

Caracterización electroquímica de dos materiales de implante tipo titanio para aplicaciones en implantología oral

Alejandro Echavarría V. y Carlos Arroyave P.**

(Recibido el 18 de octubre de 2001)

Resumen

Se presentan los resultados de las evaluaciones electroquímicas para dos materiales de implante certificados para uso odontológico: aleación Ti 6Al 4V (TAV) y titanio comercialmente puro (Ti) en solución de Ringer y en solución de saliva artificial, por medio de las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización potenciodinámicas (CP). Los resultados EIS mostraron que los arcos exhibidos en los diagramas de Nyquist disminuyen con el tiempo de inmersión. Estos resultados fueron modelados mediante un sistema eléctrico de cuatro elementos resistencia-condensador en serie. A partir de lo anterior se propuso un modelo fenomenológico que explica dichos resultados en función del espesor y del área de los poros interconectados entre cuatro capas dieléctricas localizadas entre la superficie del implante y el electrólito. La corriente de ruido electroquímico en el ensayo EIS al final del tiempo de inmersión es menor en las soluciones de saliva que la obtenida en la solución de Ringer. Las curvas de polarización de las aleaciones estudiadas mostraron el típico comportamiento activo-pasivo. No se detectó posibilidad de existencia de celdas de concentración en las aleaciones estudiadas.

----- *Palabras clave:* titanio, aleación Ti 6Al 4V, aleaciones para implantes, espectroscopia de impedancia electroquímica, aleaciones resistentes a la corrosión.

Electrochemical assessment of two titanium implant alloys for oral implantology purposes

Abstract

The aim of this study is to present the results of the electrochemical assesment for two titanium implant alloys for oral implantology purposes (Ti 6Al 4V alloy —TAV— and commercially pure titanium —Ti—) in Ringer and artificial saliva solution, by employing the electrochemical impedance spectroscopy

* Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Universidad de Antioquia. Grupo de Corrosión y Protección. aechave@udea.edu.co, carroyav@udea.edu.co.

(EIS) and potentiodynamic polarization techniques. The EIS results showed that the archs of Nyquist diagrams exhibited by the studied alloys diminished with immersion times. These results were modeled by an equivalent circuit composed by four resistances-capacitances elements. In according to this simulation, it was proposed a phenomenological model that explained the results in function of thickness and interconnected pores areas between the inner layer in contact with the metal and the electrolyte. The electrochemical noise current of the EIS evaluation is lower in the saliva condition than the Ringer condition. The polarization curves showed the active-passive mode, typical of the passive alloys. No possibility of concentration cell was detected in the studied alloys.

----- *Key words:* titanium, Ti 6Al 4V alloy, implant alloys, electrochemical impedance spectroscopy, corrosion resistance alloys.

Introducción

Los biomateriales metálicos están en íntimo contacto con los tejidos biológicos. En el caso odontológico y dependiendo de la aplicación, los biomateriales pueden ser de base Au (aleaciones preciosas), de base Ti (aleación Ti 6Al 4V, titanio o níquel-titanio), de base Co (generalmente, aleación de cobalto-cromo-molibdeno), aceros inoxidable de base Fe (AISI 316L o SAF 2504) o de base Hg (amalgamas del tipo mercurio-cobre-estaño) [1, 2]. Para el caso específico de un inserto metálico anclado al hueso mandibular que va a servir de soporte para un diente artificial, se utilizan el titanio comercialmente puro (Ti) y la aleación Ti 6% Al 4% V (TAV). Ellas se caracterizan por tener alta resistencia a la corrosión. La aleación TAV se prefiere por su alta resistencia mecánica. Por la misma exigencia de la aplicación, dicho implante permanece en contacto con dos fluidos fisiológicos simultáneamente: la saliva y los fluidos intersticiales. Puesto que los contenidos de oxígeno, de cloruros u otros iones (fosfatos o bicarbonatos, entre otros) son diferentes, se crea una celda de concentración en ambos extremos del implante. Esta condición aunada con alta exigencia mecánica demanda que el implante resista estas severas condiciones de servicio. La existencia de estas celdas de concentración (usualmente de unos 100 mV en potencial) son las causantes de dolores en los pacientes, la corrosión de las amalgamas o el empañamiento de aleaciones a base plata [3-6].

