

F. J. GARCÍA-SABÁN  
F. J. GIL\*  
J. A. PLANELL\*

Presidente del Comité Científico  
de Impladent, S. L.  
\*CREB. Departamento de Ciencias Materiales  
e Ingeniería Metalúrgica.  
ETS Ingenieros Industriales de Barcelona.  
Universidad Politécnica de Cataluña.

# Anodización en implantes dentales defcon para la mejora ante la degradación química

## Anodization of titanium implants in order to improve chemical degradation resistance

### Resumen

El objetivo de este trabajo de investigación es la obtención de una capa de anodizado, que sea homogénea en toda la superficie del implante de titanio. Esta capa de óxido de titanio tendrá unas propiedades beneficiosas para el implante dental como son:

1. Limpieza de residuos tanto orgánicos como inorgánicos de la superficie del implante.
2. Mejora de la resistencia a la corrosión del implante.
3. Disminución de la liberación de iones del titanio al medio fisiológico.
4. Aumento de la dureza superficial así como de la resistencia al desgaste.

**Palabras clave:** Titanio. Resistencia a la corrosión. Liberación iónica. Implantes. Anodización.

### Summary

The purpose of this paper is the obtention of anodization film, homogeneous and continuous in the titanium surface of the implant. This titanium oxide layer will have several important properties as :

1. Organic and inorganic particles cleaner on the implant surface.
2. Increase of the corrosion resistance.
3. Avoid of the metallic ion release to physiological medium.
4. Increase of the hardness on the implant surface. Improvement of the wear resistance.

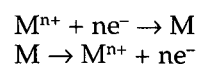
**Key words:** Titanium. Corrosion resistance. Metallic ion release. Anodization.

### Introducción

En muchas ocasiones, las prótesis en una boca son un conjunto de metales y aleaciones diferentes puestas en un electrolito: la saliva. Este sistema producirá la corrosión, es decir la degradación o destrucción de los metales por reacción con su medio. Cuando un metal está en una solución acuosa, como es la saliva, tendremos por una parte una fase metálica constituida por iones  $M^{n+}$  formando una red cristalina y electrones de conducción  $e^-$  libres que pueden desplazarse y por otra parte una fase acuosa líquida llamada

electrolito. En la intercara, a consecuencia de fluctuaciones aleatorias de energía debidas a la agitación térmica, un ion puede escapar del metal y pasar a la solución e inversamente, un ion metálico de la solución puede depositarse en algún lugar de la superficie del metal. Esta transferencia corresponde al transvase de cargas eléctricas de una fase a la otra<sup>1-4</sup>.

Las reacciones que tienen lugar son:



La primera es una reducción con pérdida de electrones y la segunda es una oxidación con ganancia de electrones.

El estudio del potencial eléctrico de un metal en función del tiempo, da las características sobre la evolución del proceso de corrosión y sobre la naturaleza

#### Correspondencia:

Prof. Dr. F. J. GIL MUR. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. ETS de Ingeniería Industrial. Universidad Politécnica de Cataluña. Avda. Diagonal, 647. 08028 Barcelona.

e importancia de los acoplamientos galvánicos que pueden establecerse entre dos metales o aleaciones diferentes<sup>4</sup>. Para determinar en cada caso qué metal se comportará como ánodo y cuál lo hará como cátodo, se ha convenido en referir la diferencia de potencial a un electrodo de referencia<sup>3</sup>.

Una de las principales causas de la liberación de iones metálicos es la corrosión metálica, un descenso de la resistencia a la corrosión, produce un aumento en la liberación de iones al medio. Los metales colados que en su microestructura presentan diferentes fases favorecen la liberación de iones y de la misma manera un acabado superficial deficiente, o la presencia de metales de diferente naturaleza química en contacto. Sin embargo, la protección de metales por capas de pasivado, hacen disminuir muy considerablemente la liberación de iones al medio.

