



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Caracterización de aleaciones biocompatibles
Ni-Cr-Mo recubiertas con SiN en condiciones
de corrosión simulada en el cuerpo humano**

TESIS

Que para obtener el título de

Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Raúl Alfonso Rivera Reyes

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Jesús Rafael González Parra



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2026



**PROTESTA UNIVERSITARIA DE INTEGRIDAD Y
HONESTIDAD ACADÉMICA Y PROFESIONAL
(Titulación con trabajo escrito)**



De conformidad con lo dispuesto en los artículos 87, fracción V, del Estatuto General, 68, primer párrafo, del Reglamento General de Estudios Universitarios y 26, fracción I, y 35 del Reglamento General de Exámenes, me comprometo en todo tiempo a honrar a la institución y a cumplir con los principios establecidos en el Código de Ética de la Universidad Nacional Autónoma de México, especialmente con los de integridad y honestidad académica.

De acuerdo con lo anterior, manifiesto que el trabajo escrito titulado CARACTERIZACION DE ALEACIONES BIOCOMPATIBLES NI-CR-MO RECUBIERTAS CON SIN EN CONDICIONES DE CORROSION SIMULADA EN EL CUERPO HUMANO que presenté para obtener el título de INGENIERO MECÁNICO es original, de mi autoría y lo realicé con el rigor metodológico exigido por mi Entidad Académica, citando las fuentes de ideas, textos, imágenes, gráficos u otro tipo de obras empleadas para su desarrollo.

En consecuencia, acepto que la falta de cumplimiento de las disposiciones reglamentarias y normativas de la Universidad, en particular las ya referidas en el Código de Ética, llevará a la nulidad de los actos de carácter académico administrativo del proceso de titulación.

RAUL ALFONSO RIVERA REYES
Número de cuenta: 318017222

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al proyecto PAPIIT IT100426 *“Desarrollo de tecnologías de modificación superficial para aplicaciones industriales, aeroespaciales y biomédicas”* por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo. Al Dr. Arturo Rodríguez, por su valioso apoyo y los conocimientos brindados para la obtención de resultados óptimos; asimismo, al técnico José Ángel Flores Orozco, por su ayuda durante el proceso de depósito del recubrimiento.

Este trabajo no habría sido posible sin la guía y orientación de mi tutor, el Dr. Jesús Rafael González Parra. Agradezco su paciencia, la atención brindada a lo largo del proyecto y la confianza al permitirme hacer uso de las instalaciones del laboratorio.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme brindado una formación integral tanto en mi etapa de bachillerato como en la licenciatura, abriéndome las puertas al conocimiento y permitiéndome coincidir con personas que hoy en día son pilares fundamentales en mi vida.

DEDICATORIA

De manera especial, agradezco a mi familia por el respaldo que me brindaron para poder cursar esta carrera. A mis hermanas, Laura y Olivia, por su apoyo constante y por guiarme para convertirme en la persona que soy el día de hoy; muchas gracias.

A mi madre Eva que gracias a su guía estricta me ha permitido llegar hasta donde estoy el día de hoy, siendo un adulto funcional que esta listo para enfrentarse al mundo y sus adversidades. Los sacrificios que tuvo que hacer para poder brindar la estabilidad necesaria para poder cursar esta carrera se la agradezco de todo corazón.

A mis amigos Cristhian, Emiliano, Gerardo, Rosendo y Luis. Formamos un gran equipo que hizo este camino mucho más llevadero, ligero y divertido; sin duda, atesoro cada clase compartida y cada aventura vivida juntos. Llegar a esta meta no tendría el mismo significado sin ustedes.

A mi amiga Ana Lara, con quien compartí y recorrí la mayor parte de la carrera. Vivimos una cantidad tan diversa de experiencias y emociones que simplemente no es posible enlistarlas aquí; te agradezco infinitamente por tu apoyo en cada etapa y por impulsarme siempre a intentar cosas nuevas.

A mis amigos del CCH: David, Carlos, Emmanuel, Enrique, Martín, Alonso y Montse. A pesar de haber tomado rumbos y caminos profesionales tan distintos, valoro enormemente que sigamos creando nuevos momentos juntos. Gracias por permitirme integrarme a su dinámica, por ser ese motor de apoyo cuando más lo necesitaba y por demostrarme que, aunque nuestra comunicación sea mayormente en línea, la distancia no debilita la verdadera amistad.

Finalmente, expreso mi gratitud de manera general a todas aquellas personas e instituciones que, de forma directa o indirecta, participaron y sumaron esfuerzos para hacer posible la culminación de esta tesis.

Resumen

Las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno (Ni-Cr-Mo) son utilizadas en la fabricación de prótesis dentales debido a su equilibrio entre costo y propiedades mecánicas. Sin embargo, su susceptibilidad a la corrosión localizada en el entorno oral representa un riesgo para la salud humana debido a la liberación de iones metálicos. El presente trabajo evalúa la efectividad de un recubrimiento cerámico de nitruro de silicio (SiN) como barrera protectora frente a la degradación electroquímica de una aleación Ni-Cr-Mo.

La metodología experimental consistió en la caracterización microestructural del sustrato mediante microscopía óptica y electrónica (SEM/EDS), revelando una morfología dendrítica con segregación de fases eutécticas ricas en berilio y molibdeno en las regiones interdendríticas, las cuales actúan como sitios activos para la formación de microceldas galvánicas. El recubrimiento de SiN se depositó mediante la técnica de pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (RF Sputtering) con una potencia de 60 W y una temperatura de sustrato de 300 °C durante 60 minutos, obteniéndose una película densa con morfología nodular.

La evaluación electroquímica se realizó mediante curvas de polarización potenciodinámica en NaCl al 3.5% y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en fluido corporal simulado (SBF) a 37 °C durante 432 horas. Los resultados demostraron que el recubrimiento de SiN redujo la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) en aproximadamente un 93% y desplazó el potencial de corrosión (E_{corr}) hacia valores más nobles en comparación con la aleación base. Asimismo, los ensayos de EIS confirmaron la estabilidad de la barrera dieléctrica, manteniendo valores de impedancia en el orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, un orden de magnitud superior al metal desnudo durante todo el periodo de inmersión. Se concluye que el recubrimiento de SiN por RF Sputtering constituye una alternativa viable para mejorar significativamente la resistencia a la corrosión y la biocompatibilidad de las prótesis dentales de Ni-Cr-Mo.

ÍNDICE

Resumen.....	3
1. Introducción.....	8
1.1 Antecedentes	8
1.2 Planteamiento del problema.....	8
1.3 Justificación	8
1.4 Hipótesis.....	9
1.5 Objetivos.....	9
2. Marco teórico.....	10
2.1 Biomateriales metálicos y corrosión en el cuerpo humano.....	10
• 2.1.1 Concepto y clasificación de biomateriales (metálicos, cerámicos, polímeros, compuestos).....	10
• 2.1.2 Interacción de los biomateriales con el medio biológico.	11
• 2.1.3 Reacciones electroquímicas y procesos de corrosión en el cuerpo humano para aleación Ni-Cr-Mo.....	12
• 2.1.4 Tipos de corrosión relevantes en implantes.	13
• 2.1.5 Factores que influyen en la corrosión dentro del cuerpo: pH, temperatura, composición iónica, proteínas, oxígeno disuelto.	14
• 2.1.6 Consecuencias de la corrosión en implantes: liberación de iones, toxicidad, pérdida de funcionalidad, rechazo del implante.	15
2.2 Aleaciones biocompatibles basadas en Ni-Cr-Mo	16
• 2.2.1 Composición química y propiedades generales de las aleaciones Ni-Cr-Mo.	16
• 2.2.2 Aplicaciones biomédicas: odontología, ortodoncia, prótesis.	17
• 2.2.3 Mecanismos de pasivación del Ni-Cr-Mo y su degradación en medios fisiológicos.	17
• 2.2.4 Microestructura y fases secundarias en aleaciones Ni-Cr-Mo.....	18
2.3 Recubrimientos protectores en biomateriales.....	20
• 2.3.1 Tipos de recubrimientos aplicados a metales biomédicos.	20
• 2.3.2 Principios de protección por recubrimiento: barrera física, aislamiento electroquímico, biocompatibilidad superficial.	23

2.4 Recubrimientos de nitruro de silicio (SiN).	24
• 2.4.1 Estructura, composición y propiedades del SiN.	24
• 2.4.2 Propiedades relevantes para aplicaciones biomédicas.	24
• 2.4.3 Métodos de obtención de recubrimiento del SiN:	25
• 2.4.4 Parámetros críticos del proceso de sputtering: presión, potencia, gas, tiempo, distancia cátodo-sustrato.	26
2.5 Corrosión en medios simulados del cuerpo humano	27
• 2.5.1 Concepto de “fluido corporal simulado” (Simulated Body Fluid, SBF).	27
3. Metodología Experimental	28
3.1 Material base	28
3.2 Preparación de muestras	28
3.3 Metalografía y microscopía óptica.	30
3.4 Estimación de propiedades mecánicas.	30
3.5 Deposición del recubrimiento de SiN.	31
3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/SEM)	32
3.7 Ensayos de corrosión	32
3.7.1 Medios de ensayo: SBF (Simulated Body Fluid) y NaCl al 3.5%	32
3.7.2 Curvas de polarización	33
3.7.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	34
3.8 Resumen de la metodología experimental.	35
4. Resultados y Discusión.	36
4.1 Caracterización del material base	36
• 4.1.1 Microestructura	36
• 4.1.2 Microdureza	41
4.2 Recubrimiento de SiN.	43
4.3 Comportamiento a la corrosión de la aleación Ni-Cr-Mo.	44
• 4.3.1 Curvas de polarización potenciodinámica.	44
• 4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS	46
5. Conclusiones.	51

6. Referencias.....	52
7. Anexo	57
7.1 Técnicas de caracterización	57
• 7.1.1 Técnicas estructurales y morfológicas: anexo	57
• 7.1.2 Técnicas electroquímicas:	57
Figura 1. Máquina de Microcorte Mecatome T180 (Presi®).....	28
Figura 2. Equipo MP-1B utilizado en el laboratorio CENISA.....	30
Figura 3. Equipo HVS-1000 utilizado en el laboratorio CENISA.	31
Figura 4. Cámara de deposición.	32
Figura 5. Potenciostato empleado para las técnicas electroquímicas.....	35
Figura 6. Resumen gráfico de la metodología experimental.	35
Figura 7. Microestructura de Ni-Cr-Mo a 10 aumentos obtenida por microscopía óptica..	36
Figura 8. Division de la orientacion de crecimiento.....	36
Figura 9. Microestructura de Ni-Cr-Mo a 60 aumentos obtenida por microscopía óptica..	37
Figura 10. Diagrama de fases binario Al-Ni obtenido de Materials Springer. [36]	37
Figura 11. Microestructura de Ni-Cr-Mo a 1000 aumentos obtenida por SEM.	38
Figura 12. Zona de analisis 1: Centro de la dendrita.	39
Figura 13. Espectro EDS de la aleacion Ni-Cr-Mo en el centro de la dendrita.....	39
Figura 14. Zona de analisis 2: Región interdendritica.	40
Figura 15. Espectro EDS de la aleacion Ni-Cr-Mo en su región interdendritica.	40
Figura 16. Micrografía del recubrimiento de SiN a 75000 aumentos obtenida por SEM.	43
Figura 17. Curvas de polarización de las muestras Ni-Cr-Mo en NaCl a temperatura ambiente.....	44
Figura 18. Curvas de polarización de las muestras Ni-Cr-Mo y Ni-Cr-Mo +SiN en NaCl a 37°C.....	45
Figura 19. Diagrama de bode a 0 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C.....	46
Figura 20. Diagrama de bode a 72 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C.....	47
Figura 21. Diagrama de bode a 216 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C.....	48
Figura 22. Diagrama de bode a 432 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C.....	49
Figura 23. Módulo de impedancia respecto al tiempo.....	50

Tabla 1: Composiciones de las aleaciones utilizadas en el estudio de Huang [12].	16
Tabla 2. Afectos adversos recopilados por Eliaz [4].	20
Tabla 3. Composición nominal de la aleación empleada proporcionada por Aalbadent [33].	28
Tabla 4. Composición química del ataque químico utilizado.	30
Tabla 5. Composición del SBF utilizado.	32
Tabla 6. Valores utilizados en la configuración del equipo para CPP.	33
Tabla 7. Valores utilizados en la configuración del equipo para EIS.	34
Tabla 8. Composición elemental de la muestra obtenida por EDS en la región centro de la dendrita.	39
Tabla 9. Composición elemental de la muestra obtenida por EDS en la zona interdendritica.	41
Tabla 10. Registro de mediciones de microdureza para 2 probetas de Ni-Cr-Mo.	41
Tabla 11. Valores relevantes para la Tabla 10.	42
Tabla 12. Valores relevantes para la Figura 17.	44
Tabla 13. Valores relevantes para la Figura 18.	45

1. Introducción

1.1 Antecedentes

El campo de la Ingeniería de Biomateriales ha impulsado el desarrollo de dispositivos y prótesis capaces de sustituir tejidos y restaurar funciones fisiológicas. Históricamente, los biomateriales metálicos han sido fundamentales en aplicaciones estructurales, particularmente en la odontología y la ortopedia, debido a su excelente resistencia mecánica y tenacidad frente a cargas cíclicas. Entre las alternativas más utilizadas en el ámbito de las prótesis dentales fijas destacan las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno (Ni-Cr-Mo). Estas aleaciones no preciosas se han posicionado como una gran opción en la industria gracias a su bajo costo, facilidad de procesamiento por colado y a la formación de una película pasiva de óxidos de cromo superficiales que otorga un nivel base de resistencia a la corrosión.

1.2 Planteamiento del problema

A pesar de las ventajas mecánicas y económicas de las aleaciones Ni-Cr-Mo, el entorno de la cavidad oral representa un medio electrolítico acuoso altamente agresivo. Los fluidos fisiológicos contienen altas concentraciones de sales inorgánicas (como los cloruros) y el ambiente sufre constantes variaciones de temperatura y descensos de pH originados por la dieta y la actividad metabólica bacteriana. A nivel metalúrgico, las aleaciones comerciales Ni-Cr-Mo presentan una microestructura dendrítica heterogénea debido a la adición de elementos secundarios como el berilio (Be) para mejorar la fluidez durante el colado. Esta heterogeneidad genera diferencias de potencial electroquímico entre la matriz rica en níquel-cromo y las regiones interdendríticas ricas en berilio, propiciando la formación de microceldas galvánicas. Al exponerse al medio bucal, la capa pasiva natural falla, detonando un proceso de corrosión localizada que resulta en la liberación de iones metálicos nocivos hacia el tejido circundante. Esta degradación compromete la biocompatibilidad del implante, pudiendo causar desde reacciones alérgicas y toxicidad celular, hasta la pérdida de funcionalidad de la prótesis.

1.3 Justificación

Para mitigar la disolución anódica de la aleación sin alterar la resistencia mecánica que aporta su volumen, es importante aislar la superficie metálica del entorno biológico mediante una barrera física y electroquímica. El nitruro de silicio (SiN) se presenta como una biocerámica ideal para este propósito, dado que exhibe inercia química, alta tenacidad a la fractura y propiedades dieléctricas superiores que interrumpen el circuito galvánico. La síntesis de este recubrimiento mediante pulverización catódica por

magnetron Sputtering asistido por radiofrecuencia (RF Sputtering) permite el crecimiento de películas densas y puras a bajas temperaturas (en comparación a otros métodos), cuidando la integridad microestructural del sustrato metálico. Al realizar este tratamiento superficial aprovechando la infraestructura tecnológica y el control de procesos del grupo de investigación de fotónica de Si del Instituto de Física de la UNAM, se obtiene una deposición altamente controlada con el objetivo de inhibir la liberación de iones tóxicos y prolongar la viabilidad clínica del material implantado.

1.4 Hipótesis

Será posible que el depositar capas de Nitruro de Silicio mejora las propiedades anticorrosivas de aleaciones Ni-Cr-Mo.

1.5 Objetivos

Objetivo general: Evaluar el comportamiento frente a la corrosión de aleaciones Ni-Cr-Mo recubiertas con SiN mediante Sputtering asistido por radiofrecuencia en soluciones que simulan el medio corporal con el fin de evitar liberación de partículas dañinas al cuerpo humano.

Objetivos específicos:

- (a) analizar la microestructura del recubrimiento.
- (b) evaluar la resistencia a la corrosión (CP, Impedancia).
- (c) comparar con la aleación sin recubrimiento.

2. Marco teórico.

2.1 Biomateriales metálicos y corrosión en el cuerpo humano.

- 2.1.1 Concepto y clasificación de biomateriales (metálicos, cerámicos, polímeros, compuestos).

El incremento en la esperanza y calidad de vida de la población mundial se encuentra estrechamente relacionado con los avances científicos y tecnológicos en el área de la medicina y la ingeniería. Entre estos avances destaca el desarrollo de dispositivos capaces de sustituir parcial o totalmente tejidos y órganos dañados, así como sistemas que interactúan de manera funcional con el cuerpo humano para restaurar o mejorar determinadas funciones fisiológicas. La implementación segura y eficiente de estos dispositivos ha impulsado el crecimiento de una rama especializada de la Ingeniería de Materiales: la Ingeniería de Biomateriales.

Un biomaterial se define como: “Cualquier sustancia o combinación de sustancias de origen natural o artificial que puede ser usada durante cierto tiempo como un todo o como parte de un sistema que permite tratar, aumentar o reemplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo humano” [1]. En esta definición se engloban 2 aspectos importantes: (a) la interacción del material con el entorno biológico y (b) la necesidad de cumplir requisitos específicos que garanticen un desempeño en un entorno fisiológico.