La evaluación de la resistencia a la corrosión de los materiales de implante se realiza por diversas técnicas electroquímicas, entre las cuales se destacan las curvas de polarización potenciodinámicas (CP), que muestran el comportamiento del implante a potenciales elevados; la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), para estudiar los procesos de la disolución de metales o los recubrimientos sobre éstos y el ruido electroquímico (EN), para interpretar los fenómenos relacionados con la rotura y reparación

de la capa pasiva. El objetivo del presente artículo es evaluar el comportamiento electroquímico del titanio comercialmente puro (Ti) y de la aleación Ti 6Al 4V (TAV) en dos soluciones fisiológicas artificiales.

Metodología empleada

Las muestras fueron extraídas de tornillos certificados para implantes odontológicos. Las probetas fueron montadas mediante un sistema dúplex de bakelita prensada y resina de poliéster para prevenir una posible corrosión por hendidura en la intercara metal-polímero. Dichas probetas fueron pulidas hasta acabado espejo siguiendo la técnica metalográfica convencional.

La composición de la solución de Ringer fue 8,60 g.L⁻¹ NaCl; 0,30 g.L⁻¹ KCl y 0,33 g.L⁻¹ CaCl₂. En el momento del ensayo era burbujeada con N₂ con el fin de conseguir bajos contenidos de oxígeno, característicos de los líquidos intersticiales. Dicha solución era renovada 1 vez/semana, según el procedimiento descrito en la referencia [4].

La solución de saliva sintética tenía como composición: 0,70 g.L⁻¹ NaCl, 0,25 g.L⁻¹ K₂HPO₄·3H₂O, 0,30 g.L⁻¹ NaH₂PO₄, 1,50 g.L⁻¹ NaHCO₃, 0,33 g.L⁻¹ KSCN y 0,13 g.L⁻¹ de urea. Ambas soluciones fueron preparadas con reactivos analíticos y agua destilada [4]. La solución se mantenía permanentemente aireada y era renovada 2 veces/semana.

Las mediciones fueron efectuadas a una temperatura de 37 °C y las inmersiones se realizaron hasta treinta y tres días. Puesto que las corrientes por medir eran muy pequeñas (usualmente del orden de los microamperios) se tuvieron en cuenta los siguientes cuidados para la realización de los ensayos: todo el conjunto fue protegido electromagnéticamente por una celda de Faraday con puesta a tierra y a la vez, era soportado en una mesa antivibratoria, además, las celdas fueron construidas rígidamente para evitar variaciones en el campo eléctrico; el agua

era calentada externamente y bombeada a los baños termostatzados donde se realizaban las mediciones [4].

La celda utilizada para los ensayos se esquematiza en la figura 1. Como electrodo auxiliar, se utilizó grafito de alta pureza (Spectroscopic™). Para el ensayo EIS se utilizó un ACM Instruments AUTOAC, en el rango de frecuencia de 40.000 a 0,0025 Hz. Las mediciones fueron efectuadas en el potencial de corrosión (E_{corr}) con una amplitud de 10 mV. Las mediciones de corriente se realizaron con un tiempo de lectura de 0,0167 s durante ocho minutos, utilizando un equipo ACM Instruments AUTOZRA. Las curvas de polarización se realizaron al final del tiempo de inmersión, desde $E_{corr}-20$ mV a $+1.200$ mV_{SCE}, a una velocidad de barrido de 1 mV.min⁻¹, utilizando un equipo ACM Instruments AUTOLPR [4].

Resultados y discusiones

La evolución de los diagramas de Nyquist con el tiempo de inmersión para la aleación TAV en saliva aparece en la figura 2 y en la solución de Ringer aparece en la figura 3. Por su parte, los diagramas de Nyquist según el tiempo de inmersión para la muestra TI en solución de saliva y en solución de Ringer, aparecen respectivamente en las figuras 4 y 5.

Los resultados anteriores fueron interpretados utilizando un sistema de cuatro elementos RC, conectados en serie con una resistencia de la solución [4, 7-11]. El modelo se presenta en la figura 6. Los condensadores se representan por las letras *C1* a *C4* y las resistencias por los símbolos *R1* a *R4*. *R_{sln}* es la resistencia de la solución.