La liberación de iones metálicos de aleaciones dentales, se ha convertido en unos de los principales problemas en la salud de los pacientes dentales que llevan incorporados materiales metálicos en boca. Es bien sabido, que los metales en suficiente concentración son tóxicos, pudiendo producir procesos inflamatorios<sup>5</sup>, alérgicos<sup>6-9</sup>, mutaciones genéticas<sup>10-12</sup>, o cancerígenos<sup>12-16</sup>.

Los elementos metálicos que se liberan de las aleaciones dentales han sido detectados en lengua<sup>17</sup>, saliva<sup>18</sup> en las gingivas adyacentes a estas aleaciones<sup>19-20</sup>, pero no se trata de un problema local ya que a través de la difusión en todo el organismo, es un problema general.

Los iones son conducidos y pueden ser excretados en parte o en su totalidad, o acumularse selectivamente a nivel de ciertos tejidos. Los estudios epidemiológicos efectuados en las industrias del níquel, del cromo, del cobalto, del cobre, etc., han puesto de manifiesto los efectos perjudiciales de ciertos metales o compuestos metálicos y confirman que la acción de los metales en forma de iones, de partículas, de sales solubles o insolubles, actúan a nivel de la membrana celular y particularmente a nivel de núcleo celular, interviniendo en los procesos enzimáticos sobre la estructura y la función de la información genética<sup>21</sup>.

## Materiales y método experimental

Las capas de pasivado se pueden obtener por dos mecanismos, uno corresponde a la obtención de capas mediante procesos electroquímicos y otros procesos son por vía química. En general, los procesos electroquímicos producen deposiciones de capas de pasivado heterogéneas en la superficie del implante, ya que las diferencias de potencial en las puntas del implante respecto a los valles son diferentes y por tanto la reacción se ve influida por este factor. El proceso químico es más sencillo en la infraestructura y en la reproducibilidad de los resultados, ya que en este caso las variables que deberemos optimizar son el re-

activo, la concentración, la temperatura de reacción y el tiempo de inmersión. Para la deposición mediante procesos electroquímicos, las variables son además de las citadas para el proceso por vía química, la diferencia de potencial aplicada, la agitación, el electrodo, entre los más importantes. Por tanto, debido a la reproducibilidad y la sencillez del proceso se ha procedido al estudio por vía química.

Para ello se han realizado estudios con implantes gentilmente donados por la empresa Implants S.L. Los implantes de titanio comercialmente puro fueron sumergidos en diferentes soluciones ácidas compuestas por ácido fluorhídrico con ácido nítrico, ácido nítrico con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico con ácido fluorhídrico, todos ellos para concentraciones de 0,1M a 1M. Para ello se prepararon diferentes concentraciones de las cuatro disoluciones ácidas estudiadas. Las muestras de titanio preparadas se pusieron diferentes tiempos de inmersión desde cinco segundos hasta 120 segundos (5, 10, 30, 45, 60 y 120 segundos). Por tanto, se realizaron las siguientes probetas: cuatro disoluciones x tres concentraciones x seis tiempos x tres muestras para cada ensayo para su reproducibilidad + dos muestras patrón (sin tratamiento de pasivación) fueron un total de 218 muestras de titanio. Estas muestras fueron desbastadas y pulidas con papel abrasivo de alúmina y con pulidos de suspensiones de alúmina consecutivos desde 5 micrómetros de tamaño de partícula a 0,05 micrómetros, obteniendo superficies especulares. Con este pulido garantizamos que todas las muestras de titanio presentan las mismas características iniciales.