Para que un material sea un biomaterial idóneo, debe de tener ciertas propiedades que se agrupan en 2 principales factores: biocompatibilidad y biofuncionalidad. La biocompatibilidad se refiere a la capacidad que tiene un material para desempeñar su función (como implante) sin provocar respuestas adversas significativas en el organismo, como inflamación, toxicidad o rechazo. Por su parte, la biofuncionalidad está relacionada con el desempeño mecánico, químico y estructural del material en el entorno biológico, asegurando que cumpla correctamente la función para la cual fue diseñado [2].

Debido a que cada aplicación médica exige requisitos específicos (Tales como: resistencia mecánica, estabilidad química o integración con el tejido circundante) los biomateriales pueden clasificarse en distintos grupos según su naturaleza y propiedades. Desde el punto de vista estructural y mecánico, se reconocen cuatro grandes categorías: metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos.

Los biomateriales metálicos son usados en aplicaciones estructurales, esto porque soportan cargas cíclicas gracias a su elevada resistencia mecánica y tenacidad, además de que son materiales relativamente dúctiles, lo que les permite deformarse sin

fracturarse. A su vez son materiales que se prestan a la incorporación de elementos aleantes que modifican sus propiedades. No obstante, tienen una limitación muy importante, y es que estos tienden a corroerse en medios fisiológicos, lo que se relaciona a la liberación de iones metálicos que pueden perjudicar la salud. Entre los más utilizados se encuentran los aceros inoxidable, las aleaciones de titanio y las aleaciones base níquel, así como metales preciosos como el oro y el platino. Elementos como el cromo, manganeso y molibdeno se emplean comúnmente para mejorar la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas en las aleaciones metálicas [1].

Los biomateriales cerámicos se caracterizan por su alta dureza, buena resistencia a la compresión y excelente resistencia al desgaste y a la corrosión. Estos materiales son resistentes a altas temperaturas, funcionan como aislantes eléctricos y poseen una gran estabilidad química, por lo que son buenos candidatos a aplicaciones donde se requiere inercia biológica. Entre sus limitaciones esta su baja tenacidad, lo que los hace susceptibles a fractura frágil bajo cargas de impacto. Algunos ejemplos representativos incluyen la alúmina, la zirconia y el nitruro de silicio [1].

Los biomateriales poliméricos se clasifican principalmente en termoplásticos y termoestables. Entre los más utilizados en aplicaciones médicas se encuentran el polietileno de alta densidad, el polidimetilsiloxano, el politetrafluoroetileno y el polimetilmetacrilato. Poseen versatilidad en procesamiento, bajo peso y posibilidad de ajustar sus propiedades mecánicas y químicas. Estos materiales suelen presentar buen aislamiento térmico y eléctrico, aunque su resistencia mecánica y térmica es menor en comparación con los metales y cerámicos [1].

Por último, los biomateriales compuestos combinan 2 o más tipos de materiales para integrar propiedades favorables de ambos, séase resistencia mecánica y estabilidad química, por ejemplo.

- **2.1.2 Interacción de los biomateriales con el medio biológico.**

Desde el punto de vista de biomateriales metálicos, cuando un implante de este tipo es implantado dentro del cuerpo humano este empieza a tener ciertas interacciones con el medio circundante ya que intenta acoplarse al entorno biológico en el que se encuentra, el cual es altamente reactivo. Con base en estas interacciones que tiene el material con el medio fisiológico se determina su desempeño clínico, así como su estabilidad y biocompatibilidad.

El medio biológico puede considerarse un electrolito acuoso compuesto principalmente por agua, proteínas y sales inorgánicas (como cloruros, fosfatos y bicarbonatos), entre células y diversas moléculas orgánicas [3, 4]. Con este tipo de composición se favorecen

procesos electroquímicos en el biomaterial, especialmente en el caso de metales y aleaciones. La presencia de iones cloruro, por ejemplo, puede desestabilizar películas pasivas protectoras y promover procesos de corrosión localizada.

Como se mencionaba, el material y el entorno ahora como un solo sistema tienen interacciones de acoplamiento, entre ellas está la adsorción de proteínas sobre la superficie del material, alterando por ejemplo la energía superficial. A su vez el propio material, en caso de ser pasivable (como la aleación Ni-Cr-Mo), forma una capa de óxido que actúa como barrera protectora, pero esta capa se puede ver afectada por procesos de disolución, reestructuración o crecimiento dependiendo del pH local, la concentración iónica y las condiciones electroquímicas del entorno.

Además, el ambiente fisiológico no es químicamente uniforme. Variaciones locales de pH, presencia de especies reactivas de oxígeno, actividad celular o microambientes inflamatorios pueden modificar significativamente el comportamiento del material.

Si se produce la corrosión de un implante metálico en el cuerpo, el flujo de electrones en el metal conduce a un flujo de cationes en el tejido circundante, perturbando así las células nerviosas. La diferencia de potencial formada entre el metal y el fluido corporal es básicamente la fuerza impulsora para el proceso de corrosión [3].

Desde el punto de vista biológico, la liberación de iones o partículas producto de procesos de degradación es indeseable como se explicará más adelante, es por ello por lo que la biocompatibilidad del material es importante de cumplir para un desempeño clínico seguro.

Las capas de óxido pasivo e inerte están rodeadas por el entorno corporal; y debido a la biodegradabilidad de los materiales metálicos, se reducen los efectos adversos como la inflamación, la re-estenosis y el blindaje contra el estrés causado por los implantes ortopédicos [3].

- **2.1.3 Reacciones electroquímicas y procesos de corrosión en el cuerpo humano para aleación Ni-Cr-Mo.**

Se ha mencionado que la interacción que tiene un biomaterial metálico y el medio fisiológico da pauta a reacciones electroquímicas como lo son las reacciones de oxidación y de reducción en su superficie. En sistemas basados en níquel y sus aleaciones, la superficie metálica experimenta procesos de oxidación que conducen a la formación de capas de hidróxidos y oxi-hidróxidos. Estas especies superficiales pueden transformarse entre distintas fases dependiendo del potencial aplicado y del entorno químico, generando cambios en la actividad electroquímica del material [5].

Las reacciones redox superficiales pueden favorecer la disolución parcial de elementos aleantes como el cromo y el molibdeno, lo cual altera la composición de la capa pasiva y modifica la cinética de las reacciones electroquímicas subsecuentes [5].

De manera general, el comportamiento electroquímico de las aleaciones metálicas se rige por el equilibrio entre la formación y la degradación de películas pasivas. Estas capas actúan como barreras temporales que pueden limitar la transferencia de carga entre el metal y el electrolito. Aunque es importante mencionar que variaciones en el potencial, el pH o la composición iónica pueden modificar su estructura y favorecer procesos de deterioro. La corrosión en biomateriales debe entenderse como una serie de reacciones electroquímicas que se desarrollan con el tiempo. Según el tipo de corrosión que se desarrolle podría afectar en mayor o menor medida la eficiencia del dispositivo.

- **2.1.4 Tipos de corrosión relevantes en implantes.**

Para abordar este apartado es adecuado mencionar que la corrosión es un fenómeno de deterioro del material que se sufre cuando hay un ataque electroquímico por parte del entorno, este ataque puede darse por distintos medios y/o condiciones, creando diversas clasificaciones o tipos de corrosión, sin embargo, el principio electroquímico es el mismo.

Dentro de los tipos de corrosión más importantes podemos mencionar la corrosión uniforme también llamada generalizada, pues el fenómeno de la corrosión se extiende por toda la superficie del material (de manera homogénea) que se encuentra expuesta al medio que lo rodea, este tipo de corrosión es el más común de encontrar [6, 7]. La corrosión por picadura se focaliza en una zona específica, donde quizá no se pierda gran cantidad de material, pero si pueda perforar por estar concentrada, este tipo de corrosión se encuentra principalmente en materiales con capa pasiva, pues un defecto en la misma hace que se focalicen los procesos electroquímicos en aquella zona [6, 7]. En la corrosión por grietas o por rendijas, el problema surge principalmente cuando, donde debería existir un sello hermético, en una junta o sistema de unión se permite el ingreso de electrolito y se estanca en estas zonas de unión, causando corrosión [3].

Otro tipo de corrosión sería la galvánica, esta ocurre cuando dos metales diferentes entran en contacto entre sí, ya sea física o electroquímicamente, pues hay una diferencia de potencial que, con el medio, forman un circuito que permite el flujo de los electrones del sitio metálico más activo hacia el noble [6, 7].

Por último, la corrosión bajo tensión ocurre cuando el material se encuentra en un medio corrosivo y bajo esfuerzos, esto debido a la función que realiza el material o por defectos

en su proceso de fabricación que permitieron la existencia de tensiones residuales. Cuando el material además se somete de manera cíclica a este entorno se considera corrosión por fatiga [3, 7].

- 2.1.5 Factores que influyen en la corrosión dentro del cuerpo: pH, temperatura, composición iónica, proteínas, oxígeno disuelto.

Desde el punto de vista del material, la composición química (incluyendo el tipo y la cantidad de elementos de aleación, segregaciones e impurezas), la microestructura (tamaño y orientación del grano) y las propiedades superficiales (estado recubierto o no recubierto) influyen de manera determinante en el comportamiento electroquímico del implante [3]. Aunque también es importante mencionar que, para una misma composición de material, el comportamiento ante la corrosión puede variar considerablemente dependiendo de factores metalúrgicos como el tratamiento térmico o el estado amorfo del material. En particular, se ha reportado que algunas aleaciones amorfas o metales vítreos presentan una resistencia a la corrosión superior en comparación con sus contrapartes cristalinas de igual composición química [4].

Por otro lado, están las variables del medio tales como el oxígeno disuelto el cual participa como agente oxidante en las reacciones catódicas, lo cual favorece la formación inicial de capas pasivas, pero a su vez puede contribuir a procesos diferenciales de aireación que promueven corrosión localizada. Por otra parte, el pH puede verse afectado por el rechazo del cuerpo humano hacia el implante, generando inflamaciones e inducir condiciones más ácidas alrededor del implante, es decir, el pH en el medio biológico no es constante y por ello se incrementa la velocidad de disolución metálica [3]. A esto se suma que, en la cavidad oral, la temperatura fluctúa drásticamente con la ingesta de alimentos, y el pH puede descender a niveles altamente ácidos (pH 2 a 5) debido a la dieta o a la actividad metabólica bacteriana. La combinación de una temperatura elevada (que acelera la cinética electroquímica) y un pH ácido afecta severamente la degradación de la capa de pasivación, incrementando exponencialmente el riesgo de corrosión galvánica [3, 8].

De manera general, el tipo de corrosión dominante puede depender de la condición de trabajo del implante (cargas estáticas o dinámicas), así como de su historia termomecánica, la cual afecta parámetros como la densidad de dislocaciones, tensiones residuales y defectos cristalinos.

El entorno fisiológico se caracteriza por la presencia de electrolitos disueltos que desempeñan funciones esenciales en el metabolismo. Entre los principales cationes se encuentran los de hidrógeno (H^+), sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}), mientras que los aniones más relevantes incluyen hidróxido (OH^-), bicarbonato

(HCO_3^-) cloruro (Cl^-), fosfato (PO_4^{3-}) y sulfato (SO_4^{2-}). Las sales disueltas constituyen uno de los factores más influyentes en la corrosión *in vivo*, siendo particularmente críticos los iones cloruro, los cuales favorecen la ruptura de películas pasivas y aceleran la corrosión localizada en la mayoría de los metales [4].

En aplicaciones odontológicas, la variabilidad de la saliva humana añade un nivel adicional de complejidad. La exposición a alimentos ácidos o con alto contenido de cloruro incrementa la agresividad del medio respecto a la saliva en condiciones normales. Factores como la higiene oral y el uso de productos dentales con alto contenido de fluoruro también influyen en la estabilidad de la capa pasiva, ya que ciertos compuestos fluorados pueden deteriorarla significativamente [4]. El fluoruro de sodio (NaF) y otros fluoruros son agentes profilácticos comunes en pastas dentales, enjuagues bucales y geles profilácticos (los cuales pueden contener desde 200 hasta 20,000 ppm de F-) utilizados para prevenir la placa y el desarrollo de caries [8]. Sin embargo, esta acción profiláctica presenta un efecto secundario: los iones fluoruro alteran la estructura de las capas de óxido superficiales, haciéndolas significativamente más porosas y acelerando la corrosión de los materiales metálicos [9].

Si bien se ha documentado que los fluoruros atacan metales reactivos como el titanio (destruyendo su pasividad y propiedades mecánicas) [9], el efecto combinado del aumento de la concentración de flúor con la disminución del pH afecta gravemente la resistencia a la corrosión galvánica de las aleaciones base níquel [8]. En particular, estudios electroquímicos en soluciones de NaF al 0.05% han demostrado que las aleaciones de Ni-Cr con bajo contenido de cromo y presencia de berilio son incapaces de mantener el estado pasivo en este medio. El ión fluoruro penetra la capa de óxido deficiente, provocando un aumento continuo en la densidad de corriente anódica y detonando la disolución acelerada de la aleación [9].

- 2.1.6 Consecuencias de la corrosión en implantes: liberación de iones, toxicidad, pérdida de funcionalidad, rechazo del implante.

La liberación de iones metálicos a causa de la corrosión puede generar molestias como enrojecimiento en la zona, hinchazón y dolor que puede ir desde leve a intenso. También puede afectar a los tejidos circundantes de tres maneras: (i) la corriente eléctrica puede afectar el comportamiento de las células, (ii) el proceso de corrosión puede cambiar el entorno químico, y (iii) los iones metálicos pueden afectar el metabolismo celular [4]. El cambio en el entorno por las reacciones electroquímicas propicia que el ciclo se repita y genere mayores afectaciones en el cuerpo.

Uno de los problemas que surgen de la liberación de productos de corrosión en el cuerpo son los efectos sistémicos y remotos. La acumulación de determinados iones metálicos

en órganos específicos, junto con las tasas de excreción simultánea de iones específicos del organismo, podría dar lugar al establecimiento de concentraciones elevadas de elementos de aleación específicos de los implantes. Esta acumulación causa un desorden en el equilibrio del cuerpo humano causando afectaciones en otros sistemas del organismo, si bien puede haber casos como el molibdeno que es necesario para el funcionamiento de ciertas enzimas, sin embargo, en altas concentraciones resulta tóxico [4].

2.2 Aleaciones biocompatibles basadas en Ni-Cr-Mo

- 2.2.1 Composición química y propiedades generales de las aleaciones Ni-Cr-Mo.

Las aleaciones basadas en níquel-cromo-molibdeno (Ni-Cr-Mo) son de las aleaciones más utilizadas en biomédica, poseen un equilibrio entre propiedades mecánicas como la resistencia mecánica, estabilidad química y su capacidad de pasivación.

Las aleaciones de este tipo son conocidas por tener una buena resistencia a la corrosión en condiciones de exposición extrema. Estas aleaciones son ampliamente utilizadas por las industrias de procesamiento químico, en las áreas de energía, salud y medio ambiente, petróleo y gas y productos farmacéuticos. Su alta resistencia a la corrosión se atribuye generalmente a su composición elemental y al comportamiento pasivo que induce [10].

En cuanto a su composición, estas aleaciones están constituidas principalmente por níquel como elemento base, acompañado por cromo y molibdeno en cantidades que varían entre sí, en el ámbito dental se busca que el cromo se encuentre en segundo lugar y el molibdeno al último en cuanto a peso se refiere (ver Tabla 1). El cromo se encarga de la formación de una película pasiva rica en óxidos de cromo (principalmente Cr_2O_3), la cual actúa como barrera protectora. Por otra parte, el molibdeno contribuye a mejorar la resistencia a la corrosión localizada, particularmente frente a ataques por picadura en presencia de iones cloruro [11]. Dependiendo de la formulación específica, pueden incorporarse otros elementos como hierro, tungsteno, silicio o pequeñas cantidades de carbono, los cuales influyen en la microestructura y en la formación de fases secundarias. A continuación, se muestran algunas de las aleaciones comerciales más conocidas en el ámbito dental en la Tabla 1.

Tabla 1: Composiciones de las aleaciones utilizadas en el estudio de Huang [12].

	Cr	Mo	Ti	Al	Cu	Si	Fe	Mn	Be	Co	Nb	Ni
VB*	12.4	4.9		2.9					1.6	0.4		Bal
BB	21.10	8.42	0.10	0.07			1.00				3.52	Bal
W99	21.71	8.28		0.01		0.85		0.33			0.83	Bal

NiTi8	13.68	3.80	3.63	1.88	3.1	0.85		1.02		0.44		Bal
TA	12.96	5.23	0.26	2.17						0.14		Bal
TiT	13.65	8.05	0.25	2.43						0.11		Bal

Las aleaciones de Ni-Cr-Mo se consideran las más resistentes a la corrosión de las súper aleaciones de base de Ni debido a su alta resistencia al ataque localizado en los medios de cloruro. En las súper aleaciones de Ni, es importante optimizar el contenido de Cr y Mo para lograr esta resistencia a la corrosión [13]. La variación de estos 2 elementos logra potenciar ciertas características y defensas del material y hacen que sea un excelente candidato para su uso en el ámbito médico.

Esta aleación es la preferida por los laboratorios dentales por su flexibilidad durante los procesos de fusión y acabado, gracias a su baja oxidación y sus buenas propiedades mecánicas. [14].