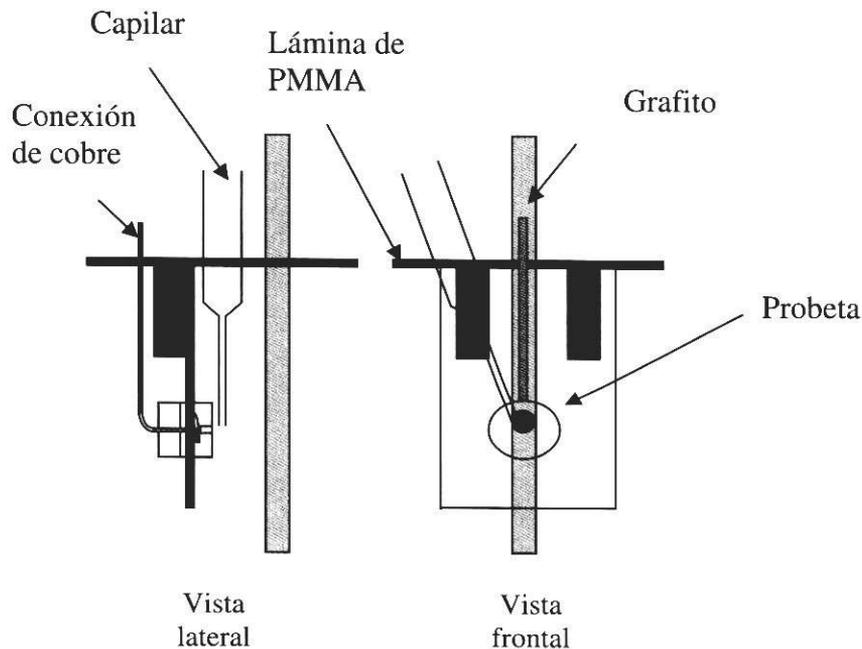


Figura 1 Diagrama esquemático de la celda EIS utilizada para la determinación de las evaluaciones de impedancia, curvas de polarización y corriente de celda

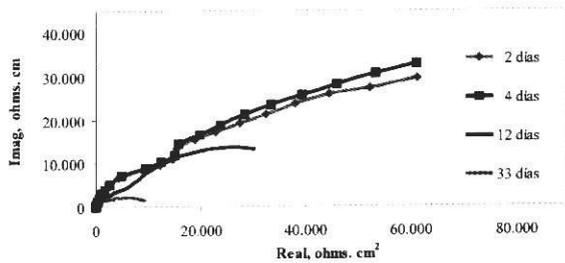


Figura 2 Diagramas de Nyquist para la aleación TAV para diferentes tiempos de inmersión en solución de saliva artificial

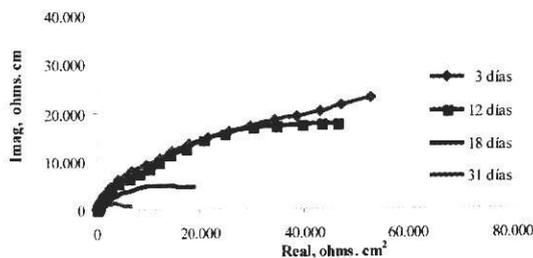


Figura 3 Diagramas de Nyquist para la aleación TAV para diferentes tiempos de inmersión en solución de Ringer

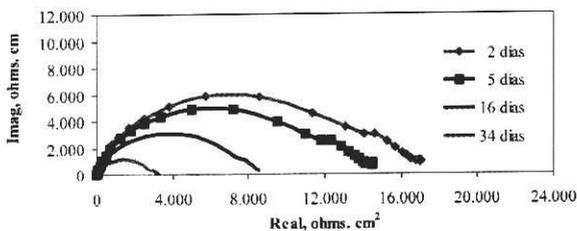


Figura 4 Diagramas de Nyquist para la muestra de titanio con diferentes tiempos de inmersión en solución de saliva artificial

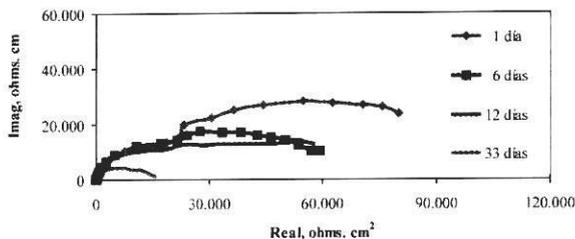


Figura 5 Diagramas de Nyquist para la muestra de titanio con diferentes tiempos de inmersión en solución de Ringer

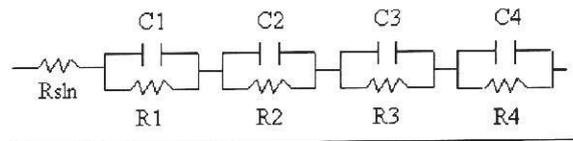


Figura 6 Circuito eléctrico equivalente utilizado para modelar los resultados EIS obtenidos para las aleaciones de titanio estudiadas