Después de la inmersión de las muestras en la solución ácida se determinó el grosor de la capa de pasivado mediante la observación mediante un microscopio electrónico de barrido Jeol 6400. Para la correcta observación de la capa de pasivado se cortaron las muestras de titanio transversalmente y se limpiaron con ultrasonidos con una disolución de agua destilada durante diez minutos. La capa de óxido de titanio es fácilmente reconocible ya que este óxido no tiene propiedades metálicas, si no más bien de tipo cerámico y por tanto esta capa no es conductora de los electrones, apreciándose de color blanquecino brillante, la capa de titanio al tener conductividad electrónica se observa de color gris. Debido a que el titanio es un metal con una baja conductividad eléctrica se debe trabajar a un potencial superior a los 20 KV de aceleración electrónica. Para la mejor observación se trabajó a diferentes distancias de trabajo y siempre con un ángulo de inclinación igual a cero para que la inclinación de la muestra no afecte a la medición de la capa de pasivado. Asimismo, mediante la microscopía electrónica de barrido podemos apreciar la interfaz de la capa de pasivado con el sustrato de titanio, pudiendo comprobar la fragilidad de la capa y la posible aparición de grietas en la superficie.

Los diferentes materiales fueron introducidos en la cuba electrolítica utilizando de disolución saliva arti-

ficial, de composición indicada en la tabla I. La disolución estaba durante el ensayo a temperatura constante de 37° C. La realización de la medición de la corriente creada se ha realizado siguiendo la norma ASTM G71-81 que especifica los requisitos necesarios para la realización de ensayos para caracterizar el comportamiento a corrosión de materiales metálicos sumergidos en un electrolito.

Para la realización del ensayo de la determinación de la evolución del potencial natural de corrosión se han utilizado los siguientes equipos:

1. Una célula electrolítica, que comprende portamuestras, un electrodo de referencia de cloruro de plata y un termómetro.
2. Un dispositivo termostático para mantener el electrolito (saliva) a una temperatura constante de 37° C en la célula electrolítica.
3. Un milivoltímetro de precisión para medir el potencial existente entre el electrodo de referencia y la muestra estudiada.

El ensayo obedece en su preparación y realización la norma ASTM G31-90. El tiempo de ensayo es variable, depende del tiempo necesario para alcanzar un estado estacionario de la evolución del potencial, entre dos y 12 horas. La medición del potencial se realiza tomando como referencia el electrodo de cloruro de plata, el cual tiene un potencial de + 0,210 V respecto al electrodo de referencia de hidrógeno a 37° C. La condición establecida para acabar el ensayo ha sido que el potencial registrado de la muestra respecto a un electrodo de referencia de cloruro de plata (AgCl-Ag) no variará más de 2 mV en 30 minutos.

Para el estudio de liberación de iones al medio salivar, los implantes se introdujeron cada una de ellas en un recipiente con saliva artificial. Las muestras en medio salivar fueron colocadas en una estufa a 37° C y a diferentes tiempos se extraía una pequeña cantidad de muestra con el fin de analizar los iones metálicos liberados. El recipiente estaba perfectamente protegido para que ninguna impureza interfiriera los resultados. La cuantificación de los iones liberados se realiza mediante la medición por ICP-MS (Inductively

Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Esta técnica espectrométrica permite la cuantificación de elementos químicos en disoluciones muy diluidas llegando hasta valores de partes por billón. Esta gran sensibilidad se debe a que se utiliza el plasma de Argón que trabaja a unas temperaturas entre 8.000 y 9.000° C, temperaturas a la que casi todos los materiales están ionizados. Estas mediciones se realizaron a una hora, 24, 168, y 360 horas. Se realizaron mediciones de iones liberados en la saliva artificial utilizada que sirvió como blanco.

## Resultados experimentales

Las disoluciones ácidas que han sido utilizadas en este estudio se han escogido con los criterios de la reactividad química propia del titanio puro, escogiendo un ácido de tipo oxidante (sulfúrico y nítrico) y otros de carácter ácido puro (clorhídrico y fluorhídrico). El ácido de tipo oxidante tiene la función de producir la oxidación del titanio a  $TiO_2$  y el ácido puro realiza función de facilitar esta oxidación y de limpieza de inclusiones o de impurezas en la superficie que podrían afectar a la formación de la capa de óxido.