- **2.2.2 Aplicaciones biomédicas: odontología, ortodoncia, prótesis.**

Sus aplicaciones biomédicas son principalmente en la odontología, la aleación no preciosa Ni-Cr-Mo se prefiere para prótesis dentales debido a las siguientes características: i) proceso de fusión y colado simple; poca oxidación durante la fusión y buena fluidez, ayudando en el llenado completo del molde, ii) acabado fácil y trabajo confiable durante la fabricación debido a la menor dureza, iii) la capa de óxido formada en la aleación con alto contenido de cromo es muy delgada y de color más claro y no se puede quitar fácilmente, iv) Biocompatible y resistente a la corrosión [14].

Es por estas características que facilitan su manipulación y se usa en prótesis fijas, coronas y otras restauraciones además de su coste reducido frente a aleaciones preciosas.

- **2.2.3 Mecanismos de pasivación del Ni-Cr-Mo y su degradación en medios fisiológicos.**

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de níquel-cromo-molibdeno (Ni-Cr-Mo) en entornos biológicos depende de su capacidad para formar una película de pasivación espontánea. Esta película consiste en una capa de óxido nanométrica que protege al material del medio en el que se encuentra. Se ha determinado que la eficacia de esta barrera no depende exclusivamente del contenido nominal de los elementos de aleación, sino de la composición estequiométrica y la integridad estructural del óxido superficial formado [12].

El cromo (Cr) es el elemento responsable de la pasividad de esta aleación, la adición de Cr al Ni modifica el comportamiento electroquímico al reducir tanto el potencial de

pasivación como la densidad de corriente de disolución pasiva. La literatura señala que las aleaciones con un contenido de Cr superior al 20% (como la C22) exhiben una resistencia óptima en condiciones agresivas [13]. Sin embargo, para aleaciones dentales en ocasiones no superan ese porcentaje, pudiendo repercutir en vulnerabilidades en su comportamiento frente a la corrosión haciendo necesaria la evaluación de recubrimientos protectores.

Por su parte, el molibdeno (Mo) actúa como un estabilizador de la capa pasiva, disminuyendo las densidades de corriente pasiva conforme aumenta su concentración. Su función principal es retardar la propagación de la corrosión localizada una vez que la película pasiva ha sufrido una ruptura inicial. Existen diversos mecanismos propuestos para este fenómeno: el Mo tiende a ubicarse preferentemente en los sitios de defectos superficiales que normalmente actuarían como ánodos activos, ralentizando la disolución al aumentar la fuerza del enlace metal-metal. Adicionalmente, se postula que la formación de iones molibdatos absorbibles en estos defectos refuerza el estado pasivo de la aleación frente al ataque de iones agresivos [13].

A pesar de los mecanismos de pasivación del Cr y Mo los factores que influyen en la corrosión en el cuerpo humano (sección 2.1.5) inducen a la degradación progresiva de la aleación mediante la ruptura local en defectos de la capa de óxido y generando con ello la desestabilización química por las variaciones de pH, teniendo como consecuencia la liberación de iones al medio fisiológico.

- **2.2.4 Microestructura y fases secundarias en aleaciones Ni-Cr-Mo.**

Las aleaciones de colado base Ni-Cr-Mo presentan una microestructura heterogénea producto de su proceso de solidificación. Para optimizar sus propiedades de manufactura, como la reducción del intervalo de fusión y la mejora en la fluidez, se incorporan elementos secundarios como el berilio (Be) en pequeñas proporciones. Sin embargo, esta adición altera significativamente la homogeneidad cristalográfica del material [15].

Durante el enfriamiento, la aleación desarrolla una estructura dendrítica. La matriz principal (fase γ), responsable de la pasivación, es una solución sólida rica en níquel y cromo. Por otro lado, debido a la baja solubilidad del berilio en esta matriz, el líquido residual interdendrítico se enriquece de este elemento, provocando la precipitación de fases secundarias eutécticas (compuestos intermetálicos ricos en Ni y Be) [16].

Esta heterogeneidad microestructural es la causa principal de la susceptibilidad a la corrosión en estas aleaciones. Las fases ricas en berilio presentan un potencial electroquímico más activo (anódico) frente a la matriz rica en cromo (catódica). Al

exponerse a fluidos fisiológicos, esta diferencia de potencial genera microceldas galvánicas, donde la disolución localizada ataca preferencialmente las zonas interdendríticas, acelerando la liberación no estequiométrica de iones metálicos hacia el tejido circundante [16].

El fallo de la capa pasiva y la subsecuente disolución galvánica representan un riesgo directo para la biocompatibilidad del implante. Se ha informado que los productos de corrosión generales de las aleaciones basadas en Ni-Cr, aunque no siempre afectan de manera inmediata la morfología o viabilidad celular, sí interfieren con el metabolismo de la energía celular y disminuyen significativamente la tasa de proliferación celular [12].

De manera puntual, la toxicidad y el impacto fisiológico dependen de la naturaleza específica de los iones liberados. Según la composición de la aleación (como es el caso de sistemas multicomponente que incluyen trazas de Co o Al), el material liberado puede provocar diversas afecciones:

- Níquel (Ni): Es el ion liberado en mayor proporción debido a la degradación de las fases secundarias. Es la principal causa de dermatitis de contacto alérgica y, a altas concentraciones, presenta efectos tóxicos con daño celular, daño óseo y se ha demostrado que causa actividades genotóxicas, mutagénicas y posee potencial carcinogénico [3, 4].
- Cromo (Cr): Aunque su liberación es menor debido a la estabilidad de la matriz, la exposición sistémica a sus iones (especialmente el ion Cr (VI), capaz de permear la membrana plasmática) está asociada a úlceras y alteraciones del sistema nervioso central [4].
- Molibdeno (Mo): A pesar de ser un elemento esencial en bajas cantidades, su liberación excesiva por corrosión resulta tóxica, pudiendo interferir con el metabolismo del calcio y el fósforo, e inhibir la actividad de enzimas críticas como la citocromo oxidasa [4].

Aunque claro tampoco hay que olvidar a los elementos secundarios (Co, Al) que se añaden a la aleación, las trazas de estos elementos, si son liberadas, presentan riesgos severos; el cobalto puede inducir anemia al inhibir la absorción de hierro y la acumulación de aluminio se asocia a efectos neurológicos adversos [4].

A continuación, se muestran algunos de los efectos adversos de elementos utilizados en prótesis dentales recopilados por Eliaz [4].

Tabla 2. Afectos adversos recopilados por Eliaz [4].

Metal	Efectos
Níquel (Ni)	La principal causa de la dermatitis de contacto alérgica. El parámetro biológico significativo es la cantidad liberada a la piel durante la exposición al sudor humano. Umbral: $0,5 \text{ mg cm}^{-2} \text{ semana}^{-1}$, en el que solo reaccionará una parte menor de los sujetos sensibles al Ni. Tiene efectos tóxicos con daño celular en cultivos celulares a altas concentraciones. Dañino para los huesos en cultivos de tejidos, aunque menos que Co o V. Tiene una potencia para la carcinogenicidad. Un nivel normal de Ni en la sangre es de aproximadamente 5 mg L^{-1}
Cobalto (Co)	Su función se limita a su papel en la vitamina B12. Anemia B que inhibe la absorción de Fe en el torrente sanguíneo.
Cromo (Cr)	Úlceras y alteraciones del sistema nervioso central. Promedio de nivel en sangre: $2,8 \mu\text{g}/100 \text{ g}$. Sus compuestos solo se absorben mal después de la ingestión oral y el almacenamiento de Cr (III) se limita en gran medida a los sistemas reticuloendoteliales. El ión Cr (VI) es capaz de pasar la membrana plasmática libremente en ambas direcciones.
Aluminio (Al)	Efectos epilépticos y enfermedad de Alzheimer.
Vanadio (V)	Tóxico en el estado elemental
Molibdeno (Mo)	Un elemento dietético esencial. Su mayor concentración en el hígado: 1-3 ppm. Es necesario para la función de ciertas enzimas. Se absorbe muy fácilmente desde el tracto intestinal. Es tóxico en grandes dosis; los síntomas incluyen diarrea, coma e insuficiencia cardíaca e inhibición de la actividad de la ceruloplasmina, citocromo oxidasa, glutaminasa, colina esterasa y sulfito oxidasa. Los altos niveles de Mo también pueden interferir con el metabolismo de Ca y P.

En conjunto, la vulnerabilidad microestructural inducida por el berilio y la severidad clínica de los iones liberados justifican la necesidad de implementar recubrimientos superficiales que aislen el sustrato del medio biológico agresivo.

2.3 Recubrimientos protectores en biomateriales.

• 2.3.1 Tipos de recubrimientos aplicados a metales biomédicos.

La modificación superficial de aleaciones metálicas se realiza mediante la deposición de diversos tipos de materiales, los cuales se seleccionan en función de la interacción biológica y química deseada. Estos recubrimientos se han subdividido en grupos cerámicos, poliméricos y compuestos multicapa.

Recubrimientos Cerámicos.

El grupo de los materiales cerámicos es de los más utilizados para la mitigación de la corrosión debido a su estabilidad y naturaleza dieléctrica. Desde el punto de vista biológico las biocerámicas se clasifican en tres principales categorías: bioinertes, bioactivas y reabsorbibles. Mientras que las cerámicas bioactivas buscan formar un enlace químico directo con el tejido circundante para facilitar la osteointegración, los

recubrimientos protectores para aleaciones susceptibles a la corrosión (como el Ni-Cr-Mo) se basan fundamentalmente en cerámicas bioinertes [17, 18].

Tras su implantación, la superficie de una cerámica bioinerte induce una respuesta inmunológica mínima, formando una delgada capa de tejido fibroso que aísla eficazmente el material del entorno agresivo sin degradarse químicamente [18]. Dentro de esta categoría, destacan dos grandes familias:

1. Cerámicas basadas en óxidos: Los óxidos metálicos son los recubrimientos tradicionales en aplicaciones dentales y ortopédicas. El óxido de circonio (ZrO_2 , circonia) es ampliamente empleado sobre implantes metálicos para aumentar su resistencia a la corrosión y al desgaste, demostrando un éxito clínico a largo plazo debido a su inercia química. De manera similar, el óxido de titanio (TiO_2) se utiliza frecuentemente para pasivar superficies metálicas y establecer barreras biocompatibles de alta estabilidad.

2. Cerámicas basadas en no-óxidos (Nitruros y Carburos): En general, los nitruros y los carburos son materiales cerámicos estructurales que poseen módulos elásticos extremadamente altos y una dureza superior a la de los óxidos. Debido a estas propiedades mecánicas, resulta inviable y costoso fabricar dispositivos biomédicos utilizando exclusivamente estos materiales. Por lo tanto, la literatura científica establece que su aplicación principal en el sector biomédico es en forma de recubrimientos de película delgada sobre sustratos metálicos más tenaces [18].

Entre los carburos, el carburo de silicio (SiC) y el carburo de titanio (TiC) se utilizan para mejorar la resistencia frente a entornos fisiológicos altamente corrosivos. De manera análoga, la cerámica a base de nitruros se deposita sobre implantes metálicos para dotarlos de una resistencia combinada a la corrosión galvánica y al desgaste mecánico, factores críticos para maximizar la vida útil del implante en el organismo y evitar la liberación de iones citotóxicos [18].

Recubrimientos Poliméricos y Orgánicos.

A diferencia de los recubrimientos cerámicos, cuyo principal atributo es la resistencia mecánica y la barrera dieléctrica, los recubrimientos poliméricos destacan por su versatilidad química y adaptabilidad biológica. Con el desarrollo continuo de la ciencia de los polímeros, estas películas orgánicas pueden ser diseñadas para tener funciones biomédicas complejas y avanzadas [19].

Se distinguen dos grandes grupos según su origen: los polímeros sintéticos y los biopolímeros (o biomoléculas poliméricas). Estos últimos, sintetizados a partir de fuentes naturales (animales, plantas, bacterias u hongos), han tomado gran relevancia

en la industria debido a que su origen biológico les confiere una excelente biocompatibilidad y un riesgo mínimo de rechazo inmunológico [20].

Desde el punto de vista fisicoquímico, los recubrimientos poliméricos se clasifican en polímeros zwitteriónicos (ej. fosforilcolina), polímeros no iónicos (ej. polietilenglicol o PEG) y biomacromoléculas como el quitosano o la heparina. A diferencia de algunas cerámicas que requieren deposición por vacío, estos polímeros se integran al sustrato metálico mediante estrategias de adsorción física, autoadhesión o injerto químico. Esta flexibilidad permite recubrir el implante para lograr rendimientos biológicos específicos que la cerámica no puede ofrecer por sí sola, tales como lubricación mejorada, efecto anti-incrustante, acción antibacteriana, mitigación de la inflamación y liberación controlada de fármacos en el tejido circundante [19].

Recubrimientos Compuestos, Multicapa o Híbridos

A pesar de las ventajas individuales de los cerámicos y los polímeros, la ingeniería de superficies biomédica reconoce que rara vez un solo material cumple con todos los requisitos clínicos, tribológicos y electroquímicos de un implante. Para superar estas barreras, el desarrollo de sistemas compuestos, híbridos o multicapa se ha establecido como uno de los enfoques principales para resolver los fallos asociados con el uso de polímeros o cerámicas de forma aislada [21].

En el caso de las cerámicas, las propiedades mecánicas limitadas (como la baja tenacidad a la fractura) de una capa monolítica se pueden superar mediante el diseño de recubrimientos compuestos o con más de una capa de material, disminuyendo así las limitaciones individuales de cada componente. Los materiales compuestos cerámicos proporcionan propiedades globales muy superiores en comparación con los materiales individuales, permitiendo su uso generalizado en restauraciones sometidas a estrés mecánico continuo [17].

De manera complementaria, en el ámbito de los polímeros, se pueden conseguir propiedades físicas, químicas y biológicas equilibradas mediante la mezcla o deposición secuencial de estos con bases inorgánicas [19]. Un ejemplo de diseño de recubrimiento protector integral suele consistir en depositar una capa base cerámica densa y bioinerte (ejemplo TiN o SiN) directamente sobre la superficie de alguna aleación metálica para garantizar el aislamiento electroquímico; y, si la aplicación lo requiere, superponer fases secundarias (cerámicas o poliméricas) que mejoren la interacción con el tejido. Mediante esta combinación, los recubrimientos compuestos logran disminuir la corrosión y proporcionar una biocompatibilidad superior a la de sus constituyentes individuales [17].

- 2.3.2 Principios de protección por recubrimiento: barrera física, aislamiento electroquímico, biocompatibilidad superficial.

Esencialmente, el éxito de los bioimplantes depende no solo de sus propiedades, sino también de sus superficies, que son las que interactúan con los tejidos del cuerpo humano [17].

La mayoría de las estrategias comúnmente utilizadas en la industria para controlar la degradación metálica no son aplicables dentro del cuerpo humano; es imposible alterar la química del entorno, controlar los niveles de oxígeno disuelto, añadir inhibidores químicos, modificar el pH sistémico, reducir la temperatura o aplicar sistemas de protección catódica o anódica [4]. En consecuencia, el primer paso para el control de la corrosión en el cuerpo humano es un diseño cuidadoso del implante, con el fin de evitar grietas y celdas de concentración que propicien el fenómeno, así como la adecuada selección del material y la modificación de su superficie.

El éxito clínico de un biomaterial no depende exclusivamente de sus propiedades mecánicas (en volumen), sino que está críticamente dictado por las propiedades fisicoquímicas de su superficie, la cual es la única región que interactúa directamente con los tejidos y fluidos del cuerpo humano [17].

Para aislar el sustrato metálico (en este caso la aleación Ni-Cr-Mo), de este entorno agresivo, la modificación superficial mediante recubrimientos se basa en dos principios de protección primarios:

1. **Barrera física:** El recubrimiento debe poseer una estructura densa y libre de defectos (porosidades o microgrietas). Su función es impedir la difusión y el contacto directo de las especies oxidantes del fluido corporal (agua y iones cloruro, por ejemplo) con la superficie reactiva del metal.
2. **Aislamiento electroquímico:** Además de bloquear el transporte de masa, los recubrimientos cerámicos actúan como aislantes eléctricos (dieléctricos). Al poseer una alta resistencia a la transferencia de carga, interrumpen el circuito de las microceldas galvánicas formadas en el sustrato (como las inducidas por las fases ricas en berilio), impidiendo el flujo de electrones necesario para que ocurran las reacciones anódicas de disolución y catódicas de reducción.

Desde la perspectiva de la interacción biológica, los recubrimientos para aplicaciones biomédicas se clasifican en tres grandes grupos: (a) recubrimientos bioinertes, (b) bioactivos y (c) biorreabsorbibles [17]. Para el propósito de inhibir la corrosión en aleaciones metálicas, el enfoque se centra en los recubrimientos bioinertes, los cuales no desencadenan ninguna respuesta en el tejido anfitrión ni se degradan con el tiempo.

2.4 Recubrimientos de nitruro de silicio (SiN).

- 2.4.1 Estructura, composición y propiedades del SiN.

El nitruro de silicio (SiN) es una cerámica técnica avanzada de tipo no óxido, caracterizada por enlaces predominantemente covalentes entre los átomos de silicio y nitrógeno.

A nivel nanométrico y microestructural, el SiN se considera un compuesto de cerámica-vidrio [22]. Su arquitectura interna no es completamente homogénea; está constituida por granos cristalinos (típicamente en sus fases alotrópicas α y β) que se encuentran integrados y unidos por fases amorfas en los límites de grano [22]. La fase cristalina β SiN, en particular, desarrolla granos alargados en forma de aguja durante su sinterización o deposición. Con este tipo de configuración los granos alargados actúan como un refuerzo interno que desvía la propagación de microgrietas, otorgándole a esta cerámica tenacidad a la fractura, diferenciándola del comportamiento puramente frágil de otras cerámicas convencionales.

- 2.4.2 Propiedades relevantes para aplicaciones biomédicas.

