímicas*

Para su desarrollo se midió el potencial a circuito abierto (*Open Circuit Potential*, OCP) de cada aleación inmersa en cada electrolito durante 55 min., para permitir que el sistema alcanzara el estado estacionario. Posteriormente se realizó la prueba de polarización lineal ( $R_p$ ) referida al potencial de corrosión  $E_{corr}$ , aplicando 30 [mV] catódicos y 30 [mV] anódicos con una velocidad de barrido de 5 [mV/min.], por último se realizaron las curvas de polarización (CP), para las cuales se aplicó un potencial de -300[mV] catódicos y 800[mV] anódicos referidos a  $E_{corr}$ . De esta manera se compararon los resultados obtenidos por las técnicas electroquímicas, estableciendo el comportamiento de las películas pasivas de las aleaciones, la velocidad de corrosión y registrando los potenciales de corrosión característicos de cada sistema. La secuencia anteriormente mencionada y los parámetros de cada prueba se muestran en la *tabla 4.2*.

**Tabla 4.2.** Secuencia de las pruebas electroquímicas y parámetros utilizados.

Secuencia	Parámetros		
OCP	3300	Lecturas cada segundo	Duración 55
	mediciones	Tiempo entre lecturas de 1 seg.	min.
Pausa	Duración 3 min.		
$R_p$	Potencial inicial	Potencial final	Velocidad de Barrido
	-30 mV	30 mV	5 mV/min.
Pausa	Duración 3 min.		
CP	Potencial inicial	Potencial final	Vel. Barrido
	-300 mV	800 mV	60 mV/min. ½ ciclo

- *Caracterización metalográfica y análisis químico*

La caracterización metalográfica se realizó para observar la microestructura del acero inoxidable y de la aleación de titanio. Una vez realizadas las pruebas electroquímicas, se preparó la superficie de los metales para observarlas en el microscopio electrónico de barrido y realizar el análisis químico. Para las dos probetas se realizó un acabado superficial espejo y después se



## Metodología Experimental

---

realizó el ataque químico necesario para revelar las características estructurales. Para la aleación de acero inoxidable se realizó un electroataque, aplicando 3 [A] durante 8 [seg.], en una solución de ácido oxálico al 5% en peso. Para la aleación Ti-6Al-4V se empleó una solución de Krolls para revelar el límite de grano, la cual contiene 92% de agua destilada, 6 [ml] de ácido fluorhídrico y 2 [ml] de ácido nítrico. Las micrografías fueron obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido marca Philips y el análisis químico fue obtenido mediante la técnica de espectrofotometría de emisión óptica por chispa.

## 5. Análisis de resultados

### 5.1. Acero inoxidable 316L

La composición química del acero inoxidable 316L (AI-316L), se determinó mediante la técnica de espectrofotometría de emisión óptica por chispa, los resultados se indican en la *tabla 5.1*. La composición química concuerda con la establecida en los estándares AISI (American Iron and Steel Institute) para un acero AISI 316L. Las propiedades mecánicas para un acero inoxidable AISI 316L que se reportan en la literatura se muestran en la *tabla 5.2*.

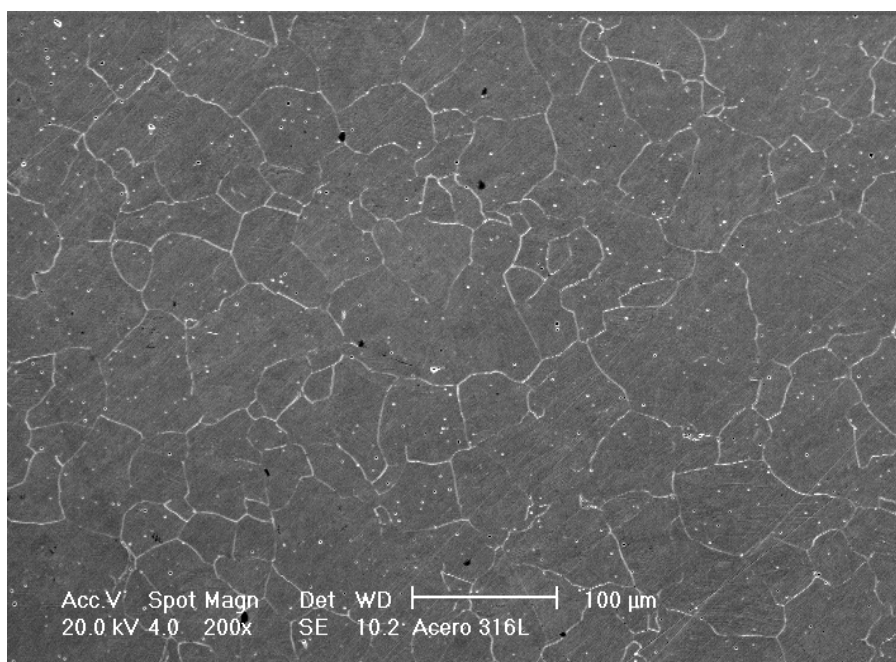
**Tabla 5.1.** Composición química del acero inoxidable 316L

Elemento	AISI-316L	Análisis químico
Hierro (Fe)	62-72 %	63.43 %
Carbono (C)	Máx. 0.03 %	0.04 %
Cromo (Cr)	16-18 %	17.8 %
Manganeso (Mg)	Máx. 2.0 %	3.1 %
Molibdeno (Mo)	2-3 %	2.09 %
Níquel (Ni)	10-14 %	12.9 %
Silicio (Si)	Máx. 0.1 %	0.5 %
Fósforo (P)	Máx 0.045 %	0.04 %

**Tabla 5.2.** Propiedades físicas del acero inoxidable AISI 316L [23].

Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Módulo elástico [GPa]	Esfuerzo a tensión [Mpa]	Esfuerzo de fluencia [Mpa]
8	193	560	290

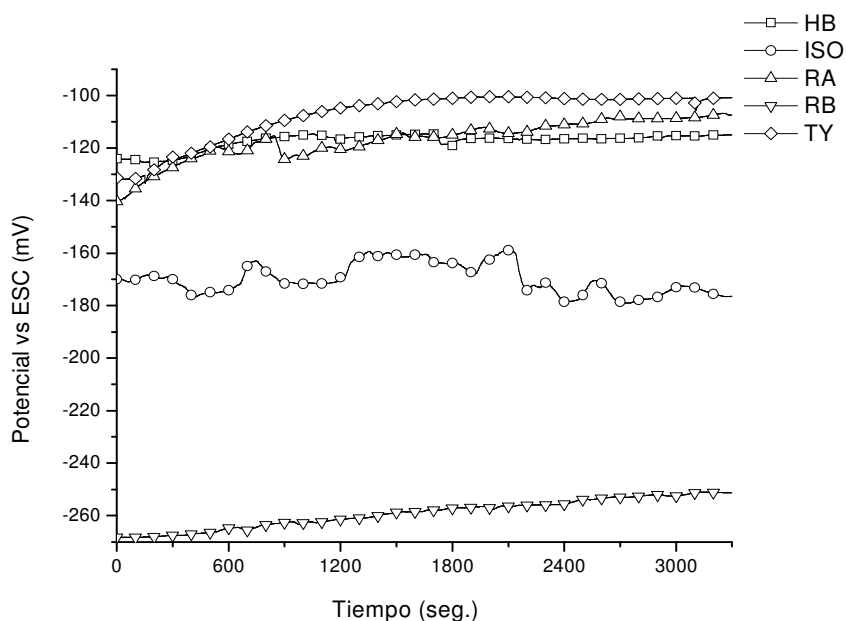
La metalografía de la aleación AI-316L utilizada en este trabajo de investigación se muestra en la *figura 5.1*. Se observa una sola fase (austenita), con un tamaño de grano promedio de 43 [µm]. Dentro de los granos se puede ver una serie de puntos oscuros de forma bien definida que indican porosidad inherente del metal.