La expresión de la impedancia del sistema mostrado en la figura 6 se muestra en la ecuación (1). La resistencia a la polarización R_p se calcula como el límite de la impedancia del sistema a frecuencia cero y se muestra en la ecuación (2).

$$Z = R_{sln} + \frac{R_1}{j\omega C_1 R_1 + 1} + \frac{R_2}{j\omega C_2 R_2 + 1} + \frac{R_3}{j\omega C_3 R_3 + 1} + \frac{R_4}{j\omega C_4 R_4 + 1} \quad (1)$$

$$R_p = R_{sln} + R_1 + R_2 + R_3 + R_4 \quad (2)$$

Los datos presentados de la simulación de los resultados para la aleación TAV en saliva para 2 días de inmersión, cuyo diagrama de Nyquist aparece en la figura 1, aparecen en la tabla 1.

Tabla 1 Resultados de la modelación para la aleación TAV en saliva con dos días de inmersión

C_1 $\mu F. cm^{-2}$	R_1 $\Omega. cm^2$	C_2 $\mu F. cm^{-2}$	R_2 $\Omega. cm^2$	C_3 $\mu F. cm^{-2}$
84	559	117	15.240	588
R_3 $\Omega. cm^2$	C_4 $\mu F. cm^{-2}$	R_4 $\Omega. cm^2$	R_{sln} $\Omega. cm^2$	
18.021	1.219	55.702	10	

Los datos esbozados en la tabla 1 arrojaron un coeficiente de correlación de 0,999, para la impedancia total del sistema (Z) al comparar los resultados experimentales con los obtenidos en

la modelación. Por lo general para todas las impedancias obtenidas el coeficiente de correlación varió de 0,990 a 0,999.

Los resultados anteriores se interpretaron fenomenológicamente partiendo del supuesto que cada elemento RC representa una de las capas aparecen desde la superficie desnuda del metal hasta el seno del electrolito. El modelo fenomenológico aparece en la figura 7.

Como se puede apreciar en la figura 7, la resistencia de la solución (R_{sln}) se representa como la región situada en el seno del electrolito y es la que está más alejada de la superficie del metal.

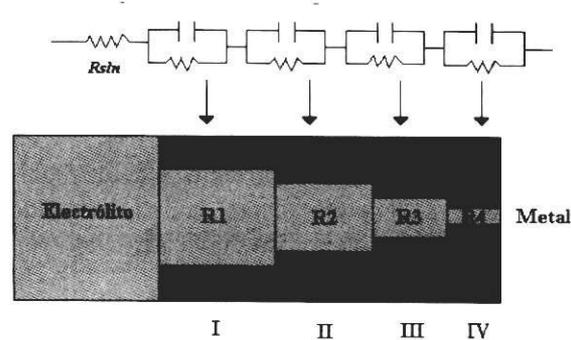


Figura 7 Modelo fenomenológico propuesto para la interpretación de los resultados obtenidos en el ensayo EIS.

Las regiones oscuras se refieren a las películas dieléctricas asociadas a las capas que se desarrollan en los implantes. La capa C1 es la doble capa eléctrica.

La capa C4 es la capa pasiva en contacto con el metal. Las regiones claras se asocian a poros en dichas capas rellenas de electrolito, referidas a las resistencias R1 a R4.

Si ρ es la resistividad de la solución de saliva artificial ($60 \Omega \cdot \text{cm}$), ϵ_o es la permitividad del vacío ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ_i es la constante dieléctrica de la capa dieléctrica, At el área total de la muestra ensayada ($0,25 \text{ cm}^2$); Ci es la capacitancia de la capa dieléctrica (F) y Ri es la resistencia asociada a la capa (Ω); es posible

calcular el espesor de la capa dieléctrica (Li) y el área total de los poros interconectados (Api), resolviendo simultáneamente las ecuaciones 3 y 4:

$$Li = \frac{\epsilon_o \cdot \epsilon_i \cdot (At - Api)}{Ci} \quad (3)$$

$$Api = \frac{Li \cdot \rho}{Ri} \quad (4)$$

Las figuras 8 y 9 ilustran los resultados de los espesores calculados para cada una de las capas dieléctricas (nm) y el área total de los poros interconectados (nm^2), en el caso de la aleación TAV en saliva artificial. Para propósitos de cálculo se tomó un valor fijo de 2.000 para la constante dieléctrica [4] para todas las capas. Esto debido a la incertidumbre del valor de dicha constante para capas pasivas asociadas a la aleación Ti 6Al 4V.