Debido a la estructura descrita, el SiN posee una combinación de propiedades que pueden ser diseñadas específicamente para cumplir con los rigurosos requisitos de los bioimplantes, como lo es su desempeño termomecánico y tribológico, pues a diferencia de la mayoría de los materiales cerámicos que fallan de por su fragilidad, el nitruro de silicio puede resistir la fractura gracias a su alta tenacidad. Se le considera una clase de material comparable al acero estructural en cuanto a confiabilidad mecánica [22]. Soporta altos niveles de estrés mecánico, exhibiendo valores de resistencia a la compresión excepcionales, cercanos a los 4000 MPa [22]. Además de su tenacidad, presenta una alta resistencia al desgaste y un bajo coeficiente de fricción [22], características estrictamente necesarias para soportar las cargas cíclicas y la masticación en aplicaciones dentales y ortopédicas de alta carga.

Por otra parte, esta su biocompatibilidad y a lo que se podría llamar un dualismo biológico, debido a que más allá de sus propiedades estructurales, el nitruro de silicio es un potente material bioactivo con una característica casi única en la ciencia de materiales: su dualismo osteogénico y antibacteriano [22]. La química superficial del SiN promueve reacciones que inhiben simultáneamente la proliferación de bacterias, mientras que, al mismo tiempo, favorecen la integración tisular [22]. Esta combinación de inercia química frente a la corrosión, resistencia mecánica superior a las aleaciones clásicas de titanio y acción antibacteriana, lo ha posicionado como un material

emergente altamente prometedor para la restauración y recubrimiento de implantes dentales [23].

- 2.4.3 Métodos de obtención de recubrimiento del SiN:

La síntesis de películas delgadas de nitruro de silicio con calidad nanométrica y arquitecturas controladas requiere tecnologías de deposición en vacío. Las técnicas empleadas se dividen en dos grandes categorías: Deposición Química de Vapor (CVD) y Deposición Física de Vapor (PVD).

Por la parte de la deposición química de vapor (CVD) este método se basa en reacciones químicas de precursores gaseosos que se descomponen y reaccionan sobre la superficie del sustrato para formar la película sólida [24]. Aunque permite obtener recubrimientos de SiN de excelente calidad y conformabilidad, el CVD térmico tradicional requiere temperaturas de sustrato muy elevadas. Para aleaciones dentales como el Ni-Cr-Mo, las temperaturas elevadas representan una limitación crítica. Estudios previos que someten estas aleaciones a ciclos térmicos de alta temperatura (como los procesos de cocción de porcelana) han demostrado que el estrés térmico altera significativamente los valores de microestructura y microdureza de la aleación base, y promueve un aumento en la liberación de iones tóxicos como el Níquel [25]. Por lo tanto, se hace indispensable el uso de técnicas de deposición a baja temperatura para preservar la integridad de las fases eutécticas del berilio y evitar la degradación térmica del sustrato antes de aplicar el recubrimiento.

En contraste al CVD, las técnicas PVD implican la vaporización física de un material sólido (blanco o cátodo) y su posterior condensación sobre el sustrato, sin que ocurran reacciones químicas complejas en la fase gaseosa (a menos que se introduzca un gas reactivo) [26]. Su principal ventaja biomédica es que operan a temperaturas de sustrato significativamente menores (generalmente entre temperatura ambiente y 400 °C), lo que preserva la integridad metalúrgica de la aleación Ni-Cr-Mo [27].

Dentro de la familia PVD, la técnica de *Sputtering* (pulverización catódica) es el estándar industrial y de investigación para depositar biocerámicas. El principio de este procedimiento consiste en introducir un gas inerte (generalmente Argón) en una cámara de alto vacío. Al aplicar una diferencia de potencial, el gas se ioniza formando un plasma. Los iones positivos de Argón (Ar^+) son acelerados hacia el material base (cátodo o *target*), bombardeándolo con suficiente energía cinética para expulsar (pulverizar) átomos de su superficie. Estos átomos expulsados viajan a través del vacío y se depositan sobre el sustrato metálico formando la película de SiN.

Para la deposición de cerámicas dieléctricas como el nitruro de silicio, el Sputtering convencional de corriente continua (DC) es inviable. Al ser el SiN un aislante eléctrico, el bombardeo continuo de iones positivos causaría una acumulación rápida de carga superficial en el cátodo, "apagando" el plasma y deteniendo el proceso.

Para solucionar esto, se emplea RF Sputtering, donde se aplica una fuente de alimentación de radiofrecuencia (a 13.56 MHz generalmente). La alternancia de polaridad a esta alta frecuencia permite que los electrones neutralicen la carga positiva acumulada en el cátodo dieléctrico durante cada ciclo, manteniendo un plasma estable. Adicionalmente, el sistema se asiste con un Magnetrón (el cual es un arreglo de imanes detrás del cátodo) que junta los electrones del plasma cerca de la superficie del blanco. Este confinamiento magnético aumenta la tasa de ionización del gas, incrementando la velocidad de deposición y permitiendo operar a presiones de vacío más bajas, lo que resulta en películas de SiN más densas, puras y con mejor adherencia al sustrato de Ni-Cr-Mo.

- 2.4.4 Parámetros críticos del proceso de sputtering: presión, potencia, gas, tiempo, distancia cátodo-sustrato.

La morfología y propiedades protectoras del recubrimiento no dependen del material base, sino de la optimización estricta de las variables de deposición. Un desequilibrio en estos parámetros resulta en películas porosas o con altos esfuerzos residuales, lo cual es fatal para el aislamiento de las microceldas galvánicas en aleaciones Ni-Cr-Mo.

El primero de los parámetros es la potencia de radiofrecuencia, debido a que la potencia aplicada al magnetrón determina la densidad del plasma y la energía cinética de los iones de argón (Ar^+) que bombardean el blanco. Esto quiere decir que: a mayor potencia aumenta la tasa de pulverización y, por ende, la velocidad de deposición. Adicionalmente, los átomos llegan al sustrato con mayor energía, lo que incrementa la movilidad superficial y genera películas más densas y adherentes. Aunque si se excede la potencia optima produce calentamiento excesivo en el sustrato y genera esfuerzos residuales [28].

De ahí se podría considerar a la presión de trabajo pues define la cantidad de gas en la cámara de vacío y dicta la distancia promedio que viaja una partícula antes de chocar con otra. Si se tiene una baja presión los átomos pulverizados sufren pocas colisiones y llegan al sustrato con alta energía direccional, formando recubrimientos extremadamente densos. Mientras que al tener una alta presión incrementa las colisiones en el plasma. Las partículas pulverizadas pierden su energía cinética antes de llegar al sustrato. Esto produce películas con crecimiento columnar abierto y alta porosidad [29].

En el proceso de Sputtering es importante la distancia que tiene el material a pulverizar y el sustrato. Va de la mano con la presión de trabajo, debido a que a una distancia muy corta se genera calentamiento por plasma, lo que ocasiona daños superficiales. Contrariamente a una distancia muy larga el flujo de átomos se puede dispersar y perder energía, ocasionando en películas con poca adherencia mecánica [29, 30].

Por último, el tiempo de deposición se puede considerar un parámetro lineal teniendo condiciones estables de plasma, con ello, controlando el espesor final del recubrimiento cerámico.

2.5 Corrosión en medios simulados del cuerpo humano

- 2.5.1 Concepto de “fluido corporal simulado” (Simulated Body Fluid, SBF).

La evaluación directa de la degradación de un biomaterial *in vivo* presenta limitaciones en las etapas iniciales de investigación debido a la complejidad de las variables biológicas, los altos costos y las estrictas regulaciones éticas. Por lo tanto, el paso para predecir el comportamiento electroquímico de implantes metálicos recubiertos es la realización de pruebas *in vitro* utilizando soluciones que repliquen el entorno fisiológico.

El Fluido Corporal Simulado (SBF, por sus siglas en inglés) es una solución acuosa acelular sintética, introducida originalmente por T. Kokubo a principios de la década de 1990. Su diseño tiene un propósito fundamental: poseer una concentración de iones inorgánicos casi idéntica a la del plasma sanguíneo humano [31].

En el contexto de la protección contra la corrosión, el concepto del SBF trasciende su uso tradicional (que es evaluar la bioactividad o precipitación de apatita). Para aleaciones como el Ni-Cr-Mo recubierto con SiN, el SBF actúa como un buen candidato para simulación. Proporciona el medio iónico conductor necesario para que se desarrollen las reacciones anódicas y catódicas, permitiendo medir la eficacia del recubrimiento cerámico para inhibir el flujo de electrones de las microceldas galvánicas [32].

La agresividad corrosiva del SBF no radica en una acidez extrema, sino en su alta carga iónica y sus condiciones termodinámicas. Para que los ensayos electroquímicos tengan validez clínica y predictiva, el SBF debe prepararse y evaluarse bajo condiciones que simulen el estrés fisiológico. Como podría ser mantener la alta carga iónica en su composición, mantener un control en el nivel de pH y emplear baños térmicos que imiten la temperatura corporal.

3. Metodología Experimental

3.1 Material base

Como material base se emplearon tres probetas cilíndricas de una aleación comercial de níquel-cromo-molibdeno (Ni-Cr-Mo), distribuidas bajo la marca VeraBond MR. Cada probeta presentó una altura aproximada de 1.3 cm y un diámetro de 7.9 mm.

De acuerdo con la información proporcionada por el fabricante, la composición nominal de la aleación es la siguiente:

Tabla 3. Composición nominal de la aleación empleada proporcionada por Aalbadent [33].

Elemento	Níquel	Cromo	Molibdeno	Al, Be, Co
Porcentaje en peso %	77.9	12.6	5	4.5

3.2 Preparación de muestras

Como primer paso del procedimiento experimental, el material fue seccionado hasta obtener probetas de 2 mm de espesor. Para este proceso se empleó una máquina de corte de precisión Mecatome T180 (Presi®), equipada con un disco de diamante.



Figura 1. Máquina de Microcorte Mecatome T180 (Presi®).

El equipo se configuró a una velocidad de 550 rpm, utilizando refrigeración continua durante el corte con el objetivo de evitar el sobrecalentamiento y posibles alteraciones microestructurales del material.

El sistema permite dos modos de operación: mediante descenso controlado con contrapesos o por aplicación manual de carga. En este trabajo se optó por el modo manual, asegurando un descenso gradual del portamuestras hasta completar el seccionado. Se obtuvieron un total de 15 secciones.

Una vez obtenidas las secciones metálicas, fue necesario preparar su superficie para realizar los análisis posteriores. Este proceso incluyó el nivelado, lijado y pulido de las probetas, con el fin de obtener superficies planas y uniformes adecuadas para el análisis metalográfico.

Durante el seccionado, se observaron ligeras variaciones en el espesor y el ángulo de corte entre las distintas muestras, debido a que no todas fueron obtenidas el mismo día y a las diferencias en la posición dentro del portamuestras. Por esta razón, se realizó un nivelado inicial utilizando una lija de grano 80, con una velocidad de 600 rpm, cuidando de no eliminar material en exceso.

Posteriormente, se efectuó el lijado progresivo con lijas de granulometría 150, 220, 300, 400, 600, 800 y 1000, empleando una velocidad de 500 rpm y un tiempo aproximado de 1 a 2 minutos por etapa. En cada cambio de lija, las probetas se rotaron 90° para generar trazos perpendiculares entre una y otra etapa, asegurando así la eliminación uniforme de las rayas anteriores.

Durante el proceso de lijado se empleó agua como medio lubricante y refrigerante, con el fin de evitar el sobrecalentamiento de la muestra, reducir la fricción, y remover las partículas metálicas y abrasivas generadas. Esto permitió obtener una superficie homogénea y libre de rayas profundas, adecuada para el posterior ataque químico y observación metalográfica.

En la etapa final, correspondiente al grano 1000, se redujo la velocidad a 300 rpm para trabajar con mayor control y precisión. Al concluir el lijado, las muestras fueron enjuagadas con agua destilada y secadas con aire caliente, a fin de evitar la formación de óxidos superficiales.

El pulido metalográfico se realizó a una velocidad de 80 rpm, empleando un paño de pulido metalográfico y suspensión de alúmina (0.1 μm) como medio abrasivo. Esta velocidad reducida permitió minimizar la aparición de rayas superficiales y obtener un acabado tipo espejo. Finalmente, las probetas se limpiaron nuevamente con agua destilada y aire caliente para garantizar una superficie libre de contaminantes.

Tanto para el proceso de lijado y de pulido se utilizó una Máquina pulidora y rectificadora metalográfica semiautomática modelo MP-1B (OEM) la cual se muestra en la Figura 2.

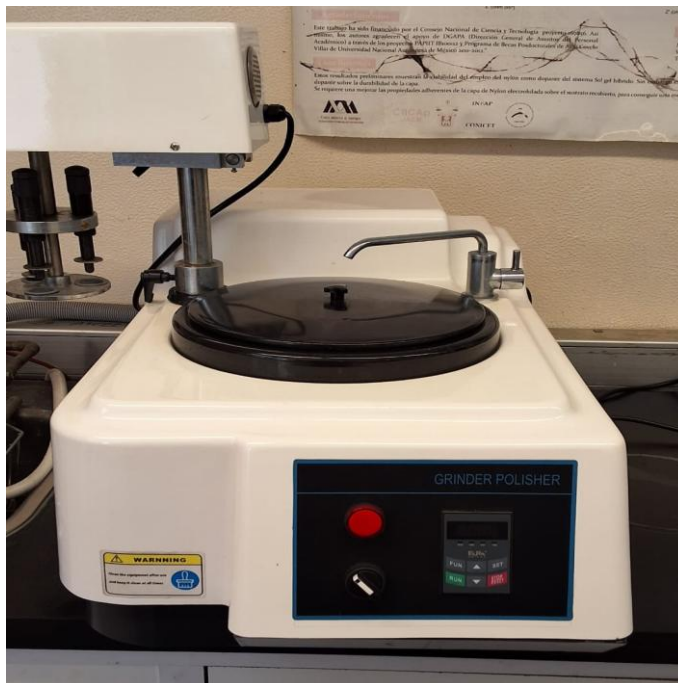


Figura 2. Equipo MP-1B utilizado en el laboratorio CENISA.

Con todas las muestras preparadas, se procedió a dividir las 15 muestras obtenidas en tres grupos, procurando que las variaciones de espesor entre ellos fueran mínimas, con el objetivo de mantener la homogeneidad experimental en las etapas posteriores.

3.3 Metalografía y microscopía óptica.

Para el revelado de la microestructura del material se usó el ataque químico mostrado en la Tabla 4:

Tabla 4. Composición química del ataque químico utilizado.

Compuesto	Cantidad [ml]
Ácido acético glacial	5
Ácido nítrico	5

La muestra tratada con este reactivo se sometió a un tiempo de inmersión de 12 segundos, obteniéndose un revelado claro y uniforme que permitió distinguir adecuadamente la microestructura del material sin dañar la superficie.

Para la captura de las imágenes se utilizó un microscopio óptico marca Weiyee modelo WY-3230, conectado a una cámara Teledyne Lumenera modelo Ininity1-2BC. El procesamiento de las imágenes fue con el software ¡Works 2.0 de Nahwoo Trading Co.

3.4 Estimación de propiedades mecánicas.

Para esta parte se utilizó un micro durómetro digital Vickers, marca DTEC modelo HVS-1000. Para este propósito se utilizaron 2 secciones de la probeta, realizando 20 indentaciones a cada una. Se configuró el equipo para que aplicara una carga de 1kgf durante 10 segundos

sobre la muestra, de esta manera se aseguró que las mediciones obtenidas fueran las adecuadas para nuestro trabajo. El equipo se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Equipo HVS-1000 utilizado en el laboratorio CENISA.

3.5 Deposición del recubrimiento de SiN

La deposición de las películas de nitruro de silicio se llevó a cabo mediante la técnica de pulverización catódica por magnetrón de radiofrecuencia (RF Sputtering). Para ello, se utilizó un sistema de diseño propio construido por el grupo de investigación de Fotónica de Silicio del Instituto de Física de la UNAM, empleando un blanco cerámico de SiN. El proceso se realizó en una atmósfera de gas Argón (Ar) a una presión de trabajo de 4×10^{-2} Torr. Para estandarizar el crecimiento de la película, en todas las muestras se fijó una potencia de RF de 60 W, una distancia cátodo-sustrato de 8 cm y una temperatura de calentamiento del sustrato de 300 °C durante un tiempo de deposición continuo de 60 minutos. [34]

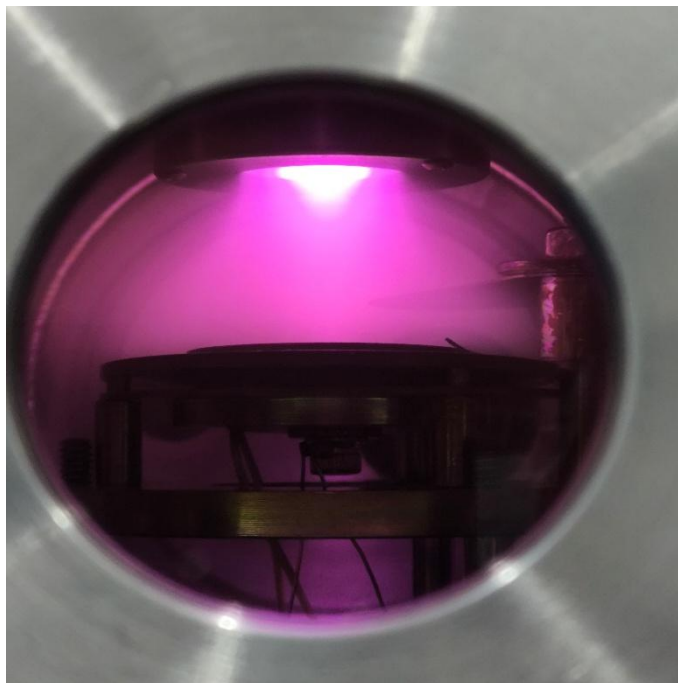


Figura 4. Cámara de deposición.