**Figura 5.1.** Acero inoxidable 316L MEB 200X

La primera prueba electroquímica que se realizó fue la de potencial a circuito abierto. En esta prueba se monitorea el potencial entre el metal de interés y el electrolito como función del tiempo para observar el comportamiento en el estado estacionario. En la *figura 5.2*, se observa el potencial de corrosión en el estado estacionario ( $E_{est}$ ) de la aleación AI-316L en las cinco soluciones: Hank B (Hb), Isotónica (Iso), Ringer A (Ra), Ringer B (Rb), y Tyrode (Ty).

La solución Rb provoca el potencial de corrosión más bajo (-252 [mV]), seguido por la solución Iso (-175 [mV]), mientras que en las soluciones de Ty, Ra, y Hb, el  $E_{corr}$  se encuentra entre -115 y -102 [mV] aproximadamente.



**Figura 5.2.** OCP para el acero inoxidable 316L en las cinco soluciones a 37[°C].

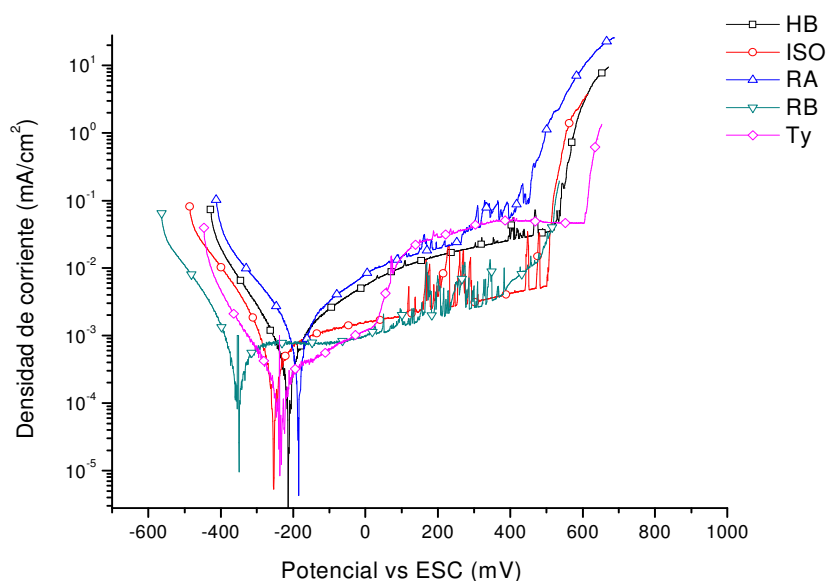
Al finalizar la medición de OCP se realizó la prueba de resistencia a la polarización y se obtuvo la curva de polarización correspondiente a cada sistema en estudio como se muestra en la *figura 5.3*.

Los aceros inoxidables tienen la propiedad de producir una película de óxidos en su superficie al entrar en contacto con ciertos electrolitos. Esta película se forma sin la mediación de agentes externos y se puede formar instantáneamente o después de transcurrido cierto tiempo. Ésta película se caracteriza por actuar como una barrera ante la corrosión. Por ejemplo, en la curva de polarización de una aleación de acero inoxidable en una solución 0.1 N de ácido sulfúrico, la formación de la película pasiva se puede observar como una disminución en la densidad de corriente como se observa en la *figura 5.4(a)* [24]. En este ejemplo se observa la transición entre el estado activo y el pasivo como una disminución en la densidad de corriente que comienza alrededor de -500 [mV]. Cuando la aleación se pasiva espontáneamente, como en el caso de una aleación de titanio sumergida en una solución deaerada Hb a 37[°C] *figura 5.4 (b)* [24], no se observa dicha disminución en la densidad de corriente, sólo se observa una zona en la que la densidad de corriente es “independiente” del potencial aplicado.

## Análisis de resultados

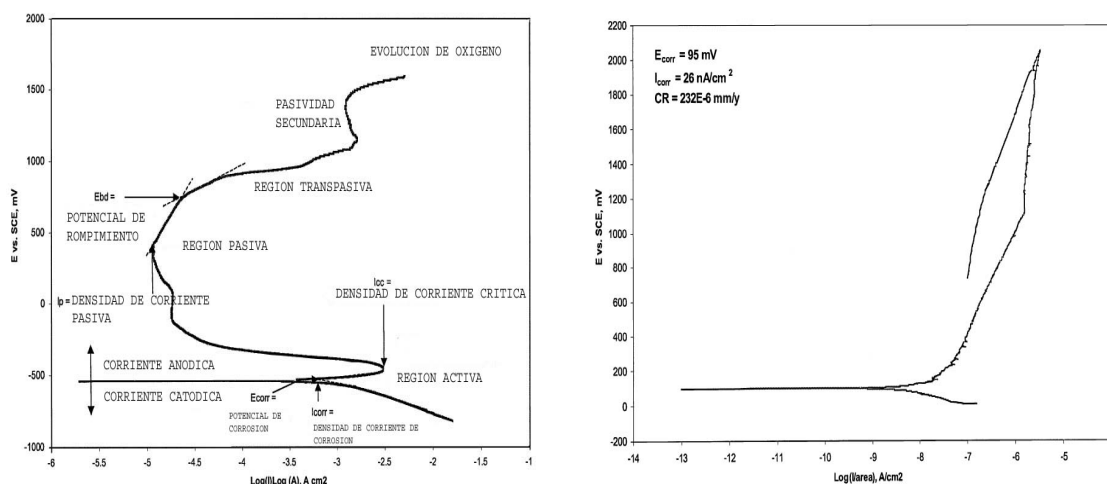
El comportamiento generado en todas las soluciones para la aleación AI-316L es el de un metal que se pasiva espontáneamente al ser sumergido en solución. Este comportamiento es deseable, ya que la  $i_{corr}$  será característica de la zona pasiva.

El comportamiento electroquímico que se espera de un biomaterial metálico que estará en contacto con un ambiente biológico es que su velocidad de corrosión sea la menor posible [8]. Esto es con el fin de minimizar la cantidad de productos de corrosión liberados que podrían causar respuestas biológicas indeseables y conservar en lo posible la integridad física del biomaterial. La densidad de corriente de un metal que se encuentra pasivado llega a ser hasta cuatro órdenes de magnitud menor que en la zona activa [12]. La densidad de corriente en la zona pasiva es usualmente del orden de 0.01 milipulgadas por año [mpa] [12]. Los resultados obtenidos para el AI-316L confirman que ésta aleación esta trabajando bajo dichas condiciones.



**Figura 5.3.** Curvas de polarización para el acero inoxidable 316L en las cinco soluciones a 37[°C].

## Análisis de resultados



**Figura 5.4 (a).** Curva de polarización para una aleación de acero inoxidable en una solución deaerada 0.1 N de ácido sulfúrico a temperatura ambiente. **(b).** Curva de polarización de una aleación de titanio en una solución deaerada Hb a 37[°C] [24].

Para poder juzgar al  $E_{corr}$  que alcanza la aleación AI-316L en los distintos electrolitos, es necesario conocer los fundamentos del potencial reversible estándar  $E_{rev}^{\circ}$ . Bajo estas condiciones se genera un potencial reversible a condiciones estándar ( $E_{rev}^{\circ}$ ) en el cual, la reacción de oxidación del metal tiene la misma velocidad que la reacción de reducción del mismo metal. Entonces, como en la serie electromotriz se observa que mientras más positivo sea el potencial reversible de un metal tendrá menor tendencia a corroerse (metal más noble) en comparación con los otros metales, entonces se puede hacer la inferencia con los diferentes  $E_{corr}$  obtenidos [12]. Para el acero inoxidable, la solución Rb es la que hace que el  $E_{corr}$  disminuya más (-349.07 [mV]), ver *tabla 5.3*. Las otras cuatro soluciones se encuentran aproximadamente en el mismo intervalo (entre -253.73 y -185.12 [mV]).