Se aprecia que para las cuatro disoluciones escogidas, las disoluciones más concentradas forman capas de óxido que superan los 25 micrómetros y se producen agrietamientos en las capas más externas de la misma, siendo frágiles. Además, la utilización de estas disoluciones tan concentradas pueden provocar la incorporación de los iones hidrógeno provenientes del ácido en el substrato metálico, estos átomos de hidrógeno que son los de menor tamaño de la Tabla Periódica de los elementos químicos, difundiendo intersticialmente en la red del titanio provocando la acumulación de los mismos en los límites de grano del material causando una fragilidad intergranular que podría ser catastrófica para la puesta en servicio de un implante.

Estas capas de grosor elevado se observan para las disoluciones que contienen ácido sulfúrico, esto es debido a que este ácido tiene un carácter oxidante demasiado agresivo para el titanio y por tanto debido a esta fragilidad de las capas se descarta para su aplicación en este estudio.

Las soluciones de ácido nítrico con ácido clorhídrico y ácido nítrico con ácido fluorhídrico diluidas son demasiado suaves para generar una capa homogénea en toda la estructura. Para llegar a obtener una capa de 2 micrómetros con la disolución de ácido nítrico y fluorhídrico se necesitan 120 segundos y las partes que tienen empobrecimientos locales de ácido no presentan una capa de pasivado. Las tratadas con ácido nítrico con ácido clorhídrico no forman capas visibles de pasivado durante los tiempos de pasivado. En este caso, las capas se forman al cabo de más de dos horas y son capas de un espesor inferior a 1 micrómetro. Esta falta de heterogeneidad en las capas y su cinética de formación excesivamente lenta hace que estas disoluciones también sean descartadas.

Tabla I. Composición química de la saliva artificial

Producto químico	Composición (g/dm <sup>3</sup> )
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,20
KCl	1,20
KSCN	0,33
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,26
NaCl	0,70
NaHCO <sub>3</sub>	1,50
Urea	1,50
Ácido láctico	hasta pH = 6,7

Se han realizado estudios de ácido nítrico con ácido clorhídrico a disoluciones medias, no apreciándose un aumento de espesor en la capa obtenida. Finalmente, se ha estudiado el ácido nítrico con el ácido fluorhídrico con una concentración media. Esta disolución con esta concentración media, si que produce una capa homogénea, estable y en apariencia tenaz, no apreciándose en ningún tiempo de los estudiados grietas que pudieran indicar fragilidad. Los espesores obtenidos de la capa de pasivado han sido los siguientes:

Tiempo (s)	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
5	5-7
10	8
30	8-10
45	15-18
60	20
120	22

Desde el punto de vista mecánico, la mayor tenacidad de la capa se puede apreciar para los tratamientos que han sufrido una inmersión de cinco a 30 segundos en medio ácido. En la figura 1 se muestra un implante dental donde se puede apreciar su capa de pasivado. A mayor espesor de la capa de pasivado obtendremos una capa más frágil, cuando esta capa reciba un impacto o cualquier aplicación de tensión. Esta fragilidad es debida a que el aumento de volumen producido por la incorporación de oxígeno al titanio es demasiado elevada y produce fracturas de la misma al no poderse adaptar a la superficie del substrato. Para su utilización en la industria los márgenes



FIG. 1.—Superficie del implante dental donde se aprecia la capa de pasivado.

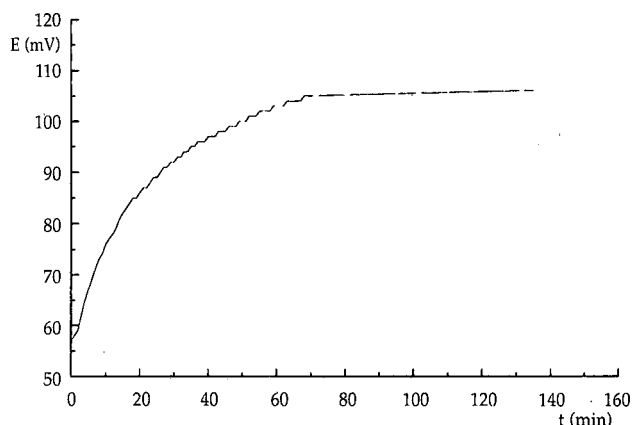


FIG. 2.—Curva del potencial natural respecto al tiempo para el titanio con capa de óxido.

de tiempo son lo suficientemente grandes para que un pequeño error en el tiempo de la extracción no varíe significativamente las propiedades de las capas de pasivado.