3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/SEM)

Para el envío de las muestras a estudiar por SEM, bastó con asegurarse que las piezas no estuvieran sucias, respecto a manchas de grasa o huellas dactilares, pues pasado el proceso de preparación metalográfica, así como después de la deposición del recubrimiento de SiN, se guardaron en un recipiente hermético donde no les diera humedad ni calor.

Para esta caracterización se empleó un microscopio electrónico de barrido JEOL FESEM 7500 JSM a 15kV, se capturaron distintas imágenes a distintos aumentos: x250, x500, x1000, x4000, x75000, x150000 y acoplado a un detector EDS, con este último se pudo realizar el estudio correspondiente y obtener la composición de nuestro material.

3.7 Ensayos de corrosión

3.7.1 Medios de ensayo: SBF (Simulated Body Fluid) y NaCl al 3.5%

Para los ensayos de corrosión se utilizaron dos medios de ensayo, debido a la disposición de recursos de ese momento. Para el procedimiento de curvas de polarización potenciodinámica se utilizó una disolución de NaCl al 3.5%.

Mientras que para los procedimientos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se hizo uso de fluido corporal simulado (SBF) con un pH de 7.42, con la composición que se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición del SBF utilizado.

Compuesto	Cantidad
-----------	----------

NaCl	8.036 g/l
NaHCO ₃	0.352 g
KCl	0.225 g
K ₂ HPO ₄ 3H ₂ O	0.230 g
MgCl ₂ 6H ₂ O	0.311 g
1.0 M- HCl	40 ml
CaCl ₂	0.293 g
Na ₂ SO ₄	0.072 g
TRIS	6.063 g
+ TRIS (ajuste de pH)	0.2 g

3.7.2 Curvas de polarización

Para evaluar el comportamiento electroquímico de las muestras, se realizaron ensayos de polarización lineal mediante un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N, empleando el software Nova de *Metrohm* para el control y adquisición de datos.

El montaje electroquímico consistió en una celda de tres electrodos en una disolución de NaCl 3.5% a temperatura ambiente y a 37 °C:

- Electrodo de trabajo: muestras metálicas: 1 de Ni-Cr-Mo y 1 de Ni-Cr-Mo recubierta con SiN.
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl (3 M KCl).
- Electrodo auxiliar: lamina de grafito.

El barrido de potencial se configuró en modo lineal, con los siguientes parámetros que se muestran en la Tabla 6:

Tabla 6. Valores utilizados en la configuración del equipo para CPP.

Parámetro	Valor	Unidad
Potencial inicial	-0.6	V. vs Ref
Potencial final	0.9	V vs Ref
Velocidad de barrido	0.001	V/s

Con el equipo configurado y conectado debidamente a la celda electroquímica previamente armada se procedió a ejecutar el procedimiento desde el programa Nova. Para la realización del experimento a 37°C se conectó un equipo de baño térmico que permitiera mantener la temperatura a lo largo del procedimiento. Terminada la experimentación se sacaron las muestras de las celdas y se desechó el electrolito usado.

Se guardaron los datos obtenidos por el software Nova para su posterior análisis y obtención de datos clave como E_{corr} y el I_{corr} , así como graficar las imágenes correspondientes con el software Origin 8.5 Pro.

3.7.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

De igual forma que para las curvas de polarización, para los análisis de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) se utilizó el mismo equipo AUTOLAB.

El montaje electroquímico consistió en una celda de tres electrodos en una disolución de SBF:

- Electrodo de trabajo: muestras metálicas 1 de Ni-Cr-Mo y 1 de Ni-Cr-Mo recubierta con SiN.
- Electrodo de referencia: Ag/AgCl (3 M KCl).
- Electrodo auxiliar: lamina de grafito.

Tabla 7. Valores utilizados en la configuración del equipo para EIS.

Parámetro	Valor	Unidad
Primera frecuencia aplicada	1E+05	Hz
Última frecuencia aplicada	1E-02	Hz
Número de frecuencias	10	Por década
Amplitud	0.01	V_{RMS}

Con el equipo configurado y conectado debidamente a la celda electroquímica previamente armada se procedió a ejecutar el procedimiento desde el programa Nova. Para la realización del experimento se conectó un equipo de baño térmico que permitiera mantener la temperatura de 37°C a lo largo del procedimiento. A lo largo de las 432 horas se dejó a las muestras en contacto con el electrolito y solo se conectaba al potenciostato cada que se requería hacer la medición. En este procedimiento se utilizó un capilar de Luggin por la agresividad del medio. Terminada la experimentación se sacaron las muestras de las celdas y se desechó el electrolito usado.

Se guardaron los datos obtenidos por el software Nova para su posterior análisis y obtención de datos clave como el módulo de impedancia y el ángulo de fase, así como graficar los diagramas correspondientes con el software Origin 8.5 Pro.

En la Figura 5 se muestra el modelo de potenciostato empleado para las pruebas electroquímicas.



Figura 5. Potenciostato empleado para las técnicas electroquímicas.

3.8 Resumen de la metodología experimental.

En la Figura 6 se muestra un diagrama en el que se resume la metodología experimental llevada a cabo en este trabajo.

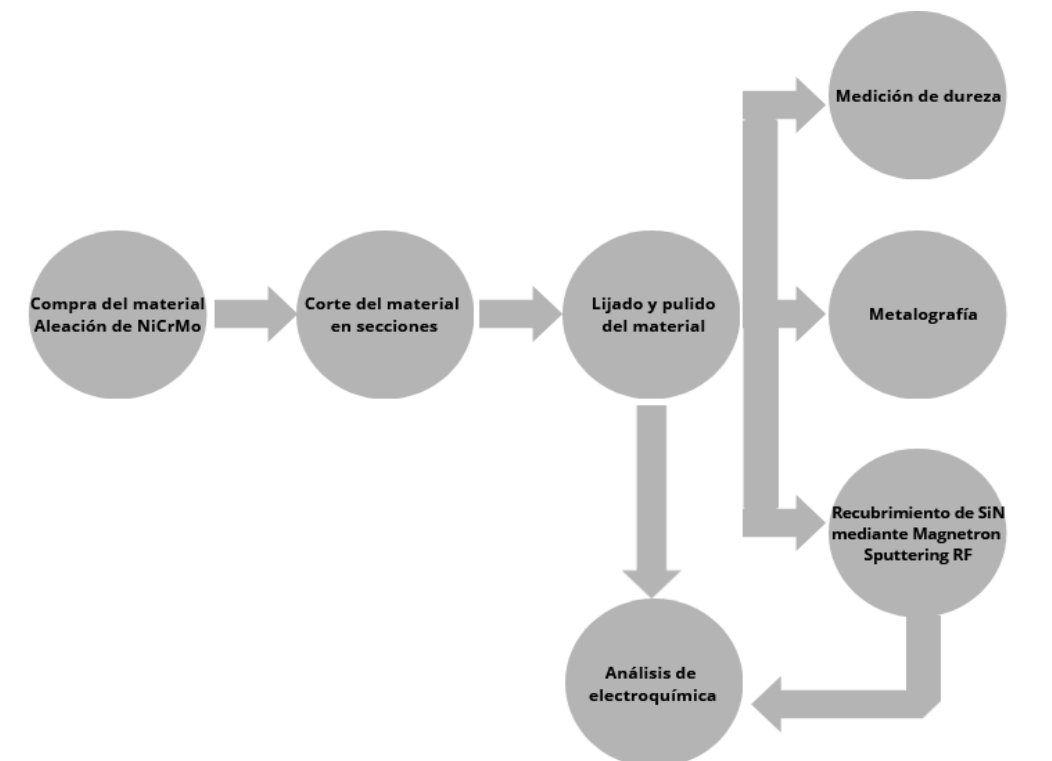


Figura 6. Resumen gráfico de la metodología experimental.

4. Resultados y Discusión.

4.1 Caracterización del material base

- 4.1.1 Microestructura

En la Figura 7 se muestra la microestructura de la aleación Ni-Cr-Mo a 10 aumentos. Se puede observar que existe una morfología dendrítica en consecuencia a su proceso de fabricación que fue por colada (*As-cast*), es decir, las dendritas se formaron por las diferencias de temperatura en la solución al momento de la colada y su solidificación. La parte clara y lisa corresponde al núcleo de las dendritas, formado principalmente por Fase γ (Gama) [35]. Esta fase Gama es la predominante en las aleaciones de Ni-Cr-Mo.

Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión, la matriz primaria juega un papel importante; el alto contenido de Cromo disuelto en ella garantiza la formación de una capa pasivante de óxido de cromo uniforme, protegiendo el núcleo de la estructura contra el ataque químico en el entorno oral [35, 12]. Mecánicamente, la Figura 8 permite identificar claramente las orientaciones de crecimiento de los distintos granos. Se observan conjuntos de dendritas creciendo en direcciones paralelas que chocan abruptamente con colonias adyacentes, formando los límites de grano macroscópicos. Aunque la matriz de Níquel aporta una excelente ductilidad base, es precisamente en estas extensas fronteras de grano donde se concentrarán las tensiones mecánicas macroscópicas y donde recaerá la responsabilidad de evitar la deformación a altas temperaturas.

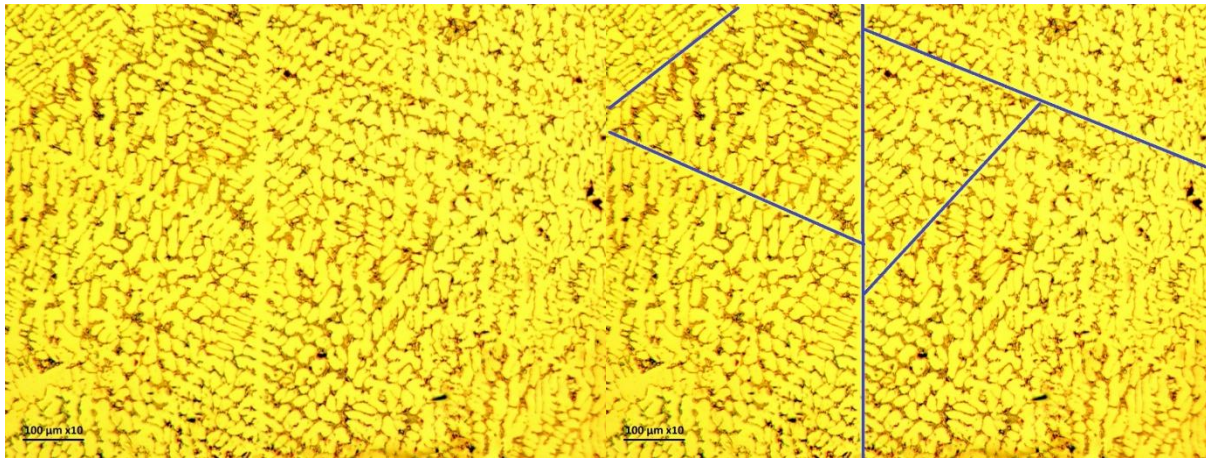


Figura 7. Microestructura de Ni-Cr-Mo a 10 aumentos obtenida por microscopía óptica.

Figura 8. División de la orientación de crecimiento.

En la Figura 9, la micrografía a 60 aumentos se ve de mejor manera el fenómeno de segregación química ocurrido durante el enfriamiento. El contraste revela núcleos dendríticos claros (fase γ) rodeados por una red oscura interdendrítica. Esta red corresponde a una fase eutéctica lamelar formada por el último líquido residual, rico en

Molibdeno y Berilio [35]. En términos de propiedades mecánicas, esta estructura dual es la que proporciona la dureza de la aleación. En los núcleos claros reside el Aluminio disuelto, el cual, promueve la formación de nanoprecipitados del compuesto intermetálico (γ' Ni₃Al), otorgando un endurecimiento por precipitación. Este fenómeno se fundamenta en la disminución del límite de solubilidad del Aluminio en la matriz de Níquel al disminuir la temperatura, como se ilustra en el diagrama de fases binario Al-Ni (Figura 10). El comportamiento y la formación de esta fase gama prima dependen directamente de la cantidad de Ni y Al presentes.

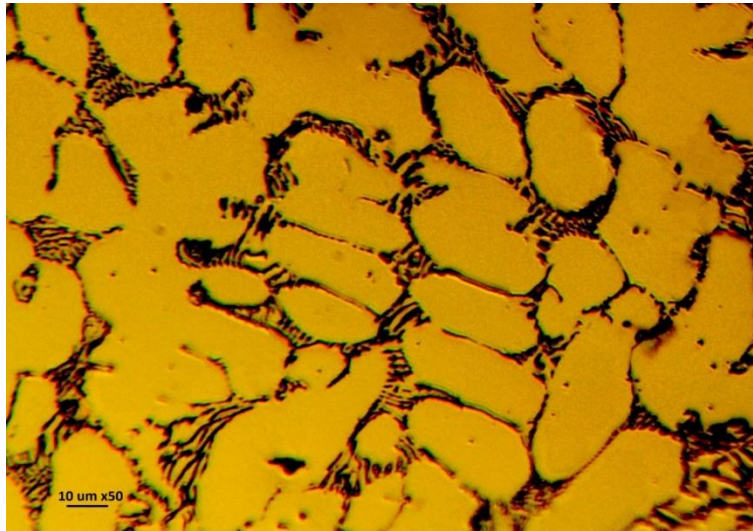


Figura 9. Microestructura de Ni-Cr-Mo a 60 aumentos obtenida por microscopía óptica.

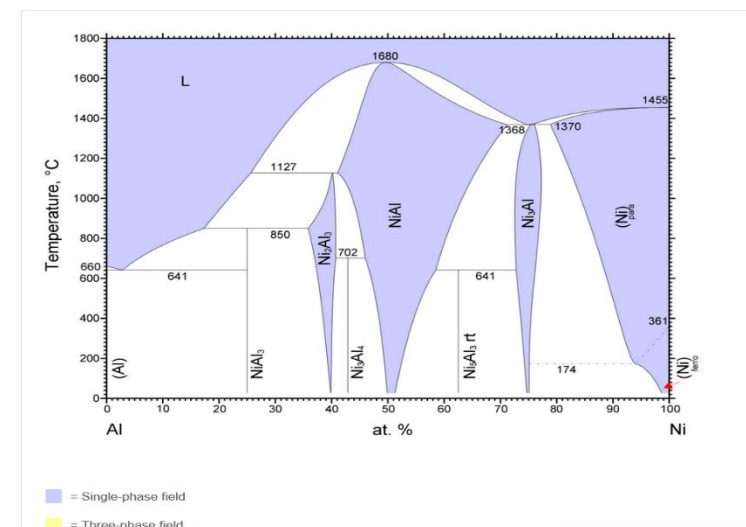


Figura 10. Diagrama de fases binario Al-Ni obtenido de Materials Springer. [36]

Simultáneamente, la segregación de Molibdeno en la red oscura promueve la formación de carburos que anclan la estructura. Se ha demostrado experimentalmente que el Molibdeno tiene un alto potencial para mejorar la resistencia a la fluencia de las superaleaciones a base de níquel [37].

Sin embargo, esta misma segregación afecta de manera negativa el comportamiento de su resistencia a la corrosión localizada. La diferencia de potencial electroquímico entre la fase gama y la red eutéctica rica en Berilio crea microceldas galvánicas. Esto hace que las zonas interdendríticas sean más susceptibles al ataque químico, lo cual se evidencia por la rápida reacción al ataque con el reactivo de ácido nítrico y acético utilizado para revelar esta misma imagen.

En la Figura 11 podemos ver la microestructura del material a 1000 aumentos capturada mediante SEM usando electrones secundarios, con esta calidad de imagen podemos percibir la presencia de zonas oscuras que se encuentran dentro de la dendrita en la fase gamma, y como se mencionaba ya en la discusión de la Figura 9 el aluminio se encuentra disuelto en esta fase como compuesto intermetálico (γ' Ni₃Al).

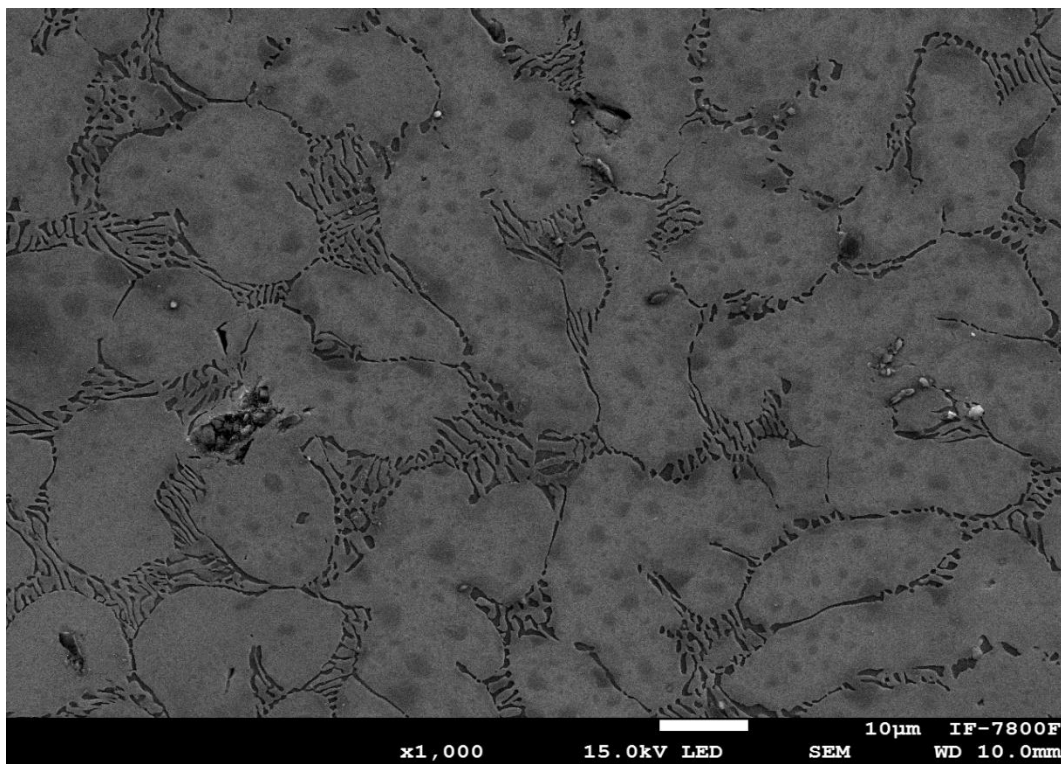


Figura 11. Microestructura de Ni-Cr-Mo a 1000 aumentos obtenida por SEM.