Con respecto a la densidad de corriente en la zona pasiva, en las soluciones Iso, Rb y Ty, (*tabla 5.3*) se observaron valores entre  $7 \times 10^{-4}$  y  $2 \times 10^{-3}$  [mA/cm<sup>2</sup>]. Para las soluciones de Hb y Ra, la corriente de pasivación aumenta hasta valores de  $2 \times 10^{-2}$  sobrepasando en un orden de magnitud a las tres soluciones anteriores. Por lo tanto estas soluciones provocan una mayor corriente pasiva. La curva para la solución de Ty (*figura 5.3*) pasa de un estado pasivo a un estado transpasivo aproximadamente en 30 [mV], lo que provoca un aumento en la densidad de corriente similar al de las soluciones de Ra y Hb. Lo más deseable es la menor corriente de pasivación, ya que a menor corriente, menor será la cantidad de iones liberados al organismo [8].

## Análisis de resultados

**Tabla 5.3.** Parámetros obtenidos mediante las pruebas de OCP,  $R_p$ , y curvas de polarización para la aleación de acero inoxidable 316L en las cinco soluciones a 37[°C].

Solución	$E_{est}$ [mV]	$E_{corr}$ [mV]	$B_a$ [mV/dec]	$i_{corr}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_{pas}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$R_p$ [Ohm*cm <sup>2</sup> ]	$v_{corr}$ -Tafel [mpa]	$v_{corr}$ - $R_p$ [mpa]
Hank B	-115	-213.99	267.56	0.00124	0.02	15923	0.597	0.659
Isotónica	-175	-253.73	1461.6	0.00078	0.0024	12637	0.375	1.954
Ringer A	-108	-185.12	120.58	0.0014	0.02	24367.46	0.674	0.450
Ringer B	-252	-349.07	-----	0.00079	0.00075	78933	0.380	0.207
Tyrode	-102	-236.69	259.42	0.00028	0.00071	25054	0.134	0.989

Las velocidades de corrosión ( $v_{corr}$ ) obtenidas, son mayores que el valor reportado por Animesh (*tabla 5.4*), el cual es considerado alto [25]. Se puede observar que los valores son mayores pero se encuentran dentro un mismo orden de magnitud, (exceptuando para la solución Iso, en el cual la  $v_{corr}$  fue mayor por un orden de magnitud). Las velocidades obtenidas por Ioana llegan a ser mayores por uno o dos ordenes de magnitud [26]. Esto pudo deberse a la técnica empleada para obtenerlas ( $R_p$ ), ya que ésta técnica sobrevalúa los valores calculados.

Los valores de la velocidad de liberación de productos de corrosión son mayores entre uno y dos órdenes de magnitud al valor de referencia (0.1 [mg/año/cm<sup>2</sup>]) ver *tabla 5.5* [8]. Para  $R_p$  se presentaron los valores más grandes 20.101 y 39.712 [mg/año/cm<sup>2</sup>], en las soluciones Iso y Ty respectivamente; en cambio el valor más bajo se presentó con la técnica de pendientes de Tafel para la misma solución de Ty resultando en un valor de 2.741 [mg/año/cm<sup>2</sup>].

**Tabla 5.4.** Valores de la velocidad de corrosión (mpa) para un acero inoxidable 316L reportados en la literatura para diferentes medios.

Artículo	Referencia	Técnica	Solución	$v_{corr}$ [mpa]
Animesh [26]		Extrapolación de Tafel	Hank B	0.16
Venugopalan [25]		Software	Hank B/pH=0/dearada	0.0764
	ESC		Ringer A/Ph=7	8.7
			Ringer B/Ph=7.4	6.92
			Hank B	7.67
Ioana [27]		$R_p$	Ringer A	7.79
			+10% ácido láctico	
			Ringer B	8.58
			+10% ácido láctico	
Linda [28]	Ag/AgCl	-----	NaCl 9%	0.02237
			Hank B	0.597
			Isotónica	0.375
		Extrapolación de Tafel	Ringer A	0.674
			Ringer B	0.380
			Tyrode	0.134
Chávez	ESC		Hank B	0.659
			Isotónica	1.954
		$R_p$	Ringer A	0.450
			Ringer B	0.207
			Tyrode	0.989

## Análisis de resultados

**Tabla 5.5.** Velocidades de corrosión para el acero inoxidable 316L expresadas en  $[\text{mg}/\text{cm}^2/\text{año}]$ .

Solución	$v_{\text{corr}} [\text{mg}/\text{año}/\text{cm}^2]$	
	$R_p$	Extrapolación de Tafel
Hank B	13.406	12.139
Isotónica	39.712	7.635
Ringer A	9.155	13.705
Ringer B	4.211	7.733
Tyrode	20.101	2.741
<b>Valor Patrón</b>	0.1	

### 5.2. Aleación de titanio Ti-6Al-4V

La composición química de la aleación de titanio se observa en la *tabla 5.6*. Se deduce que la aleación de titanio es de grado 5 (Ti-6Al-4V). Esta es una aleación *alfa-beta*, en la cual el aluminio estabiliza y refuerza la fase *alfa* incrementando la temperatura de transición a *beta*, así como disminuyendo la densidad de la aleación. El vanadio estabiliza la fase *beta* que es más dúctil, y aumenta su cantidad durante trabajo en caliente. La composición química muestra un excedente de vanadio, el cual favorecerá la presencia de la fase *beta* permitiendo mayor facilidad al momento de conformado en caliente. Las propiedades mecánicas reportadas en la literatura para la aleación Ti-6Al-4V se muestran en la *tabla 5.7* [18]. La aleación de titanio se presenta como el mejor candidato en aplicaciones de sustitución de hueso, ya que su módulo elástico está más cercano al del hueso (17.2 [GPa]) en comparación con el acero inoxidable 316L (127 contra 200 [GPa] respectivamente).

**Tabla 5.6.** Composición química de la aleación de titanio

Elemento	Ti-6Al-4V	Análisis químico
Titanio (Ti)	87.58-90 %	89.28 %
Aluminio (Al)	5.50-6.75 %	5.30 %
Vanadio (V)	3.50-4.50 %	4.80 %
Hierro (Fe)	Máx. 0.25 %	0.52 %
Oxígeno (O)	Máx. 0.2 %	-----

**Tabla 5.7.** Propiedades físicas de la aleación Ti-6Al-4V [23].

Densidad $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Módulo elástico [GPa]	Esfuerzo a tensión [Mpa]	Esfuerzo de fluencia [Mpa]
4.43	113.8	950	880