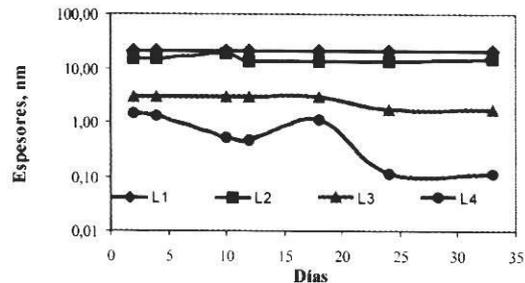


Figura 8 Espesores de las capas dieléctricas (nm) calculadas para la aleación TAV en la solución de saliva artificial.

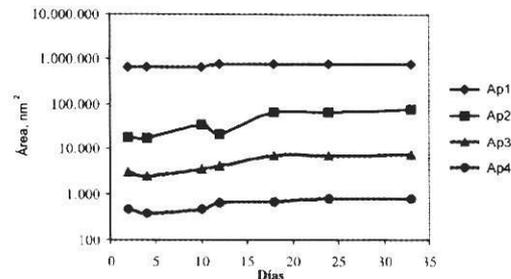


Figura 9 Área total de los poros interconectados según el tiempo de inmersión para la aleación TAV en saliva artificial

Se deduce de las figuras 8 y 9 que los espesores de las capas dieléctricas tienden a disminuir con el tiempo de inmersión. La primera capa, según los datos de capacitancia encontrados (de 80 a 120 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$) puede muy bien asociarse a la doble capa eléctrica. La capa más interna del metal es la número 4. Las capas intermedias pueden asociarse a diferentes grados de humectación de dichas capas pasivas por el efecto del electrólito.

Se observa una tendencia generalizada a aumentar el área total de los poros interconectados en las cuatro capas. Esto es consecuente con la disminución gradual de las resistencias asociadas a dichas capas.

Como se observa en la figura 2, los arcos correspondientes al segundo día de inmersión de la aleación TAV en saliva son menores que los obtenidos a los cuatro días. Al aumentar el tiempo de inmersión los arcos se vuelven cada vez más pequeños. Este ligero aumento de la impedancia en los primeros días de la inmersión, que se asocia a un aumento de las resistencias del sistema,

se debe, posiblemente, a un hinchamiento de las capas pasivas por efecto de la humectación inicial de dichas capas en contacto con el electrólito. Dicho hinchamiento hace cerrar los poros los cuales a su vez disminuyen las trayectorias de la corriente.

Al aumentar el tiempo de exposición, los arcos se hacen cada vez más pequeños, asociados a un aumento de los poros interconectados. El modelo físico se presenta en la figura 10.

En los primeros días ocurre un hinchamiento de las capas que hacen cerrar los poros interconectados. Después, las capas disminuyen su espesor y los poros son más abiertos.

La figura 11 ilustra el valor calculado de la resistencia a la polarización de cada uno de los sistemas evaluados (TAV, TI, Saliva, Ringer) según el tiempo de inmersión.

La figura 12 muestra la corriente de celda medida en el ensayo de impedancia con el tiempo de inmersión en la solución de saliva artificial.