Esto se confirma gracias a los estudios de EDS, realizados sobre la zona de la matriz dendrítica, Figura 12. En los resultados obtenidos (Figura 13, Tabla 8) se encontró que efectivamente el níquel es el elemento predominante seguido por el cromo, correspondiente a la fase gama. Sin embargo, lo importante a destacar es la presencia del aluminio disuelto en esta zona, mostrando la existencia de la fase gama prima. También se muestra al Molibdeno disuelto en la matriz, lo cual confirma el endurecimiento por solución sólida.

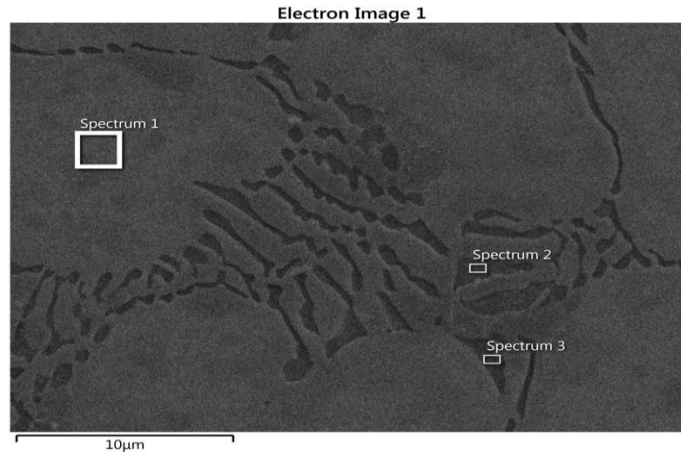


Figura 12. Zona de analisis 1: Centro de la dendrita.

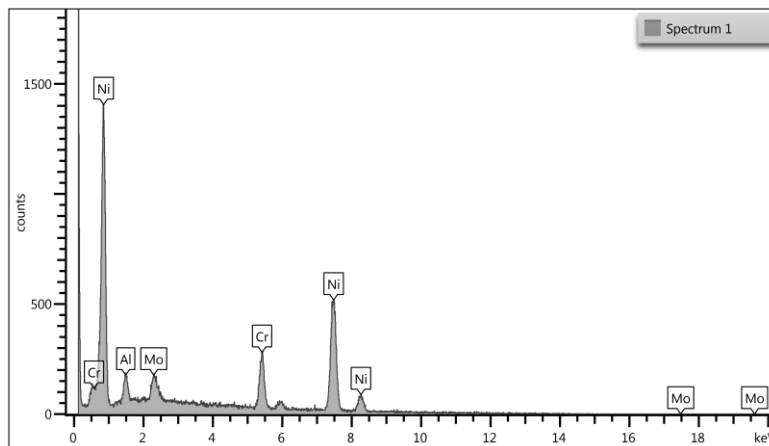


Figura 13. Espectro EDS de la aleacion Ni-Cr-Mo en el centro de la dendrita.

Tabla 8. Composición elemental de la muestra obtenida por EDS en la región centro de la dendrita.

Element	Line Type	Apparent Concentration	K Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
Al	K series	0.13	0.00090	3.22	0.21	6.76
Cr	K series	0.98	0.00980	13.99	0.40	15.25
Ni	K series	5.22	0.05222	77.64	0.57	74.95
Mo	L series	0.25	0.00248	5.15	0.44	3.04
				100.00		100.00

Por otra parte, se realizó también un análisis de EDS en una lamela de la zona interdendrítica (Figura 14), dándonos resultados interesantes (Figura 15, Tabla 9). Es importante destacar que se identificó la presencia de carbono, que puede deberse a una mínima adición a la fórmula del fabricante y da pauta a la formación de carburos en esta zona. El berilio es probable que se encuentre en esta zona, sin embargo, por su bajo nivel de energía el sistema de medición (EDS) no puede detectarlo y es por ello por lo que no se muestra en la composición del material, pero se puede intuir que hay presencia de este elemento pues los niveles de Cromo y Molibdeno bajaron considerablemente en comparación de la zona dendrítica.

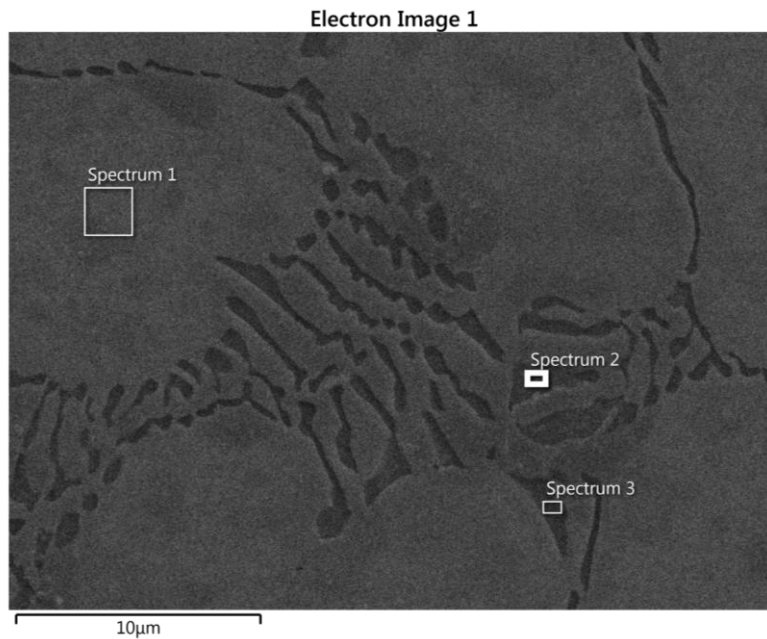


Figura 14. Zona de analisis 2: Región interdendrítica.

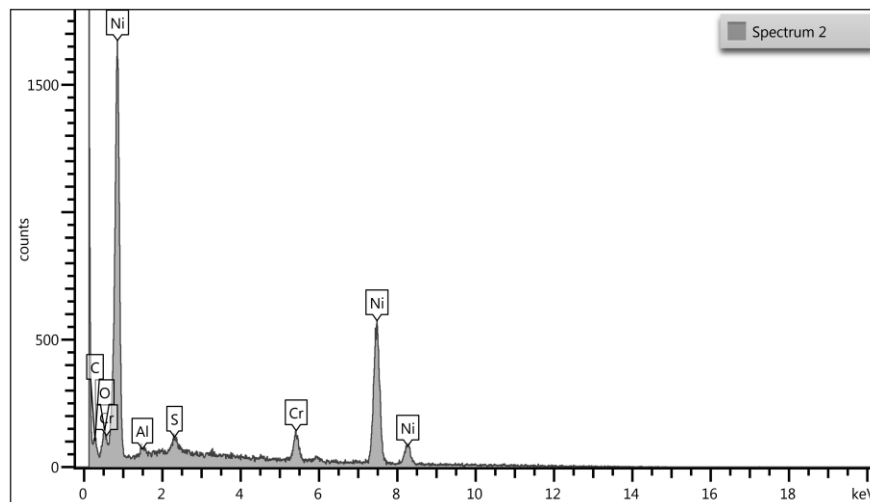


Figura 15. Espectro EDS de la aleacion Ni-Cr-Mo en su región interdendrítica.

Tabla 9. Composición elemental de la muestra obtenida por EDS en la zona interdendrítica.

Element	Line Type	Apparent Concentration	K Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %
C	K series	0.13	0.00131	10.09	1.59	33.56
O	K series	0.17	0.00059	1.96	0.59	4.90
Al	K series	0.03	0.00022	0.77	0.15	1.14
S	K series	0.06	0.00055	1.01	0.15	1.26
Cr	K series	0.42	0.00417	5.80	0.31	4.46
Ni	K series	5.42	0.05419	80.37	1.55	54.69
Total:				100.00		100.00

- **4.1.2 Microdureza**

La Tabla 10 muestra los valores de microdureza de las probetas evaluadas. Se obtuvieron altos valores de dureza 501.71 ± 20.18 HV1 para la Probeta 1 y 549.91 ± 20.71 HV1 para la Probeta 2, los cuales están correlacionados con la microestructura heterogénea y multifásica revelada en las observaciones metalográficas. El endurecimiento de esta aleación depende de los factores discutidos en la caracterización microestructural (sección 4.1.1). Como primer punto está el endurecimiento por solución sólida, que refiere a la presencia de átomos de cromo y molibdeno en la matriz (fase gamma) incluyéndose en la red cristalina del níquel, causando tensiones. Seguido por el endurecimiento por precipitación con la formación del compuesto intermetálico gama prima (Ni-Al) dentro de la matriz principal. Por último, está el refuerzo que proveen las fases secundarias que se segregaron en la red interdendrítica elevando la dureza por la formación de carburos lamelares.

Adicionalmente, la dispersión de los datos reflejada en la desviación estándar (Tabla 11) es un comportamiento esperado, debido a que la huella de indentación a 1 kgf abarca áreas microscópicas específicas, las variaciones en las mediciones dependen de la proporción exacta de fases que el indentador evalúa en cada punto. Una indentación que se realiza sobre una región interdendrítica y carburos registrará un valor mayor que una que aterrice en el centro de un núcleo dendrítico de fase gama. Asimismo, la diferencia de aproximadamente 48 HV entre los promedios de la Probeta 1 y la Probeta 2 sugiere ligeras variaciones en la tasa de enfriamiento durante la colada de cada lingote.

Tabla 10. Registro de mediciones de microdureza para 2 probetas de Ni-Cr-Mo.

	Probeta 1	Probeta 2
Número de Medición	Dureza medida [HV]	
1	514.6	543.4
2	508.8	521.3
3	494.3	540.8
4	496.3	569.3

5	526.9	555.8
6	495	539
7	490.6	563.8
8	503.6	540.6
9	514.7	552.4
10	493	571.5
11	516.7	548.7
12	477.6	579.5
13	504.8	507.8
14	496	599
15	521.8	571
16	491.7	553.3
17	543.3	545.9
18	535.5	546.4
19	518.3	535.2
20	523.7	551.5

Obteniendo los siguientes datos importantes:

Tabla 11. Valores relevantes para la Tabla 10.

	Promedio	Desviación estándar
Probeta 1	501.714 [HV1]	20.182
Probeta 2	549.919 [HV1]	20.716

4.2 Recubrimiento de SiN

La capa delgada de nitruro de silicio depositada sobre la aleación Ni-Cr-Mo fue evaluada por medio de SEM. La micrografía obtenida a 75,000 aumentos y electrones secundarios (Figura 16) revela una morfología superficial caracterizada por una estructura nodular densa, comúnmente denominada morfología de "coliflor". Esta formación topográfica es indicativa de un mecanismo de crecimiento por islas (modelo de Volmer-Weber), en el cual el material depositado coalesció tridimensionalmente.

La morfología nodular observada está directamente gobernada por los parámetros termodinámicos del depósito, siendo la temperatura del sustrato de 300 °C el factor determinante [27]. Esta elevada difusión superficial permitió que existieran muchas regiones para la nucleación de los cristales y debido a la potencia usada, los átomos migraron y rellenaron los espacios entre las islas en crecimiento, promoviendo la transición hacia una película altamente densificada y disminuyendo la formación de vacíos o estructuras columnares porosas que típicamente ocurren en depósitos a temperatura ambiente y baja potencia de depósito.

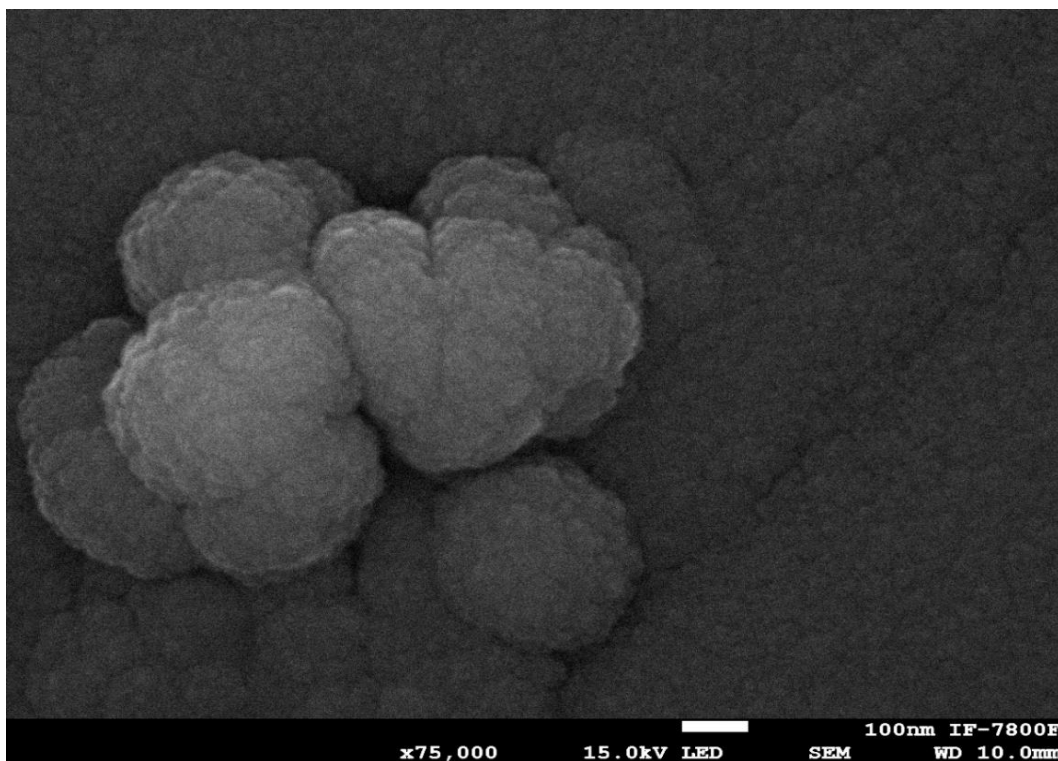


Figura 16. Micrografía del recubrimiento de SiN a 75000 aumentos obtenida por SEM.

4.3 Comportamiento a la corrosión de la aleación Ni-Cr-Mo.

- 4.3.1 Curvas de polarización potenciodinámica.

Para evaluar la susceptibilidad a la corrosión de la aleación Ni-Cr-Mo sin recubrimiento (Blank) y con recubrimiento de Nitruro de Silicio (SiN), se analizaron las curvas de polarización potenciodinámica en una disolución de NaCl al 3.5%, Figura 17. La Tabla 12 muestra los parámetros obtenidos de las curvas de polarización. A temperatura ambiente (T.A.), el comportamiento termodinámico demostró que el recubrimiento cerámico protege la superficie del material. El potencial de corrosión (E_{corr}) de la aleación base se ubicó en -0.22 V, mientras que la presencia del recubrimiento de SiN desplazó este valor hacia una región más positiva, alcanzando los -0.12 V. Cinéticamente, la transferencia de electrones reflejada en la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) disminuyó cerca de un orden de magnitud, pasando de $4.5 \times 10^{-8} \left[\frac{A}{cm^2} \right]$ en la muestra sin recubrir a $9.77 \times 10^{-9} \left[\frac{A}{cm^2} \right]$ en la muestra con SiN. Asimismo, el perfil de la rama anódica del material recubierto mostró una pendiente más estable frente a la disolución en comparación con el ligero escalón de pasivación inestable exhibido por el metal base.

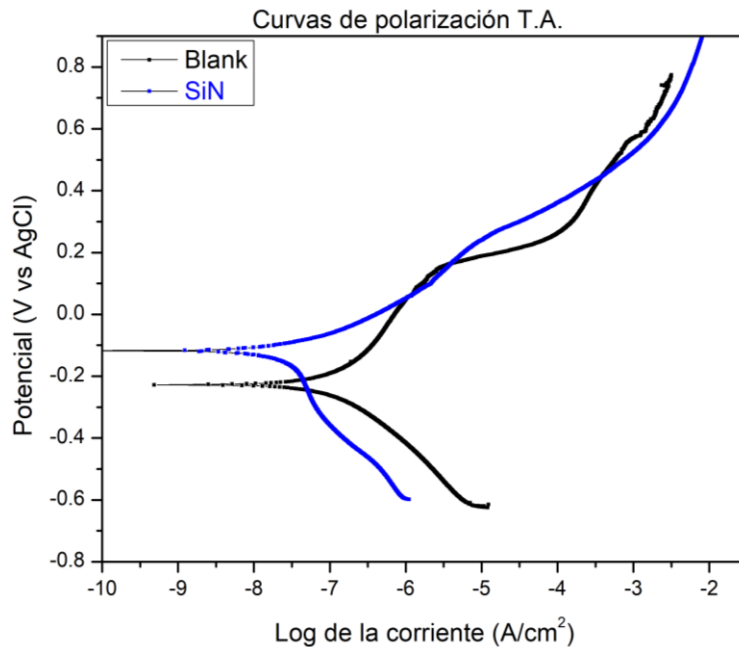


Figura 17. Curvas de polarización de las muestras Ni-Cr-Mo en NaCl a temperatura ambiente.