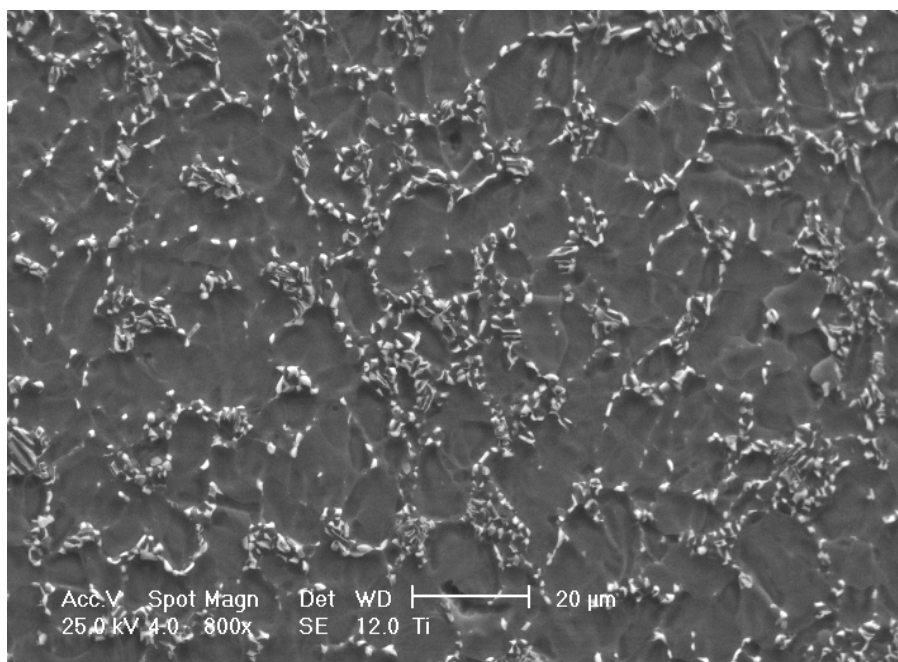


## Análisis de resultados

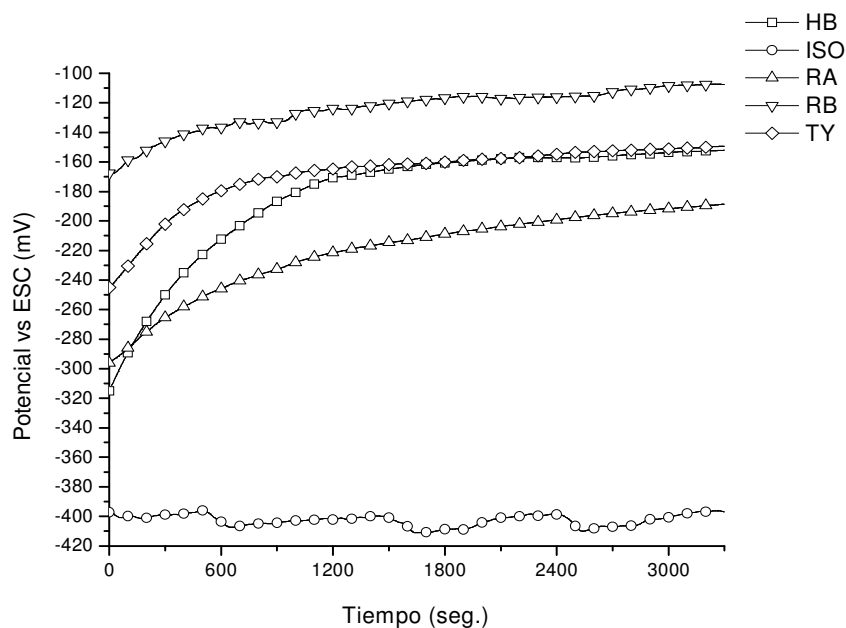
---

La micrografía obtenida para la aleación Ti-6Al-4V se muestra en la *figura 5.5*. Se puede observar una degradación en los límites de grano provocado por el ataque electroquímico realizado para retirar la película pasiva de óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ . Se puede ver un tamaño de grano promedio de  $8.7 \text{ } [\mu\text{m}]$ , el límite de grano queda marcado con una fase blanca (óxido de titanio) la cuál es la responsable de proteger a la aleación ante la corrosión.

La prueba de OCP para la aleación Ti-6Al-4V se muestra en la *figura 6.6*. La solución Iso provoca el  $E_{est}$  mas negativo ( $-400 \text{ } [\text{mV}]$ ), seguida por la solución Ra ( $-190 \text{ } [\text{mV}]$ ), las soluciones de Ty y Hb son aproximadamente iguales a  $-150 \text{ } [\text{mV}]$ , y finalmente, el potencial de corrosión en estado estacionario más grande lo genera la solución Rb ( $-112 \text{ } [\text{mV}]$ ). La solución Iso causa el menor  $E_{est}$  y la solución Rb provoca un comportamiento contrario al que mostró en el acero inoxidable. Por lo tanto, la solución Iso es la solución más agresiva para esta aleación, ya que mientras más negativo sea el potencial, el metal tendrá mayor tendencia a corroerse.

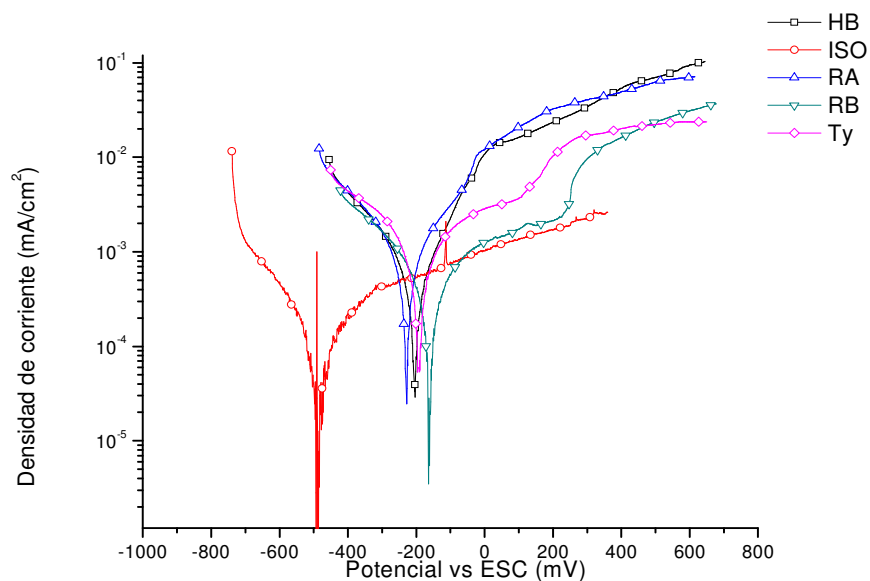


**Figura 5.5.** Aleación de titanio Ti-6Al-4V MEB 800X



**Figura 5.6.** OCP para la aleación Ti-6Al-4V en las cinco soluciones a 37[°C].

A través de las curvas de polarización se observó una pasivación espontánea en las cinco soluciones (*figura 5.7*). Todos los  $E_{corr}$  se encuentran en la zona pasiva. Este comportamiento es deseable, ya que si se llegara a alcanzar el  $E_{corr}$  dentro del sistema biológico, se presentaría una densidad de corriente característica de la zona pasiva. Mientras menor sea la densidad de corriente, menor será la cantidad de iones liberados al cuerpo, y por lo tanto se puede esperar que el desempeño biológico a largo plazo sea más adecuado.



**Figura 5.7.** Curvas de polarización la aleación Ti-6Al-4V en las cinco soluciones á 37 [°C].

La solución Iso provocó el valor de  $E_{corr}$  más bajo (-486.48 [mV]) potencial menos noble, (tabla 5.8), en las otras cuatro soluciones el  $E_{corr}$  es parecido oscilando entre -228.06 y -161.06 [mV].

Con respecto a la densidad de corriente de pasivación, (tabla 5.8) las provocadas por las soluciones Iso y Rb presentaron los valores más bajos (alrededor de  $1 \times 10^{-3}$  [mA/cm<sup>2</sup>]), pero después, Rb sufre una transpasivación y aumenta su densidad de corriente hasta aproximadamente  $2 \times 10^{-2}$  [mA/cm<sup>2</sup>]. Las soluciones de Hb y Ra, presentan los valores de corriente pasiva más altos (del orden de  $3 \times 10^{-2}$  [mA/cm<sup>2</sup>]). Para las solución Ty la densidad de corriente se encuentra en un punto medio  $3 \times 10^{-3}$  [mA/cm<sup>2</sup>], pero después de la transpasivación presenta un valor similar al de la solución Rb.