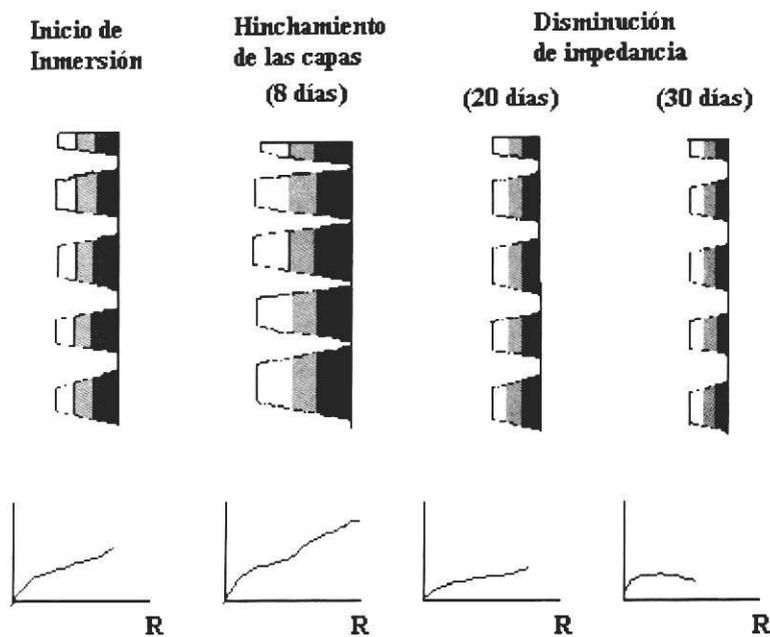


Figura 10 Proceso de hinchamiento de las capas pasivas para explicar el comportamiento observado en los diagramas de Nyquist (parte inferior)

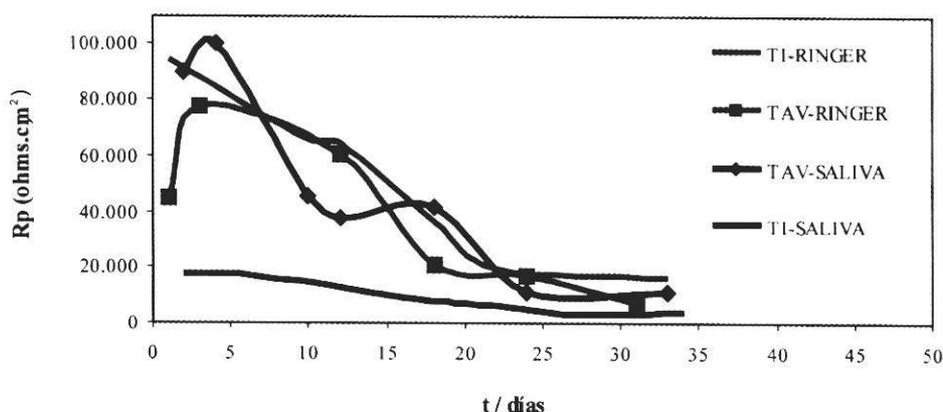


Figura 11 Resistencia a la polarización deducida del modelo de cuatro elementos RC para los tres materiales evaluados

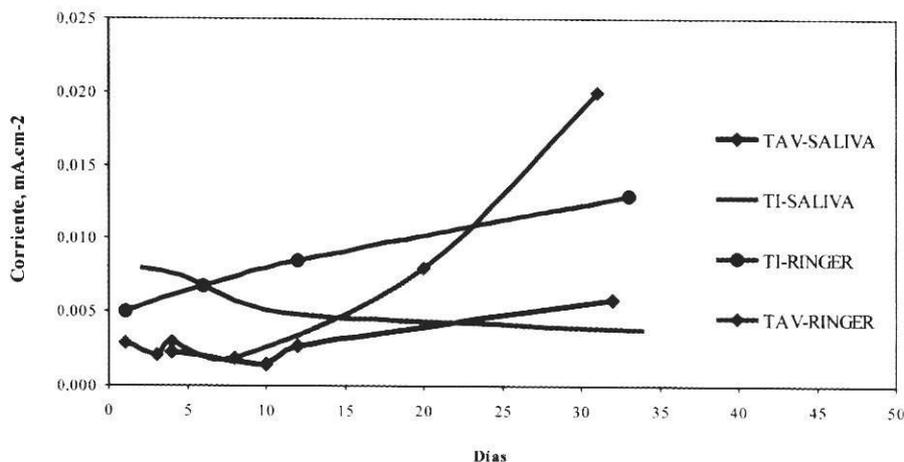


Figura 12 Corriente de la celda de impedancia en la solución de saliva artificial para las muestras TI y TAV en las soluciones de saliva y de Ringer según el tiempo de inmersión

TI y TAV en las soluciones de saliva y de Ringer según el tiempo de inmersión.

Al observar los trazos de la figura 12, las corrientes de celda EIS aumentan con el tiempo de inmersión, para las muestras TAV-RINGER, TAV-SALIVA y TI-SALIVA. Asimismo, la resistencia a la polarización disminuye progresivamente en todos los sistemas evaluados.

La muestra TI-SALIVA se aleja de esta tendencia general y muestra una disminución progresi-

va en corriente. Debe observarse además que las corrientes en saliva son menores que las corrientes en Ringer. Lo anterior puede explicarse por la menor cantidad de cloruros de la solución de saliva a comparación de la de Ringer.