Tabla 12. Valores relevantes para la Figura 17.

Material	E_{corr} [V]	I_{corr} [A]
Ni-Cr-Mo T.A.	-0.22	4.5×10^{-8}
Ni-Cr-Mo+SiN T.A.	-0.12	9.77×10^{-9}

El impacto protector del recubrimiento de SiN adquiere relevancia al someter las muestras a 37 °C, Figura 18. La Tabla 13 muestra los valores relevantes de estas curvas de polarización. El incremento de la energía térmica en el medio salino aceleró la reactividad electroquímica de la aleación desnuda, cuyo E_{corr} experimentó una caída drástica hasta -0.78 V. En contraste, la muestra protegida con SiN conservó un potencial de corrosión superior de -0.51 V. Más aún, el perfil anódico de la película cerámica desarrolló una zona de pasivación extensa y bien definida, bloqueando eficazmente el incremento de la densidad de corriente hasta alcanzar un potencial de picadura (E_{pit}) cercano a +0.1 V. En este punto de ruptura es donde el electrolito finalmente logra penetrar defectos microscópicos de las fronteras de la morfología nodular del recubrimiento.

Desde el punto de vista de la cinética, el recubrimiento de SiN a 37 °C limitó la corriente de corrosión a $1.05 \times 10^{-7} \left[\frac{A}{cm^2} \right]$, en comparación con los $1.56 \times 10^{-6} \left[\frac{A}{cm^2} \right]$ registrados por el metal base. Esta diferencia numérica se traduce en una reducción de la velocidad de disolución de aproximadamente 93.26%. El recubrimiento de Nitruro de Silicio actúa como una barrera física y dieléctrica que aísla la heterogeneidad microestructural del material. Al impedir el contacto del medio electrolítico con la superficie metálica, se bloquea la formación de micro-celdas galvánicas entre la matriz rica en Ni-Cr y las zonas ricas en Be-Mo, reduciendo en buena medida la corrosión localizada y la potencial liberación de iones metálicos tóxicos hacia el entorno fisiológico.

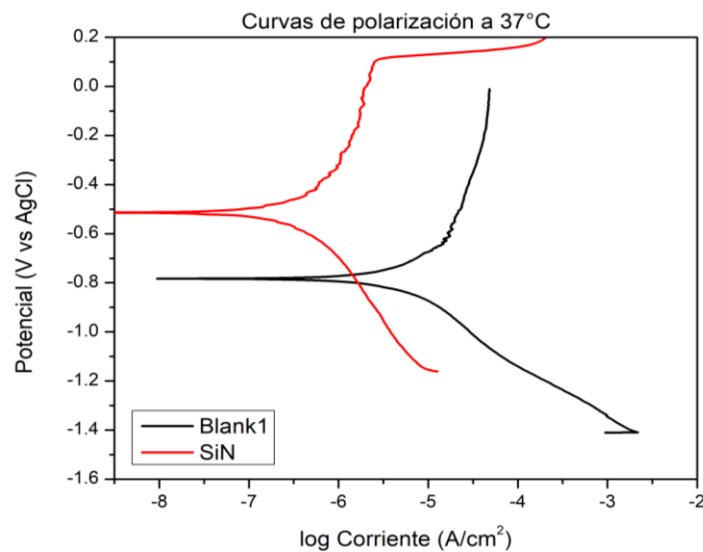


Figura 18. Curvas de polarización de las muestras Ni-Cr-Mo y Ni-Cr-Mo +SiN en NaCl a 37°C.

Tabla 13. Valores relevantes para la Figura 18.

Material	E_{corr} [V]	I_{corr} [A]
Ni-Cr-Mo 37°C	-0.78	1.56×10^{-6}
Ni-Cr-Mo+SiN 37°C	-0.51	1.05×10^{-7}

- 4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica EIS

De manera inicial se muestra la respuesta de las superficies al entrar en contacto con el electrolito fisiológico (SBF), Figura 19. El diagrama de Bode muestra el módulo de impedancia en el eje vertical del lado izquierdo y el ángulo de fase en el eje Y del lado derecho. La aleación sin recubrimiento (Blank), en cuadros de color negro, presentó un módulo de impedancia a baja frecuencias de aproximadamente $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Su ángulo de fase, cuadros negros vacíos, mostró un máximo definido cercano a los 80° en la región de frecuencias medias. Por el contrario, la muestra recubierta con Nitruro de Silicio (SiN), círculos azules, mostró un incremento considerable en el módulo de impedancia, alcanzando valores cercanos a $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En el diagrama de ángulo de fase (círculos azules vacíos) del recubrimiento se puede observar una meseta ancha y extendida (entre 60° y 80°) a lo largo de la región de altas y medias frecuencias. Por lo que en su estado inicial, la película de SiN actúa como un dieléctrico altamente capacitivo que bloquea la transferencia de carga desde el sustrato metálico hacia la disolución acuosa.

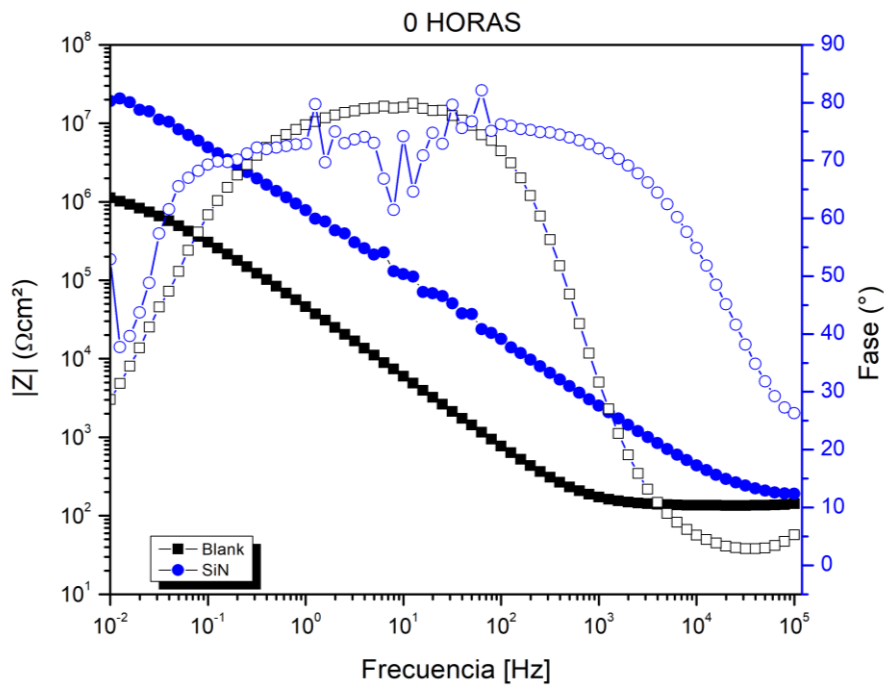


Figura 19. Diagrama de bode a 0 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C.

Tras 72 horas de inmersión, Figura 20, podemos ver el módulo de impedancia de la aleación base (Blank) en cuadros de color negro, experimentó un aumento, elevándose a aproximadamente $4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a bajas frecuencias. Este fenómeno podría ser provocado por la precipitación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del metal, proporcionando un efecto de pasivación que refuerza la resistencia inicial. Simultáneamente, el recubrimiento de SiN en círculos azules mostró una ligera disminución en su impedancia total a $1.7 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, lo que representa una disminución del 37%. De igual manera esta caída en el valor de impedancia se debe a la interacción entre el electrolito y las irregularidades en el recubrimiento permitiendo el ingreso del electrolito a través de las porosidades. Por la parte del diagrama de fases, la muestra con recubrimiento (círculos azules vacíos) abarca una mayor cantidad de frecuencias de manera constante en comparación con la muestra sin recubrimiento (cuadrados negros vacíos).

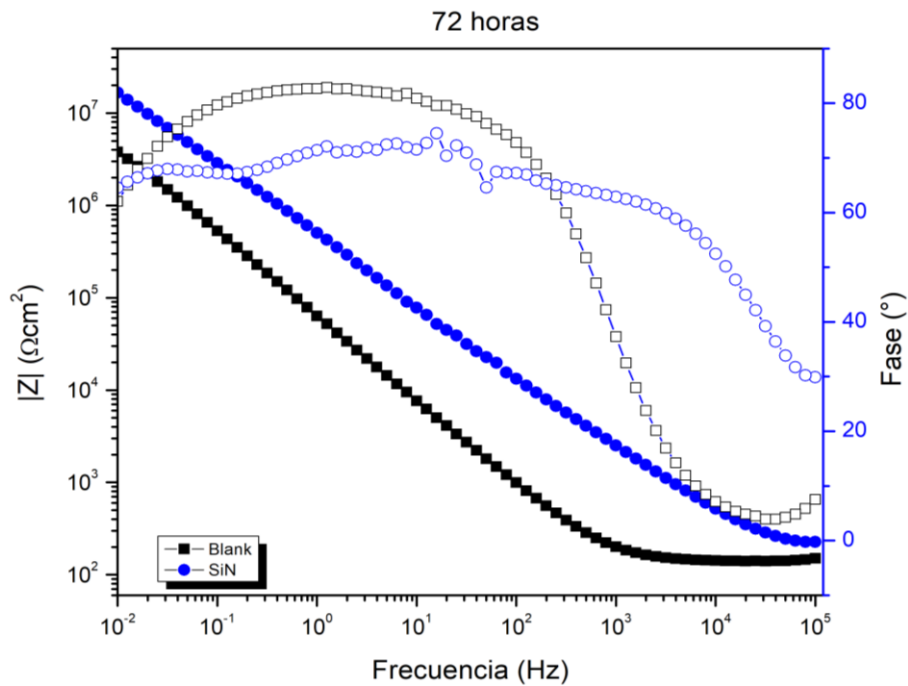


Figura 20. Diagrama de bode a 72 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C.

A las 216 horas de inmersión constante, Figura 21, el sistema alcanzó una etapa de estabilización frente al electrolito. La impedancia de la aleación base decreció desde su valor máximo anterior, estabilizándose alrededor de $1.55 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Esto indica que la capa de óxido y los precipitados del SBF alcanzaron un equilibrio de disolución-pasivación constante a 37°C . En el caso de la muestra recubierta con SiN, hay una disminución de la impedancia total hasta $1.25 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en consecuencia a la posible infiltración del electrolito al material. A pesar de esta disminución, el valor de protección se mantiene un orden de magnitud por encima de la aleación sin recubrimiento, demostrando la alta estabilidad de la película protectora depositada.

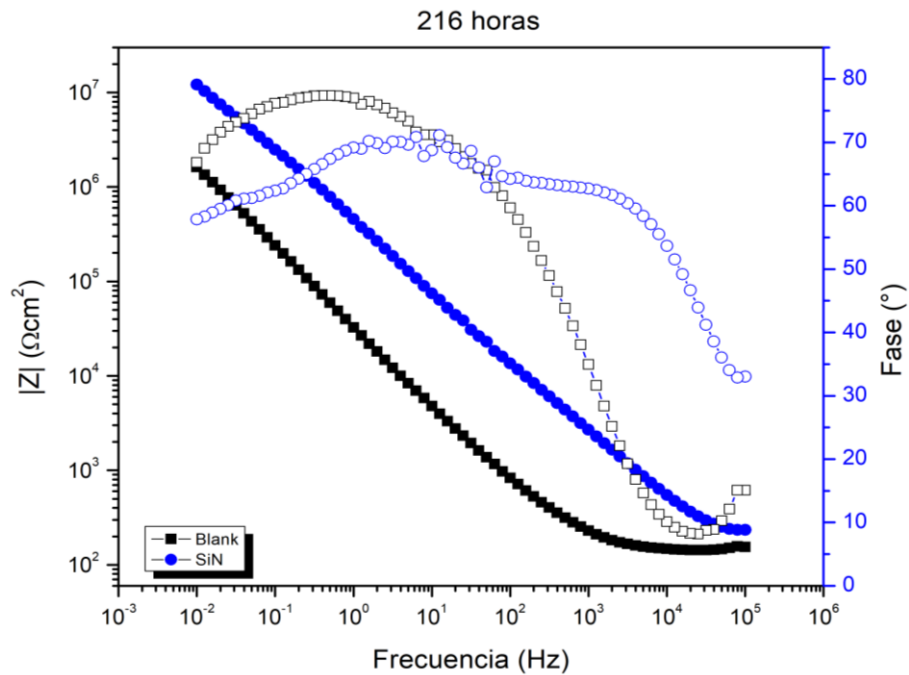


Figura 21. Diagrama de bode a 216 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C .

Tras 18 días (432 horas) continuos de ensayo, Figura 22, se observó el comportamiento a largo plazo del Ni-Cr-Mo como sustrato y del SiN como recubrimiento. El metal base alcanzó un estado estacionario, manteniendo un módulo de impedancia cercana a los $1.55 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sin mostrar signos de falla ni caídas en su protección. Sin embargo, para la muestra con recubrimiento la disminución de impedancia se detuvo y experimentó un ligero repunte, registrando $1.32 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Este incremento podría sugerir que la capa pasiva promueve el sellado de los poros o defectos de la capa de recubrimiento, permitiendo sellar vías de conducción. Además, el ángulo de fase mantuvo su meseta ancha característica, descartando cualquier fenómeno de desprendimiento o degradación del recubrimiento a lo largo de las 432 horas.

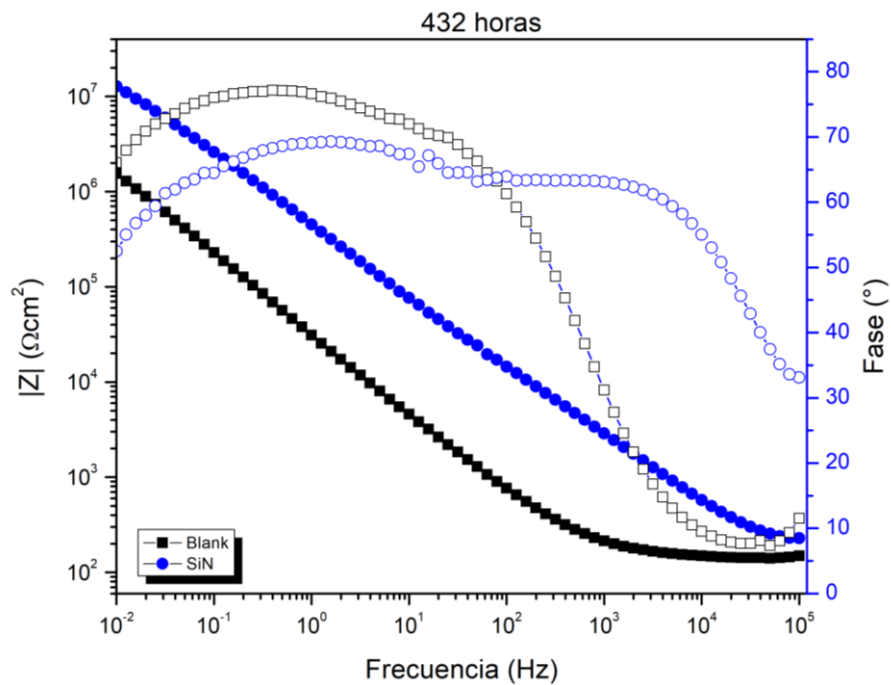


Figura 22. Diagrama de bode a 432 horas de inmersión constante del Ni-Cr-Mo en SBF a 37°C.

En la Figura 23 se muestra el resumen de la impedancia total frente al tiempo de inmersión en el cual se evidencia la superioridad anticorrosiva del sistema recubierto por SiN. Mientras que la aleación Ni-Cr-Mo desnuda presenta un pico de resistencia temporal inducido por la bioactividad inicial del SBF con la superficie del material, su estabilización térmica a largo plazo la confina en el orden de los $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. En contraste, la película de SiN funciona como un escudo dieléctrico que presenta una ligera disminución del módulo de impedancia a baja frecuencia durante las primeras 200 horas, garantiza una protección sistemática en el orden de los $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a lo largo de toda la prueba clínica *in-vitro*.

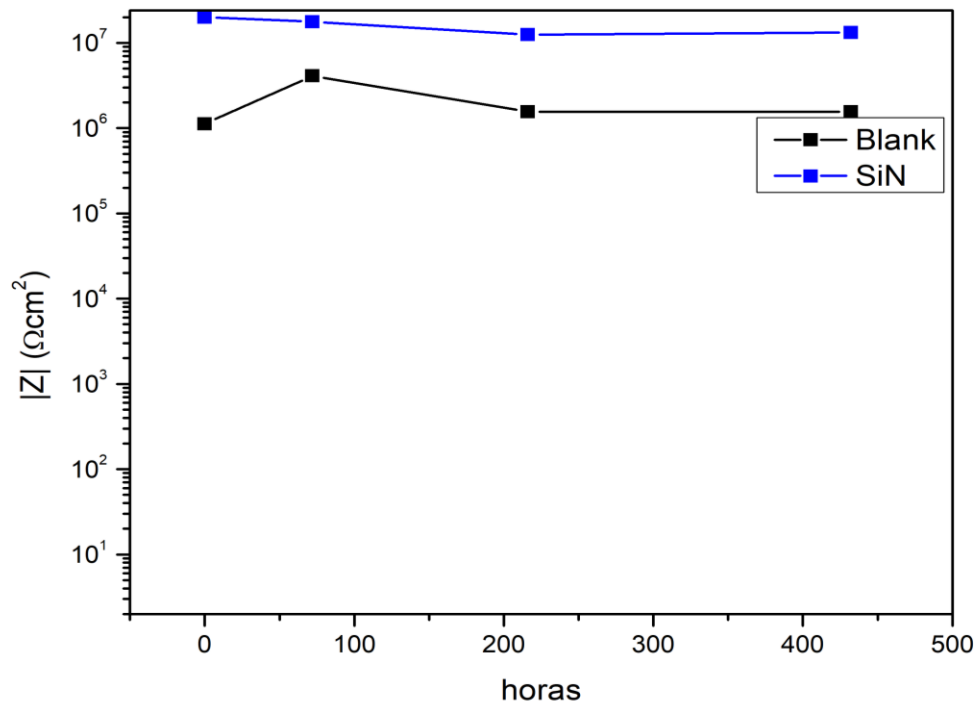


Figura 23. Módulo de impedancia respecto al tiempo.