Para la aleación de titanio, al igual que en la aleación AI-316L, todos los potenciales  $E_{eq}$  fueron mayores que los  $E_{corr}$  (tabla 5.8).

## Análisis de resultados

**Tabla 5.8.** Parámetros obtenidos mediante las pruebas de OCP,  $R_p$ , y curvas de polarización para la aleación Ti-6Al-4V en las cinco soluciones a 37[°C].

Solución	$E_{est}$ [mV]	$E_{corr}$ [mV]	$B_a$ [mV/dec]	$i_{corr}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_{pas}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$R_p$ [Ohm*cm <sup>2</sup> ]	$v_{corr-Tafel}$ [mpa]	$v_{corr-R_p}$ [mpa]
Hank B	-154	-203.36	152.85	0.00066	0.04	50285	0.227	0.287
Isotónica	-400	-486.48	362.92	0.00014	0.001	195410	0.0482	0.0728
Ringer A	-190	-228.06	177.45	0.0012	0.03	32994.48	0.413	0.482
Ringer B	-112	-161.06	1675	0.0005	0.0012	101760	0.172	0.518
Tyrode	-150	-191.73	991.29	0.00125	0.003	124090	0.43	0.254

El valor de  $v_{corr}$  reportado por Animesh [25] de 0.0012 [mpa] (tabla 6.9), es de una aleación de titanio Ti-13Ni-13Zr. Este es considerado un valor bajo y por lo tanto una velocidad deseable. Pero se puede ver que los valores obtenidos en este trabajo de investigación se encuentran entre el rango de  $1 \times 10^0$  y  $1 \times 10^{-2}$  [mpa], valores mayores al de la aleación Ti-13Ni-13Zr ( $1.2 \times 10^{-3}$  [mpa]). Comparados con un valor más realista (0.055 [mpa]), los valores son más cercanos pero aún así son mayores por un orden de magnitud [25].

**Tabla 5.9.** Valores de la velocidad de corrosión (mpa) para una aleación Ti-6Al-4V reportados en la literatura para diferentes medios.

Artículo	Referencia	Técnica	Solución	$v_{corr}$ [mpa]
Animesh [26]		Extrapolación de Tafel	Hank B	0.055
Ioana [27]	ESC	$R_p$	Ringer A/Ph=7	0.448
			Ringer B/Ph=7.4	0.00377
			Hank B	0.00374
			Ácido láctico 10 %	5.787
Chávez	ESC	Extrapolación de Tafel	Hank B	0.227
			Isotónica	0.0482
			Ringer A	0.413
			Ringer B	0.172
		Tyrode	0.430	
		$R_p$	Hank B	0.287
			Isotónica	0.0728
			Ringer A	0.482
Ringer B	0.518			
Tyrode	0.254			
Animesh [26]		Extrapolación de Tafel	Hank B	0.0012

La velocidad de liberación de productos de corrosión también fue mayor que el valor patrón (tabla 5.10). Los valores más cercanos se presentaron en la solución isotónica mediante  $R_p$  y pendientes de Tafel (0.817 y 0.541 [mg/año/cm<sup>2</sup>] respectivamente). El valor más alto fue de 5.821 [mg/año/cm<sup>2</sup>] para la solución de Rb mediante  $R_p$ .

## Análisis de resultados

**Tabla 5.10.** Velocidades de corrosión para la aleación Ti-6Al-4V expresadas en  $[\text{mg}/\text{cm}^2/\text{año}]$ .

Solución	$v_{\text{corr}} [\text{mg}/\text{año}/\text{cm}^2]$	
	$R_p$	Extrapolación de Tafel
Hank B	3.223	2.554
Isotónica	0.817	0.541
Ringer A	5.416	4.644
Ringer B	5.821	1.935
Tyrode	2.854	4.837
<b>Valor Patrón</b>	0.1	

Los rangos de pasivación mostrados en la *tabla 5.11* muestran que la aleación Ti-6Al-4V presenta mayores rangos de pasivación que la aleación AI-316L. Mientras mayor sea el intervalo de pasivación, entonces se tendrá mayor margen de protección ante el posible cambio en las condiciones del medio. Se corroboró que la aleación de titanio presenta mejores propiedades electroquímicas que el acero inoxidable; sus propiedades electroquímicas y su módulo elástico más cercano a aquel del hueso hacen a ésta aleación el mejor candidato para prótesis ortopédicas.

**Tabla 5.11.** Rango de pasivación (mV) para el acero inoxidable 316L y la aleación Ti-6Al-4V.

Artículo	Solución	AI 316L	Ti-6Al-4V
Chávez	Hank B	743.00	Min. 903.36
	Isotónica	743.73	Min. 986.48
	Ringer A	425.12	Min. 928.06
	Ringer B	349.07	361.06
	Tyrode	266.69	291.73
Animesh	Hank B	319.00	1553

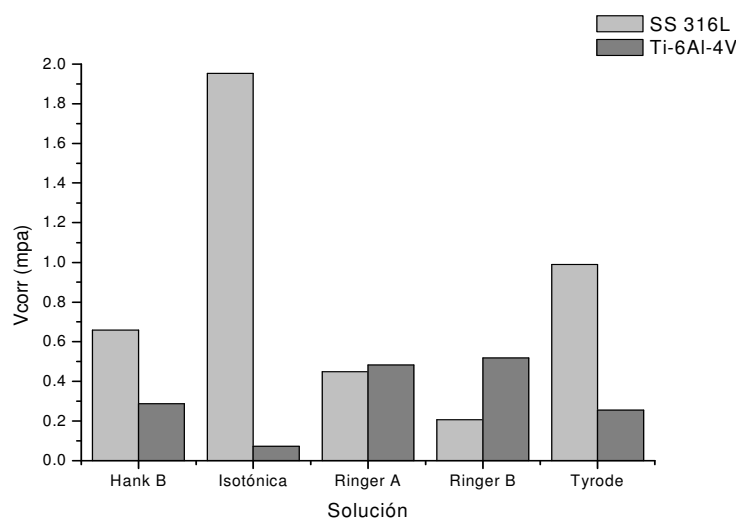
### 5.3. Comparación entre las dos aleaciones

Comparando las dos aleaciones se encontró que la velocidad de corrosión de la aleación AI-316L mediante  $R_p$  fue mayor a la de la aleación Ti-6Al-4V para las soluciones de Hb, Iso, y Ty, (*tabla 5.12*) resultado que concuerda con las propiedades esperadas para ésta aleación [1]. Para las soluciones restantes (Ra y Rb) los valores del titanio fueron mayores, pero dentro de la misma magnitud (*figura 5.8*).

## Análisis de resultados

**Tabla 6.12.** Velocidad de corrosión (mpa) mediante  $R_p$  para las aleaciones SS 316L y Ti-6Al-4V en las cinco soluciones a 37°C.