Desde el punto de vista de corrosión se han obtenido las curvas de potencial natural de corrosión, como puede apreciarse en las figuras 2 y 3. Se puede apreciar que el potencial para fracturar la capa de corrosión del material anodizado es cercano a los 120 milivoltios en comparación con el titanio sin tratar en el que se puede apreciar potenciales cercanos a los 10 milivoltios. Esta capa de óxido hace que el titanio del implante este protegido por una fase no conductora del tránsito electrónico y de esta manera se evita reacción del metal con el electrolito. Se puede apreciar por la forma de las curvas de la anteriores figuras, que la capa de óxido formada en la superficie del implante hace que el comportamiento con el tiempo desde el punto de vista electrostático es constante, no así en el material que no presenta la capa anodizada que muestra discontinuidades en el comportamiento con respecto al tiempo de permanencia. Se puede

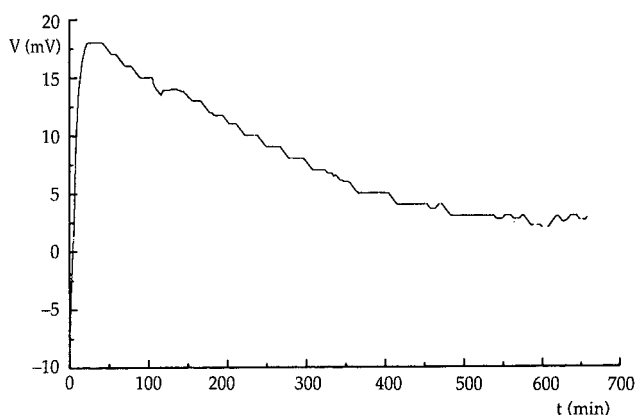


FIG. 3.—Curva del potencial natural respecto al tiempo para el titanio sin anodizar.

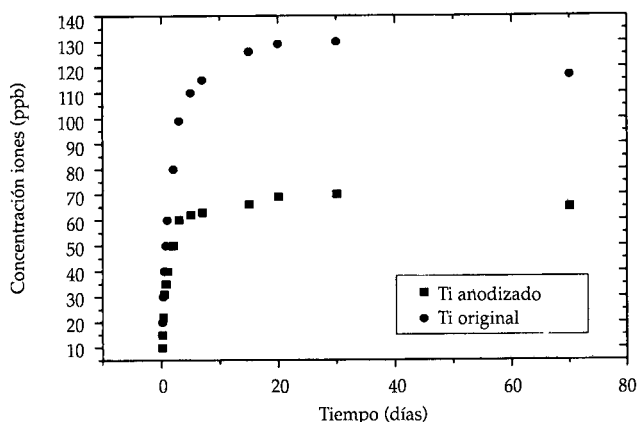


FIG. 4.—Liberación de iones de titanio en partes por billón respecto al tiempo de permanencia en medio salivar.

decir que esta capa de anodizado mejora la resistencia a la corrosión en 100 veces.

Esta capa reduce la liberación de iones de titanio del implante al medio fisiológico, como se aprecia en la figura 4. El implante sin tratamiento de anodizado libera aproximadamente 130 ppb de iones de titanio durante 15 días, para el implante anodizado con el proceso que se propone la liberación de iones se reduce a 70 ppb. Este análisis se ha realizado mediante un equipo ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) en medio salivar a 37°C. La capa de anodizado reduce la liberación de iones a la mitad respecto a aquellos implantes que no incorporan este proceso.