La figura 13 muestra las curvas de polarización obtenidas para los dos materiales de titanio evaluados en solución de saliva artificial y en la figura 14 se observan las curvas de polarización obtenidas en solución de Ringer.

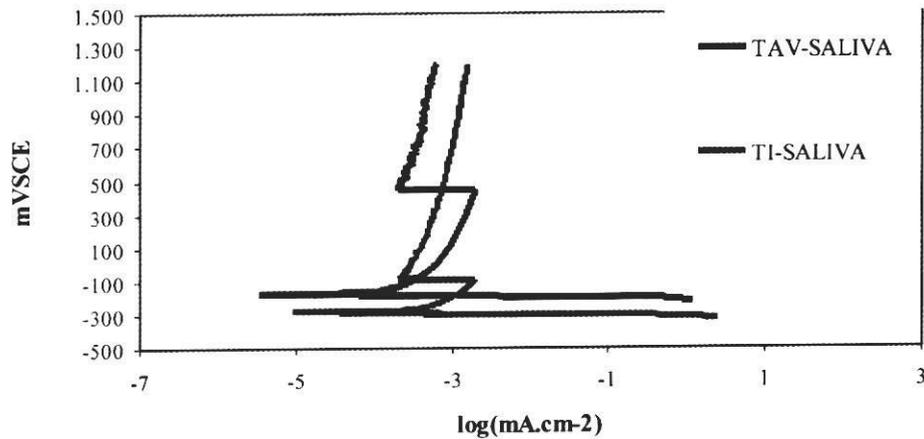


Figura 13 Curva de polarización potenciodinámica para las muestras de Ti 6Al 4V (TAV) y titanio comercialmente puro, luego de 33 días de inmersión en saliva artificial.

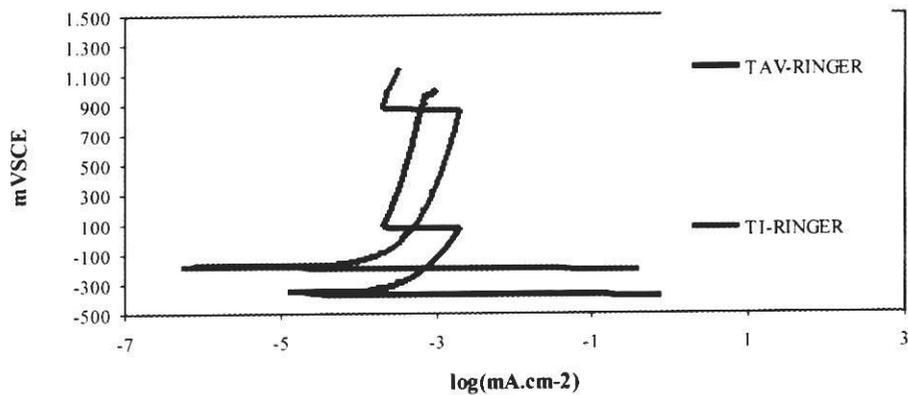


Figura 14 Curva de polarización potenciodinámica para las muestras de Ti 6Al 4V (TAV) y titanio comercialmente puro, luego de 33 días de inmersión en saliva artificial

La tabla 2 ilustra los potenciales de rotura, el potencial de corrosión (E_{corr}) y la corriente de corrosión (I_{corr}), obtenidos de las figuras 10 y 11.

Los potenciales de picadura en la saliva son más altos que los obtenidos en solución de Ringer. El titanio comercialmente puro muestra potenciales de picadura superiores a 1.200 mV_{SCE} en ambos tipos de soluciones. Todas las aleaciones muestran pasivación, pero no se encuentra una correlación entre los potenciales de pasivación y el tipo de solución.

Los menores potenciales de picadura y mayores densidades de corriente encontradas en la solución de Ringer con relación a la de saliva están relacionados con el mayor porcentaje de cloruros en la primera de las soluciones. Como se sabe, éste perfora la capa pasiva y promueve la aparición de las picaduras [1-4, 6].

Por lo general, los resultados de las curvas de polarización coinciden con los determinados por EIS, tanto para la aleación Ti 6Al 4V como para

Tabla 2 Datos obtenidos para los potenciales de picadura, de corrosión, de pasivación y corriente de corrosión, deducidos de las curvas de polarización de los materiales evaluados

	TAV-saliva	Ti-saliva	TAV-Ringer	Ti-Ringer
Potencial de picadura mV_{SCE}	>1.200	>1.200	1.150	>1.200
Potencial de corrosión, E_{corr} , mV_{SCE}	-175	-290	-350	-180
Potencial de pasivación, mV_{SCE}	450	-60	100	900
Corriente de corrosión, I_{corr} , $mA.cm^2$	$2,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-4}$

el titanio comercialmente puro en las dos soluciones fisiológicas artificiales.