Solución	AI 316L	Ti-6Al-4V
Hank B	0.659	0.287
Isotónica	1.954	0.072
Ringer A	0.450	0.482
Ringer B	0.207	0.518
Tyrode	0.989	0.254



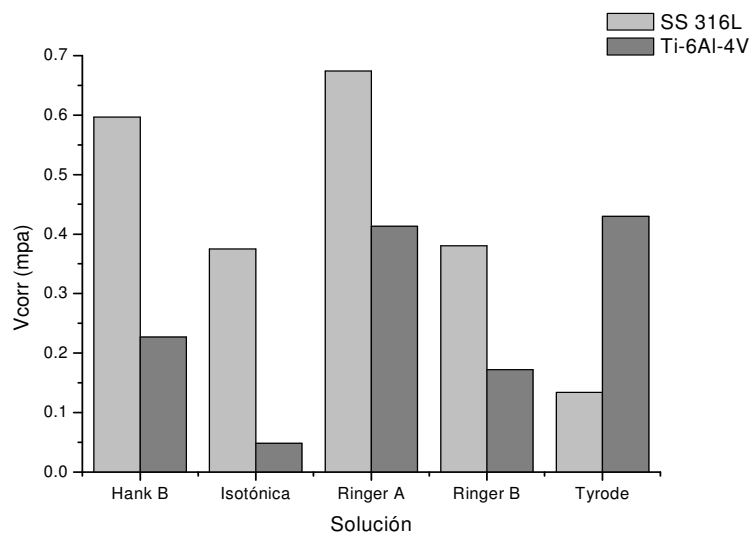
**Figura 5.8.** Velocidades de corrosión (mpa) mediante  $R_p$  para la aleación de acero inoxidable 316L y la aleación Ti-6Al-4V, en las cinco soluciones a 37[°C].

Mediante pendientes de Tafel, las velocidades del acero inoxidable fueron superiores a las de la aleación de titanio, (ver *tabla 5.13* y *figura 5.9*), exceptuando aquella para la solución Ty para la cuál la velocidad de la aleación de titanio fue más de dos veces mayor (*figura 5.9*). Estos refuerzan los resultados obtenidos en  $R_p$  confirmando las mejores propiedades electroquímicas de la aleación de titanio y su calidad como mejor biomaterial.

**Tabla 5.13.** Velocidad de corrosión (mpa) mediante pendientes de Tafel para las aleaciones, SS 316L y Ti-6Al-4V en las soluciones Hank B, isotónica, Ringer A, Ringer B y Tyrode a 37°C.

Solución	AI 316L	Ti-6Al-4V
Hank B	0.597	0.227
Isotónica	0.375	0.048
Ringer A	0.674	0.413
Ringer B	0.380	0.172
Tyrode	0.134	0.430

## Análisis de resultados



**Figura 5.9.** Velocidades de corrosión (mpa) mediante pendientes de Tafel para la aleación de acero inoxidable 316L y la aleación Ti-6Al-4V, en las cinco soluciones a 37[°C].

Por último, se empleó la ley de Faraday para calcular la cantidad de vanadio liberada al cuerpo humano por la aleación Ti-6Al-4V en el plazo de un año. *Fig. 5.10*. Para realizar este cálculo se empleó la velocidad de corrosión correspondiente y se multiplicó por la proporción de vanadio presente en la aleación. La cantidad normal de vanadio en el cuerpo humano es de 18 (mg).

Solución	Cantidad de vanadio (g/cm <sup>2</sup> -año)
Hank B	2.58
Isotónica	0.54
Ringer A	4.69
Ringer B	1.95
Tyrode	4.88
Cantidad normal de vanadio presente en el cuerpo humano [g]	0.018

**Figura 5.10.** Cantidad de vanadio liberada al cuerpo en un año.

# 6. Conclusiones

Para el acero inoxidable la solución que provocó una mayor velocidad de corrosión fue la de Ringer A, la cual fue aproximadamente cuatro veces mayor a la esperada. Para la aleación de titanio fueron las soluciones de Ringer A y Tyrode, con las cuales se presentaron velocidades de corrosión hasta ocho veces mayores. Comparando las dos aleaciones, las soluciones de Hank B, isotónica, Ringer A y Ringer B provocaron valores mas grandes de velocidad de corrosión comparadas con las del titanio (entre 1.6 y 7.8 veces mayores). En cambio, en la solución de Tyrode, la velocidad de corrosión para la aleación de titanio fue tres veces mayo a aquella del acero inoxidable.

Las dos aleaciones presentaron una pasivación espontánea al estar expuestas a los cinco electrolitos y el potencial que alcanzan en el estado estacionario se encontró dentro de esta zona. Esto indica que la liberación de productos de corrosión y la probabilidad de respuestas adversas serán mínimas. Las velocidades de corrosión obtenidas fueron mayores a los valores reportados en artículos similares, sin embargo se debe tomar en cuenta que los metales utilizados en este trabajo fueron obtenidos de prótesis que trabajaron dentro del cuerpo humano. Las condiciones ambientales y las cargas aplicadas debieron afectar la microestructura del metal de tal forma que lo hicieron más susceptible a la corrosión. Por lo que habría que tomar en cuenta este punto al realizar nuevos estudios.

Se comprobó que la aleación Ti-6Al-4V tiene mejores propiedades electroquímicas que la aleación de acero inoxidable: menor densidad de corriente en la zona pasiva y menor velocidad de corrosión. La resistencia a la corrosión de la aleación de titanio, aunada a que su módulo elástico es más cercano al del hueso corroboran que es la mejor aleación para prótesis ortopédicas de cadera en la actualidad. La aleación de titanio demostró tener la combinación de propiedades electroquímicas y mecánicas más adecuadas para desempeñarse en el medio corporal, sin embargo cabe recordar que las aleaciones de titanio son las más caras del mercado. Es por ello que la utilización de los aceros inoxidables es hoy en día la práctica más común al momento de la implantación de prótesis aunque presenten propiedades electroquímicas inferiores a las aleaciones *Co-Cr* y de titanio. Este podría ser un buen punto de partida para nuevas



## Conclusiones

---

investigaciones: mejorar las propiedades electroquímicas y mecánicas de las aleaciones más accesibles usadas como prótesis ortopédicas.

Las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal, curvas de polarización y potencial a circuito abierto (OCP) son técnicas que permiten caracterizar las propiedades electroquímicas de los metales. Para el caso de metales implantables, el conocimiento de la velocidad de corrosión y las condiciones a las que está sometido el metal, son de vital importancia en la predicción de las interacciones metal-medio biológico. Como se pudo observar para el ejemplo del vanadio liberado en un año (valor promedio de 2.93 [g/cm<sup>2</sup>/año], el desempeño biológico de estas aleaciones se puede predecir conociendo sus propiedades ante la corrosión y la cantidad normal de esos metales en el cuerpo humano (18 [mg] para el caso del vanadio).

# Glosario

- **Abducción:** Movimiento de separación de la línea media. La línea media es la línea vertical central que divide en dos el cuerpo humano (parte izquierda y derecha).
- **Aducción:** Movimiento de acercamiento a la línea media.
- **Agudo:** Dícese de una enfermedad o de síntomas de aparición brusca o que duran un periodo de tiempo relativamente corto. Opuesto a crónico.
- **Aminoácido:** Es una biomolécula orgánica formada por un carbono unido a un grupo carboxil, un grupo amino, un hidrógeno y una cadena R de composición variable según la cuál se conocen 20 tipos de aminoácidos diferentes.
- **Anemia:** Estado patológico en la que la concentración de hemoglobina en la sangre es inferior a lo normal según la edad y sexo del paciente.
- **Ángulo sólido:** Es el ángulo en un espacio tridimensional que un objeto subtende en un punto, y que mide su tamaño aparente.
- **Anticuerpo:** Proteína de tres lóbulos que contiene dos cadenas largas y dos cortas de proteína que se encuentra en la sangre y otros fluidos corporales y posee una influencia destructiva sobre el antígeno que estimuló su formación, lo que produce inmunidad.
- **Antígeno:** Material capaz de desencadenar en un individuo la producción de anticuerpos específicos o la producción de una población específica de linfocitos (tipo de leucocito) que reaccionan con dicho material.
- **Articulación sinovial:** Articulación formada por una cápsula de tejido conjuntivo.
- **Artritis:** Inflamación de las articulaciones.
- **Artroplastia:** Reparación quirúrgica de la función articular con la que se reestablece la superficie articular dañada o se inserta una articulación artificial.
- **Atrofia:** Degeneración progresiva y pérdida de función de cualquier parte del cuerpo.
- **Biocompatibilidad:** Es la propiedad de los biomateriales de trabajar en medios biológicos sin que existan efectos indeseables en ellos debido a su relación.
- **Biomaterial:** Es un material artificial que cumple con las características para desempeñarse en un medio biológico.
- **Carcinogénesis:** Origen, desarrollo o producción de cáncer.