Las durezas que alcanzan superan los 900 unidades Vickers respecto a las 200 unidades Vickers que tiene el titanio utilizado sin pasivado, cabe decir que estas durezas son superficiales, es decir, corresponden a la capa de óxido; siendo el resto del metal tenaz para poder absorber las tensiones y deformaciones asociadas con la masticación o las propias de su puesta en servicio.

Por tanto, podemos afirmar que la formación de esta capa de pasivado cumple los objetivos que se habían propuesto, teniendo una homogeneidad y unas características aptas para la aplicación en implantología oral o cualquier campo de la Medicina que requiera una mejora en la degradación del mismo. La comparación con otros sistemas de implantes dentales que no tienen incorporado el sistema de anodización en su procesado muestran peores propiedades ante la degradación química que los implantes dentales estudiados. Además, la infraestructura necesaria

para su producción es muy sencilla y su reproducibilidad y control fáciles de revisión.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la empresa IMPLADENT S.L. la donación del material objeto del presente estudio, y a la CICYT por la concesión del Proyecto de Investigación MAT98-0415.

## Bibliografía

- Syrett L, Achara C. Corrosion and degradation of Implant Materials. Ohio: ASTM. ATP; 1989. pág. 684.
- Pourbaix M. Lectures on Electrochemical corrosion. Nueva York: Plenum Press; 1973.
- Fontana MG, Greene ND. Corrosion Engineering. Nueva York: McGraw Hill; 1978.
- Oludek VR. Design and corrosion control. Nueva York: Wiley and Sons; 1977.
- Goyer RA. Toxic effects of metals. En: Klaassen CD, Amdur MO, Doull J, editores. Casarett and Doull's Toxicology. Nueva York: MacMillan; 1986. págs. 582-635.
- Postel M. L'usure des prothèses totales de hanche en Stellite. SOFCOT. Reunión anual; 1976.
- Fisher AA. Safety of stainless steel in Nickel Sensitivity. JAMA 1972;221:11.
- Smek G. Allergische reacties op nickel vit infusietoldiningsystemen. Ned T Geneesk 1977;121:1.
- Ducamps G, Chaveau G. Desmote-Allergologia de contact. Ed. Masson; 1980.
- Beach JD. Nickel carbonyl inhibition of RNA synthesis by a chromatin-RNA. Polymerase complex from hepatic nuclei. Cancer Research 1970;30:48-50.
- Furse A. A Survey of metal carcinogenesis. Progr Exp Tumor Res 1969;12.
- Furse A. Possible mechanism of metal ion carcinogenesis. Acad Sciences Humanities; 1969.
- Webb M. Intraclear distribution of the inducing metal in primary Rhabdomyosarcoma induced in the rat by nickel, cobalt and cadmium. Brit J Cancer 1972;26.
- Heath JC. The effect of cobalt on mitosis in tissue culture. Exp Cell Res 1954;6.
- Heath JC. The production of malignant tumors by cobalt in the rat. Brit J Cancer 1956;10:4.
- Heath JC. The production of malignant tumors by Cadmium in the rat. Brit J Cancer 1964;18:1.
- Goyer RA. Toxic effects of metals. En: Klaassen CD, Amdur MO, Doull J, editores. Casarett and Doull's Toxicology. Nueva York: MacMillan; 1986. págs. 582-635.
- Stenburg T. Release of cobalt from cobalt Chromium alloy constructions the oral cavity of man. Scand J Dent Res 1982;90:472-9.
- Rechmann P. LAMMS and ICP-MS detection of dental metallic compounds in not-discolored human gingiva. Dent Res 1992;71:599.
- Hao SQ, Lemons JE. Histology of dog dental tissues with Cu-based crowns. Dent Res 1989;68:322.
- Libro Blanco de Aleaciones para uso Odontológico. ANEMEPRE. (Asociación de Empresas de Metales Preciosos de España). 1983.