En el caso de la aleación de titanio comercialmente puro, la diferencia entre los potenciales de corrosión obtenidos para la saliva y la solución de Ringer es de 110 mV, mientras que para la aleación Ti 6Al 4V es de 175 mV. Por tanto, deben esperarse mayores complicaciones (como molestias en los pacientes) debidas a un posible efecto de celdas de concentración en el caso de las aleaciones Ti 6Al 4V, a comparación de las del titanio comercialmente puro. Sin embargo, los altos potenciales de picadura mostrados en las curvas de polarización obtenidas para ambas aleaciones en las soluciones evaluadas, permiten prever que la posibilidad de generarse picaduras por un posible efecto de celdas de concentración en ambos lados del implante es baja.

Conclusiones

Los resultados EIS muestran en el caso de los dos implantes de titanio evaluados, titanio comercialmente puro y aleación ti 6Al4V, los arcos exhibidos en los diagramas de Nyquist, disminuyen con el tiempo. El modelo fenomenológico de cuatro capas dieléctricas en serie y perforadas entre sí mediante poros interconectados permite comprender que la disminución de los arcos de impedancia con el tiempo de inmersión se debe al aumento del área de dichos poros.

La menor resistencia a la polarización deducida del modelo de cuatro capas dieléctricas con el tiempo de inmersión se puede correlacionar con un aumento de corriente de celda, en el caso de

las aleaciones TAV y SS. La muestra de Ti se aleja de este comportamiento. Las corrientes obtenidas en la solución de saliva son menores que las obtenidas en la solución de Ringer, asociadas muy posiblemente al menor contenido de cloruros de la solución de saliva.

Las curvas de polarización de las aleaciones estudiadas muestran el típico comportamiento activo-pasivo. Ambas aleaciones muestran el fenómeno de la pasivación y exhiben altos potenciales de picadura; por tanto, la posibilidad de generarse picaduras por un posible efecto debido a la existencia de celdas de concentración al estar en contacto con las dos soluciones fisiológicas es muy baja.

Referencias

1. Park, Joon and Roderic, Lakes. *Biomateriales. An Introduction*. New York. 2nd edition. 1992.
2. Echavarría, Alejandro y Arroyave, Carlos. "Consideraciones acerca de las interacciones entre el metal de implante ortopédico y el cuerpo humano". *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. Vol. 9. No. 2. Medellín, 1997. p. 102.
3. Kovaks, P. "Electrochemical Techniques for Studying the Corrosion Behaviour of Metallic Implant Materials. Techniques for Corrosion Measurements". *Symposium NACE*, 1992. 5-1 to 5-14.
4. Echavarría, Alejandro. *Caracterización electroquímica de algunos implantes metálicos para uso en odontología*. Universidad de Antioquia. 2001.
5. Echavarría, Alejandro y Minotas, Julio. "Evaluación del comportamiento anticorrosivo de los recubrimientos protectores destinados a implantes". *Cuaderno Cerámicos & Vitreos*. No. 8. Septiembre, 1999. p. 38.

6. Echavarría, Alejandro y Arroyave, Carlos. "Evaluación electroquímica de una aleación 23Cr 8Ni 3Ti 3Si". *V Congreso Colombiano de Corrosión y Protección*. Septiembre, 1999.
7. Vasilescu, E. *et al.* "Study of the Passive Layer on Titanium Base Alloy for Biomedical Implant Applications". *Proceedings of the 7th Iberoamerican Corrosion and Protection Congress*. Cartagena, 2000.
8. Neelakanta, P. *Handbook of Electromagnetic Materials. Monolithic and Composite Versions and their applications*. 1995. CRC Press.
9. Han, D. And Choi, G. "Simulation of Impedance for 2-D Composites". *Proceedings 4th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopies*. Brazil. August, 1998.
10. Kruger, J. "Nature of Anodic Passive Films —Present State of Understanding—". *Proceedings 9th ICMC*. Toronto, junio 3/7, 1984. Vol. 1.
11. Angappan, S. and Balakrishnan, K. 4th Inter. Symp. on Electrochem. Imp. Spec. Brazil, August, 1999.