## Glosario

---

- **Catabolismo:** Descomposición de compuestos químicos complejos en otros más elementales por parte del organismo. Se trata de un proceso metabólico que produce energía.
- **Cavidad acetabular:** Cavidad en forma de copa localizada en la superficie lateral del hueso pélvico en la que se articula el hueso del fémur.
- **Cavidad peritoneal:** Cavidad abdominal y pélvica que encierra las víceras.
- **Células gigantes:** Células gigantes multinucleadas que se observan en la tuberculosis y otros granulomas.
- **Células T:** Linfocitos que derivan del timo. Desempeñan un papel esencial en el sistema inmunitario de las células respondiendo a antígenos y produciendo reacciones en otras células, como en los macrófagos.
- **Circunducción:** Movimiento circular de una parte, como de un miembro o un ojo.
- **Cirrosis:** Enfermedad crónica del hígado caracterizada por anomalías estructurales en sus células. Estas anomalías interfieren con la función y circulación hepáticas, causando finalmente la muerte.
- **Citocinas:** Una de varias proteínas semejantes a hormonas que actúan como mensajeros químicos intercelulares, regulando muchas de las funciones de las células, especialmente la respuesta inmunitaria. La producen varios tipos de células (linfocitos, monocitos, fibroblastos, macrófagos, etc.).
- **Citotóxico:** Que tiene una acción tóxica específica sobre las células.
- **Cofactor:** Sustancia esencial para que se lleve a cabo la acción de una enzima.
- **Colágeno:** Proteína de sostén que forma parte del tejido conjuntivo, el hueso, el cartílago y la piel.
- **Compuesto organometálico:** Compuesto químico que está formado por enlaces entre átomos de carbono y de metales.
- **Corrosión:** Es un proceso termodinámico por medio del cual algunos metales regresan a su estado de mínima energía bajo la presencia de ciertas condiciones del medio.
- **Electrón Auger:** Cuando la emisión de un electrón en un átomo causa que otro electrón tenga la energía suficiente para escapar del átomo, a este segundo electrón se le llama electrón Auger.

## Glosario

---

- **Embolia:** Obstrucción brusca de un vaso sanguíneo por un coágulo o material extraño (émbolo) formado o introducido en otro lugar del sistema circulatorio y transportado hasta ese punto por el torrente sanguíneo.
- **Endotelio:** Fina capa de células que reviste las cavidades serosas y los vasos sanguíneos y linfáticos.
- **Enlace peptídico:** El enlace peptídico tiene lugar mediante la pérdida de una molécula de agua entre el grupo amino de un aminoácido y el carboxilo de otro formando un enlace covalente.
- **Enzima:** Proteína secretada por el cuerpo que actúa como catalizador estimulando o acelerando un cambio químico en otras sustancias y permanece inalterada durante el proceso.
- **Epitelio:** Capa celular avascular que cubre las superficies internas y externas del cuerpo.
- **Eritema:** Enrojecimiento de la piel.
- **Eritroblasto:** Glóbulo rojo joven en su estado inmaduro, nucleado.
- **Eritrocitos:** Glóbulo rojo maduro que transporta oxígeno al tejido mediante la hemoglobina que contiene.
- **Estafilococo:** Género de bacterias eubacteriales cocáceas. Los estafilococos son cocos en general más pequeños que los cocos de otros géneros que se disponen en racimos.
- **Fagocitos:** Glóbulo blanco sanguíneo (neutrófilo o macrófago) que ingiere bacterias, partículas extrañas y desechos celulares.
- **Ferritina:** Proteína rica en hierro (hasta un 23%) formada por la unión del hierro férrico con la apoferritina. Se produce principalmente en el hígado, el bazo y la mucosa intestinal.
- **Hemocromatosis:** Trastorno del metabolismo del hierro que provoca una acumulación excesiva de hierro en los tejidos de algunos órganos, especialmente de la piel, del hígado, y del páncreas, causando fibrosis e insuficiencia funcional de los órganos que se encuentren afectados gravemente.
- **Hemosiderina:** Pigmento granular, portador de hierro, formado durante la descomposición de la hemoglobina. Se deposita en varios tejidos cuando ha existido en ellos ruptura de glóbulos rojos.
- **Hidrofílico:** Que tiene afinidad por el agua.
- **Hidrofóbico:** Que tiende a repeler el agua.

## Glosario

---

- **Histidina:** Aminoácido básico presente en la mayoría de las proteínas.
- **Homeostasis:** Estado de equilibrio fisiológico en organismos vivos (temperatura, tensión arterial, composición química, etc.) en condiciones de variabilidad ambiental.
- **Hueso cortical:** También llamado hueso compacto, es uno de los dos tipos principales de tejido óseo. El hueso cortical es denso y forma la superficie de los huesos, contribuyendo con el 80% del peso del esqueleto. Es extremadamente duro, y entre sus funciones se encuentran la de sostener al cuerpo, proteger los órganos, proveer palancas para el movimiento, y como reserva de minerales.
- **Hueso coxal:** Hueso formado de tres a cinco vértebras rudimentarias triangulares con sólo la primera no fusionada.
- **Implante:** Tejido u órgano destinado a ser fijado, insertado o injertado en otro tejido u órgano.
- **In vivo:** Que se encuentra dentro de un ser vivo.
- **In vitro:** Relativo a un ambiente externo al cuerpo, normalmente un tubo de ensayo u otro entorno artificial similar.
- **Inhibidor:** Agente o nervio que reprime una actividad fisiológica.
- **Intramedular:** Que está situado dentro de la médula ósea, la médula espinal o del bulbo raquídeo.
- **Intraperitoneal:** Que está situado dentro de la cavidad peritoneal.
- **Irritación:** Acción de desencadenar una reacción (normal o exagerada) en los tejidos.
- **Líquido linfático:** Líquido transparente y ligeramente amarillo que contiene una parte líquida, un número variable de glóbulos blancos, linfocitos y algunos glóbulos rojos. Los capilares linfáticos lo absorben de los tejidos y lo transportan hasta que vuelve al flujo sanguíneo a través de los vasos linfáticos, después de fluir por los ganglios linfáticos.
- **Lisosomas:** Partícula citoplásmica de una célula que contiene jugo gástrico capaz de romper la mayoría de los constituyentes de una materia orgánica. Los lisosomas están presentes en todas las células animales y son particularmente grandes y abundantes en los leucocitos.
- **Local:** Que está confinado a un área del cuerpo.
- **Macrófago:** Célula mononuclear de gran tamaño que ingiere células degeneradas y tejido sanguíneo. Se encuentra en gran número en todo el cuerpo, con una mayor acumulación en el bazo, donde retira de la circulación eritrocitos lesionados o envejecidos. En el

## Glosario

---

cerebro y en la médula espinal se denomina microglía, mientras que en la sangre se denomina monocito.