Desde una perspectiva electroquímica y mecánica, esta densificación del recubrimiento de SiN resulta fundamental para su desempeño como barrera anticorrosiva protectora. Dada su naturaleza cerámica y dieléctrica, la película de Nitruro de Silicio actúa como un aislante que interrumpe físicamente el circuito de las micro-celdas galvánicas formadas entre la noble matriz dendrítica (fase gamma) y la red interdendrítica reactiva al entrar en contacto con medios electrolíticos como los fluidos orales. Estas características colocan al recubrimiento de SiN como una alternativa viable para aumentar la resistencia a la corrosión de las aleaciones Ni-Cr-Mo en medios fisiológicos.

5. Conclusiones

En este trabajo se realizó la caracterización de una aleación comercial Ni-Cr-Mo sin recubrir y una recubierta por medio de una capa delgada de SiN. Las muestras fueron caracterizadas por medio de microscopia óptica, electrónica de barrido, microdureza Vickers y también por medio de técnicas electroquímicas.

La microestructura de la aleación Ni-Cr-Mo VeraBond Clásico demostró que, si bien el material posee propiedades mecánicas adecuadas, en su microestructura existen varias fases presentes que propician la debilidad electroquímica. Mayormente encontrando una fase rica en Ni y Cr como matriz dendrítica, esta tiene que convivir con una red interdendrítica rica en Be y Mo, lo cual propicia la formación de microceldas galvánicas al entrar en el medio fisiológico. Esta heterogeneidad condena a la aleación base a sufrir corrosión localizada, lo cual compromete su biocompatibilidad a largo plazo debido a la liberación de iones tóxicos al cuerpo humano.

La adición de la capa de SiN depositada mediante pulverización catódica (RF Magnetron Sputtering) a una temperatura de sustrato de 300 °C resultó ser un método altamente efectivo para proteger el material.

La incorporación de la película dieléctrica de SiN protegió el sistema, desplazando el potencial hacia valores más positivos y reduciendo la densidad de corriente de corrosión en aproximadamente un 93%. El recubrimiento actuó como una barrera física que retrasó exitosamente el potencial de picadura, bloqueando el flujo de electrones entre las celdas galvánicas y los iones de la disolución acuosa.

Los resultados de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) a lo largo de 432 horas in-vitro en SBF confirmaron la superioridad del sistema recubierto. Mientras que la aleación desnuda estabilizó su módulo de impedancia en el orden de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, gracias a una pasivación biológica moderada, el recubrimiento de SiN mantuvo consistentemente una resistencia un orden de magnitud superior ($10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$). El amplio ángulo de fase y el alto valor capacitivo sostenido a lo largo del ensayo descartó cualquier fallo grave.

Por lo tanto, la aplicación de una capa delgada de SiN ha funcionado para incrementar de manera constante y notoria la resistencia a la corrosión de la aleación Ni-Cr-Mo planteándose como una alternativa factible para la mejora de la superficie de dicha aleación.

6. Referencias

1. G. Duffo, "Biomateriales," en *Materiales y materias primas*, cap. 8, Buenos Aires, Argentina: Instituto Nacional de Educación Tecnológica (INET) / Ministerio de Educación, 2012. [En línea]. Disponible en: <https://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/biometales.pdf>
2. M. Piña, "Los biomateriales y sus aplicaciones," *Casa del Tiempo*, Universidad Autónoma Metropolitana, vol. IV, no. 28, pp. 55-58, Feb. 2010. [En línea]. Disponible en: https://www.uam.mx/difusion/casadeltiempo/28_iv_feb_2010/casa_del_tiempo_el_V_num28_55_58.pdf
3. B. Dikici, Z. Esen, O. Duygulu, and S. Gungor, "Corrosion of metallic biomaterials," in *Springer series in biomaterials science and engineering*, 2015, pp. 275–303. doi: [10.1007/978-3-662-46836-4_12](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_12).
4. N. Eliaz, "Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review," *Materials*, vol. 12, no. 3, p. 407, Jan. 2019, doi: [10.3390/ma12030407](https://doi.org/10.3390/ma12030407).
5. Kretzmer and E. M. Stuve, "Electrochemical oxide growth on nickel and commercial nickel alloys: influence of chromium and molybdenum," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 170, no. 6, p. 066502, May 2023, doi: [10.1149/1945-7111/acd7a6](https://doi.org/10.1149/1945-7111/acd7a6).
6. S. Marcela, "Corrosión," Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Unidad de Alta Tecnología, 2024. [En línea]. Disponible en: <https://unita.unam.mx/wp-content/uploads/2024/11/corrosion-1000720.pdf>
7. M. Vázquez, *La corrosión: el peor de los villanos cuando dominan los metales*, 1a ed. Mar del Plata, Argentina: EUDEM (Editorial de la Universidad Nacional de Mar del Plata), 2018. [En línea]. Disponible en: <https://es.scribd.com/document/394112931/La-corrosion-Marcela-Vazquez>

8. M. Amine, W. Merdema, and K. E. Boussiri, "Electrodeposition in Oral Implantology: A Systematic review," *International Journal of Dentistry*, vol. 2022, no. 1, p. 4575416, Jan. 2022, doi: [10.1155/2022/4575416](https://doi.org/10.1155/2022/4575416).
9. N. a. S. Sampaio, J. W. J. Silva, H. A. Acciari, R. Z. Nakazato, E. N. Codaro, and H. De Felipe, "Influence of Ni and Cr content on corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys for fixed dental prostheses in 0.05% NAF aqueous solution," *Materials Sciences and Applications*, vol. 01, no. 06, pp. 369–372, Jan. 2010, doi:[10.4236/msa.2010.16053](https://doi.org/10.4236/msa.2010.16053).
10. X. Zhang, D. Zagidulin, and D. W. Shoesmith, "Characterization of film properties on the Ni Cr Mo Alloy C-2000," *Electrochimica Acta*, vol. 89, pp. 814–822, Nov. 2012, doi: [10.1016/j.electacta.2012.11.029](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.029).
11. Lian, H. Cui, Q. Wang, X. Song, X. Yang, and Z. Cui, "Corrosion and mechanical behavior of amorphous-nanocrystalline NiCrMo coatings," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 927, p. 167010, Aug. 2022, doi: [10.1016/j.jallcom.2022.167010](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167010).
12. H. Huang, "Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 60, no. 3, pp. 458–465, Feb. 2002, doi: [10.1002/jbm.10080](https://doi.org/10.1002/jbm.10080).
13. C. Lloyd, D. W. Shoesmith, N. S. McIntyre, and J. J. Noël, "Effects of temperature and potential on the passive corrosion properties of alloys C22 and C276," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 150, no. 4, p. B120, Jan. 2003, doi: [10.1149/1.1554914](https://doi.org/10.1149/1.1554914).
14. Haider, O. F. Azam, M. Talha, and S. Akhtar, "Characterization of NiCrMo Dental Restoration Alloy," *Key Engineering Materials*, vol. 875, pp. 373–378, Feb. 2021, doi: [10.4028/www.scientific.net/kem.875.373](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.875.373).
15. O. L. Bezzon, M. Da GC De Mattos, R. F. Ribeiro, and J. M. D. D. A. Rollo, "Effect of beryllium on the castability and resistance of ceramometal bonds in nickel-chromium alloys," *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 80, no. 5, pp. 570–574, Nov. 1998, doi: [10.1016/s0022-3913\(98\)70034-4](https://doi.org/10.1016/s0022-3913(98)70034-4).
16. <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2048596> J. Pan, J. Geis-Gerstorfer, D. Thierry, and C. Leygraf, "Electrochemical studies of the influence of beryllium on the

- corrosion resistance of NI-25CR-10MO cast alloys for dental applications,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 142, no. 5, pp. 1454–1458, May 1995, doi: [10.1149/1.2048596](https://doi.org/10.1149/1.2048596).
17. K. K. A. Mosas, A. R. Chandrasekar, A. Dasan, A. Pakseresht, and D. Galusek, “Recent advancements in materials and coatings for biomedical implants,” *Gels*, vol. 8, no. 5, p. 323, May 2022, doi: [10.3390/gels8050323](https://doi.org/10.3390/gels8050323).
 18. S. Nilawar, M. Uddin, and K. Chatterjee, “Surface engineering of biodegradable implants: emerging trends in bioactive ceramic coatings and mechanical treatments,” *Materials Advances*, vol. 2, no. 24, pp. 7820–7841, Jan. 2021, doi: [10.1039/d1ma00733e](https://doi.org/10.1039/d1ma00733e).
 19. Y. Yang, Y. Jia, Y. Zhao, H. Wang, and H. Zhang, “Recent developments in functional organic polymer coatings for biomedical applications in implanted devices,” *Friction*, vol. 12, no. 11, pp. 2399–2440, Jul. 2024, doi: [10.1007/s40544-023-0850-7](https://doi.org/10.1007/s40544-023-0850-7).
 20. J. Song, B. Winkeljann, and O. Lieleg, “Biopolymer-Based Coatings: Promising strategies to improve the biocompatibility and functionality of materials used in biomedical engineering,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 7, no. 17, Jul. 2020, doi: [10.1002/admi.202000850](https://doi.org/10.1002/admi.202000850).
 21. A. J. Nathanael and T. H. Oh, “Biopolymer coatings for biomedical applications,” *Polymers*, vol. 12, no. 12, p. 3061, Dec. 2020, doi: [10.3390/polym12123061](https://doi.org/10.3390/polym12123061).
 22. X. Du, S. S. Lee, G. Blugan, and S. J. Ferguson, “Silicon Nitride as a Biomedical material: An Overview,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 23, no. 12, p. 6551, Jun. 2022, doi: [10.3390/ijms23126551](https://doi.org/10.3390/ijms23126551).
 23. R. B. Heimann, “Silicon nitride, a close to ideal ceramic material for medical application,” *Ceramics*, vol. 4, no. 2, pp. 208–223, May 2021, doi: [10.3390/ceramics4020016](https://doi.org/10.3390/ceramics4020016).
 24. A. Urrutia, P. J. Rivero, J. Goicoechea, and F. J. Arregui, “Micro/nanodeposition techniques for enhanced optical fiber sensors,” in *Elsevier eBooks*, 2021, pp. 531–573. doi: [10.1016/b978-0-12-820783-3.00018-x](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820783-3.00018-x).

25. J. Qiu, W. Yu, F. Zhang, R. J. Smales, Y. Zhang, and C. Lu, "Corrosion behaviour and surface analysis of a Co–Cr and two Ni–Cr dental alloys before and after simulated porcelain firing," *European Journal of Oral Sciences*, vol. 119, no. 1, pp. 93–101, Jan. 2011, doi: [10.1111/j.1600-0722.2011.00791.x](https://doi.org/10.1111/j.1600-0722.2011.00791.x).
26. Sigma-Aldrich, "Chemical Vapor Deposition (CVD)," *Material Science and Engineering Applications*, 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/applications/materials-science-and-engineering/chemical-vapor-deposition>.
27. E. S. Barrera-Mendivelso and A. Rodríguez-Gómez, "Thin films of silicon nitride deposited at room temperature by non-reactive magnetron sputtering: radiofrequency power and deposition time influence on the formation of α -Si₃N₄ and its optical properties," *Frontiers in Physics*, vol. 11, Aug. 2023, doi: [10.3389/fphy.2023.1260579](https://doi.org/10.3389/fphy.2023.1260579).
28. S. K. Ryoo *et al.*, "Investigation of Optimum Deposition Conditions of Radio Frequency Reactive Magnetron Sputtering of Al_{0.7}Sc_{0.3}N Film with Thickness down to 20 nm," *Advanced Electronic Materials*, vol. 8, no. 11, Sep. 2022, doi: [10.1002/aelm.202200726](https://doi.org/10.1002/aelm.202200726).
29. L. B. B. Aji *et al.*, "Radio-frequency magnetron sputter deposition of ultrathick boron carbide films," *Journal of Vacuum Science & Technology a Vacuum Surfaces and Films*, vol. 41, no. 2, Feb. 2023, doi: [10.1116/6.0002211](https://doi.org/10.1116/6.0002211).
30. M. Liu *et al.*, "Influence of radio frequency magnetron sputtering parameters on the structure and performance of SiC films," *Ceramics International*, vol. 47, no. 17, pp. 24098–24105, May 2021, doi: [10.1016/j.ceramint.2021.05.120](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.120).
31. B. Yilmaz, A. E. Pazarceveren, A. Tezcaner, and Z. Evis, "Historical development of simulated body fluids used in biomedical applications: A review," *Microchemical Journal*, vol. 155, p. 104713, Feb. 2020, doi: [10.1016/j.microc.2020.104713](https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104713).
32. R. Mirea *et al.*, "In-Depth comparative assessment of different metallic biomaterials in simulated body fluid," *Materials*, vol. 14, no. 11, p. 2774, May 2021, doi: [10.3390/ma14112774](https://doi.org/10.3390/ma14112774).

33. AALBADENT, "VeraBond," 2024. [En línea]. Disponible en:
<https://aalbadent.com/products/verabond-ceramic-alloys/verabond>.
34. J. R. Gonzalez-Parra, A. Barba, M. Hernandez, and A. Rodriguez-Gomez, "Surface and Corrosion Evaluation of RF Magnetron Sputtering SiN Coatings Deposited on SS 316L Exposed to Chloride Media," *Surface and Interface Analysis*, vol. 57, no. 7, pp. 520–527, May 2025, doi: [10.1002/sia.7405](https://doi.org/10.1002/sia.7405).
35. R. Nagashima and M. Takeyama, "Experimental phase diagram study of the Ni-rich part of the Ni–Cr–Mo ternary system," *Calphad*, vol. 88, p. 102802, Jan. 2025, doi: [10.1016/j.calphad.2025.102802](https://doi.org/10.1016/j.calphad.2025.102802).
36. Springer Materials, "Ni-Cr-Mo (Nickel-Chromium-Molybdenum) Phase Diagram," *SpringerSystems*, 2006. [En línea]. Disponible en:
https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0160149.
37. Z. Wang, C. Liang, D. Wang, and X. Ding, "Composition and temperature dependence of kinetic behavior of γ' precipitation in Ni–Al–Cr–Mo quaternary model superalloys: A phase field study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 976, p. 172982, Nov. 2023, doi: [10.1016/j.jallcom.2023.172982](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172982).
38. Springer Materials, "Ni-Cr-Mo (Nickel-Chromium-Molybdenum) Crystal Structure and Lattice Parameters," *Springer Nature*, 2016. [En línea]. Disponible en:
https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_10_012385_01.

7. Anexo

7.1 Técnicas de caracterización

- 7.1.1 Técnicas estructurales y morfológicas: anexo

Microscopía óptica.

Es la técnica de inspección inicial tras las etapas de preparación metalográfica. En este estudio, la microscopía óptica se emplea tras el pulido a espejo y el ataque químico para identificar la microestructura del material, como lo es morfología y las fases presentes en el material. Con esta inspección visual con ayuda de un microscopio óptico se verifica la ausencia de rayas o defectos que puedan alterar la investigación.

Microdureza Vickers.

Esta técnica consiste en aplicar una carga controlada mediante un indentador piramidal de diamante sobre la superficie del material para medir su resistencia a la deformación plástica localizada.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

En lugar de depender de la luz visible, el SEM utiliza un haz de electrones de alta energía para generar imágenes de alta resolución. Con ello se permite la inspección a detalle de la microestructura del material a estudiar, así como la topografía de los recubrimientos colocados sobre el material.

Espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

Es una técnica analítica acoplada al SEM que se utiliza para el análisis elemental y la caracterización química cualitativa y semicuantitativa. Para una muestra que posee más de un elemento químico esta herramienta permite identificar la composición específica por zonas, en el caso de una aleación metálica permite la identificación de fases.

- 7.1.2 Técnicas electroquímicas:

Curvas de polarización potenciodinámicas.

Es una técnica destructiva que fuerza la corrosión del material aplicando un barrido de potencial desde valores catódicos hasta valores anódicos, registrando la corriente eléctrica resultante. Esta técnica extrapola el comportamiento a largo plazo en un periodo corto de tiempo. La curva generada permite extraer dos parámetros fundamentales mediante extrapolación de Tafel: el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}). Además, permite identificar el potencial de ruptura (*pitting potential*).

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

A diferencia de las curvas de polarización, la EIS es una técnica transitoria y no destructiva. Consiste en aplicar una pequeña señal de voltaje de corriente alterna (generalmente $\pm 10\text{mV}$) en un amplio rango de frecuencias (desde altas frecuencias como 10^5 Hz hasta frecuencias muy bajas como 10^{-2} Hz) para medir la resistencia total del sistema al flujo de corriente.