- **Medio fisiológico:** Es el medio en el que están presentes los procesos normales de un organismo vivo.
- **Metabolismo:** Término general que se aplica a los procesos químicos que tienen lugar en los tejidos vivos y que son necesarios para el mantenimiento del organismo vivo.
- **Monocito:** Leucocito mononuclear de gran tamaño, generalmente de 15 a 25 [µm] de diámetro. Es la mayor célula que se encuentra en la sangre normal. Cuando sale del torrente sanguíneo se convierte en un macrófago (fagocito).
- **Mucopolisacáridos:** Componente polisacárido unido a un componente polipeptídico mediante enlaces químicos débiles. Es un complejo macromolecular ubicuo que forma el componente amorfo del material intercelular del cuerpo.
- **Mutación:** Cambio estructural permanente y heredable de un gen.
- **Neoplasia:** Proceso anormal que provoca la formación y el crecimiento de un tumor (neoplasma).
- **Neutrófilos:** Leucocito neutrófilo.
- **Ortopedia:** Rama de la medicina de orientación quirúrgica que se ocupa de la preservación y restauración de las funciones del sistema esquelético y estructuras asociadas.
- **Osteoclastos:** Célula multinucleada grande que se forma en la célula ósea y absorbe tejido óseo.
- **Osteointegración:** Crecimiento de hueso sano en una superficie porosa.
- **Pirógenos:** Citocinas que provocan un aumento en la temperatura local.
- **Plaqueta:** Estructura protoplásmica incolora en forma de disco que carece de núcleo procedente de un megacariocito y está presente en abundancia en la sangre de todos los mamíferos. Desempeña un papel importante en la coagulación de la sangre.
- **Plasma:** Líquido claro de la sangre en el que están suspendidas todas las células. Se debe distinguir del suero.
- **Polisacárido:** Biomoléculas formadas por la unión de muchos monosacáridos.
- **Potenciación:** Incremento en la intensidad de una actividad, como en la fuerza producida por la contracción de un músculo. Este término se usa con frecuencia de forma inapropiada en relación a la interacción de fármacos como sinónimo de sinergia.

## Glosario

---

- **Presión osmótica:** Presión o fuerza que ejercen sustancias internas sobre una membrana semipermeable que separa una solución del solvente puro.
- **Proteínas:** Macromoléculas formadas por cadenas de aminoácidos.
- **Prótesis:** Material para sustituir o reparar alguna parte deficiente o ausente del cuerpo humano.
- **Rotación:** Movimiento alrededor de un eje interno.
- **Sistema linfático:** Sistema formado por los vasos y ganglios linfáticos, amígdalas, bazo, timo, y tejido linfático o adenoideo.
- **Sistémico:** Relativo a todo el cuerpo o que le afecta.
- **Stress shielding:** Es un fenómeno causado por la diferencia de módulo elástico entre el hueso y una prótesis ortopédica implantada. Los metales utilizados tienen mayor módulo elástico, por lo que una parte de las cargas es absorbida por el metal en lugar de pasar al hueso. Debido a esta disminución en los requerimientos del hueso, este se va adaptando cambiando indeseablemente sus propiedades.
- **Tacticidad:** Regularidad de la estructura macromolecular de un polímero.
- **Técnica ortopédica:** Es un método o procedimiento empleado para reparar articulaciones y huesos.
- **Tejido:** Masa de células similares y sustancias que las rodean.
- **Transcortical:** Que atraviesa la corteza del hueso.
- **Transferrina:** Betaglobulina que capta hierro. Facilita el transporte de hierro a la médula ósea y zonas de almacenamiento de los tejidos.
- **Trombo:** Coágulo sanguíneo, por lo general el que se encuentra localizado en el lugar donde se forma, en un vaso sanguíneo o en una cavidad cardíaca.

## Bibliografía

[1] Marc Long, H. J. Rack, *Titanium alloys in total joint replacement-a materials science perspective*, Biomaterials 19,1998.

[2] Paul Ducheyne, Garth W. Hastings, *Metal and Ceramic Biomaterials*, Volume II, Strength and Surface, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.

[3] Paul Ducheyne, Garth W. Hastings, *Metal and Ceramic Biomaterials*, Volume I, Structure. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1984.

[4] Christian Rojas R., y María E. Lago, *Efectos de las proteínas del músculo esquelético en la corrosión de aceros inoxidable*, Ingeniería Química, Acta Científica Venezolana, 2002.

[5] Buddy D. Ratner, Allan S. Hoffman, Frederick J. Schoen, Jack E. Lemons, *Biomaterials Science, an introduction to materials in medicine*, 2<sup>nd</sup> edn, Academic Press, San Diego, California, EUA, 1996.

[6] Kalpana S. Katti, *Biomaterials in total joint replacement*, Coloids and Surfaces B: Biointerfaces 39, 2004.

[7] María Cristina Piña Barba, *Biocompatibilidad de materiales*, Revista Mexicana de Física 45, Suplemento 1.

[8] Jonathan Black, *Biological Performance of Materials, fundamentals of biocompatibility*, Fourth Edition, CRC Press, Boca Raton Florida, 2006.

[9] Raymond Chang, *Química*, Séptima Edición, Editorial Mc Graw Hill, México D.F., 2002.

[10] Mars G. Fontana, *Corrosion Engineering*, Third Edition, Mc. Graw-Hill, USA, 1986.



## Bibliografía

---

- [11] Einar Mattsson, *Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers*, Ed. Ellis Horwood Limited, England, 1989.
- [12] Robert G. Kelly, John R. Scully, David W. Shoesmith, Rudolph G. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosión Science and Engineering*, Editorial Marcel Dekker, Nueva York, E.U.A., 2003.
- [13] Verink E. D. Jr., *Simplified Procedure for Constructing Pourbaix Diagrams*, Department of Material Science and Engineering, University of Florida, Gainesville.
- [14] Jones, Denny A., *Principles and Prevention of Corrosion*, 2<sup>a</sup> Edición, Ed. Prentice Hall, 1996.
- [15] Zetina Ulloa Sebastián, *Estudio de la corrosión influenciada por microorganismos en un acero de bajo carbono, mediante la técnica de ruido electroquímico*, Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, 2007.
- [16] David F. Williams, *Biocompatibility of Orthopedic Implants, Volume I*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1982.
- [17] Joyce Y. Wong, Joseph D. Bronzino, *Biomaterials*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
- [18] ASTM, *Book of Standards*, American Society for Testing and Materials, Normas: F67-89, F75-87, F90-87, F136-84, F139-86, F562-84, 1992.
- [19] David F. Williams, *Fundamental Aspects of Biocompatibility, Volume I*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1981.
- [20] *Diccionario Terminológico de Ciencias Médicas*, Décima Edición, Salvat Editores, Barcelona, 1968.

## Bibliografía

---

[21] Oron U. y Alter A., *Corrosion in metal implants embeded in various locations of the body in rats*, Clin. Orthop. Rel. Res., 1984.

[22] Brauer R. W., *Mechanisms of bile secretion*, JAMA, 1959.

[23] <http://www.matweb.com>

[24] Venugopalan R., Gaydon J., *A review of corrosion behavior of surgical implant alloys*, Princeton Applied Research, Technical Review Note.

[25] Animesh Choubey, Bikramjit Basu, R. Balasubramaniam, *Electrochemical behavior of Ti-based alloys in simulated human body fluid environment*, Trends Biomater, Artif. Organs, Vol 18 (2), Enero 2005.

[26] Ioana Demetrescu, Belarisa Popescu, *Aspects of metallic biomaterials degradation in various simulated biological fluids*, European Cells and Materials, Vol. 5, Suppl. 1, 2003.

[27] Linda Gill, Sonia Brühl, Lorenza Jiménez, Ovidio León, Rafael Guevara, Mariana H. Stania, *Corrosion Performance of the plasma nitrited 316L stainless steel*, Surface and Coating Technology, 2006.

[28] Ida G. Dox, D. John Melloni, Gilbert M. Eisner y June L. Melloni, *Diccionario Médico de bolsillo Harper Collins*, Editorial Marabán, España, 2005.