

Nota: Esta primera página se utilizará como portada del trabajo y ella deberá incluir el Tópico, el Título, los Autores y las Afiliaciones.

Tópico: S06 - Corrosión, protecciones y electroquímica

Ensayos potenciodinámicos y espectroscopía de impedancia electroquímica en acero inoxidable para implantes quirúrgicos

Alex Iván Kociubczyk^a, Claudia Marcela Mendez^a, Ricardo Walter Gregorutti^b, Alicia Esther Ares^a

^aInstituto de Materiales de Misiones – IMAM (CONICET – UNaM), Félix de Azara 1552, Posadas (N3300LQH), Misiones, Argentina.

^bLaboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CICPBA), Calle 52 esquina 121 y 122, La Plata (B1900AYB), Buenos Aires, Argentina.

Preferencia de presentación (oral opóster):

Tópico: S06 - Corrosión, protecciones y electroquímica

Ensayos potenciodinámicos y espectroscopía de impedancia electroquímica en acero inoxidable para implantes quirúrgicos

Alex Iván Kociubczyk^{a*}, Claudia Marcela Mendez^a, Ricardo Walter Gregorutti^b, Alicia Esther Ares^a

^a Instituto de Materiales de Misiones – IMAM (CONICET – UNaM), Félix de Azara 1552, Posadas (N3300LQH), Misiones, Argentina.

^b Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CICPBA), Calle 52 esquina 121 y 122, La Plata (B1900AYB), Buenos Aires, Argentina.

*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: akociubczyk@fceqyn.unam.edu.ar

ABSTRACT

In the present work the corrosion resistance of stainless steels was evaluated following the specifications of ASTM F 745 standards. The specimens were obtained by two methods, the conventional process of investment casting and countergravity low pressure casting.

Cyclic polarization tests were performed according to ASTM F 2129, using a conventional three-electrode cell. Pt electrode as a counter electrode and a saturated calomel (SCE) as a reference electrode was used. The experiments were performed at 37 ± 1 °C and before starting the test solution was purged with N₂ gas for 15 minutes. As electrolyte a solution of NaCl 0.9% was used ($\text{pH} \approx 7$), the open circuit potential (OCP) was monitored for 1 hour and then the potentiodynamic scanning started in the anodic direction, at a speed of $0,167 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, since a potential of 100 mV below the OCP. The sweep was reversed after the threshold current density at a value of two greater than the current density of chopped decades. Measurements of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were after one hour of exposure of the specimens to PCAs performed in a frequency range of 100 kHz to 1 mHz and potential amplitude of $\pm 10 \text{ mV}$ potential.

The microstructure of the samples was analyzed before and after testing using optical microscopy (OM). The results indicate that the samples in general exhibit crack corrosion, and in some cases the occurrence of pitting corrosion was observed. Also, the capacity values were within the range corresponding to the electric double layer and the resistance to charge transfer increased on the specimens obtained by conventional casting in ceramic mold.

Keywords: Stainless steel, Corrosion resistance, Biomaterials.

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables conformados según las especificaciones de la norma ASTM F 745. Las mismas se obtuvieron por dos métodos, el tradicional de colada en molde cerámico y el de colada contra la gravedad y a baja presión.

Los ensayos de polarización cíclica se realizaron según la norma ASTM F 2129, utilizando una celda convencional de tres electrodos. Se empleó un electrodo de Pt como contraelectrodo y uno de Calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. Las experiencias se realizaron a 37 ± 1 °C y antes de iniciar el ensayo se purgó la solución con gas N₂ durante 15 minutos. Como electrolito se utilizó una solución de NaCl al 0,9% ($\text{pH} \approx 7$). Se monitoreó el potencial de circuito abierto (PCA) durante 1 hora y luego se inició el barrido potenciodinámico en el sentido anódico, a una velocidad de $0,167 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, desde un potencial de 100 mV por debajo del PCA. El barrido se invirtió luego de haber pasado el umbral de densidad de corriente en un valor de dos décadas mayor que la densidad de corriente de picado. Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se realizaron luego de una hora de exposición de las probetas a PCA, en un rango de frecuencias de 100 kHz a 1 mHz y con una amplitud del potencial de $\pm 10 \text{ mV}$.

La microestructura de las probetas fue analizada antes y después del ensayo empleando microscopía óptica (MO).

Los resultados indican que las muestras, en general, presentan corrosión por rendija, y en algunos casos se observó la aparición de corrosión por picado. Asimismo, los valores de la capacidad se encontraron dentro del rango de los correspondientes a la doble capa eléctrica y la resistencia a la transferencia de carga aumentó en las probetas obtenidas por colada tradicional en molde cerámico.

Palabras Clave: Aceros Inoxidables, resistencia a la corrosión, Biomateriales.

1. Introducción

Los bioimplantescada vez están tomando una mayor importancia para mejorar la vida de los seres humanos, siendo de uso común en odontología, ortopedia, cirugía reconstructiva, cirugía cardiovascular, etc.

Las aleaciones utilizadas para la construcción de implantes quirúrgicos deben cumplir con ciertos requisitos el más importante de ellos es la aceptabilidad por el cuerpo humano. El material implantado no debería causar efectos adversos como alergia, la inflamación y la toxicidad. Por otro lado, el material debe poseer suficiente resistencia mecánica como para soportar las fuerzas a las cuales son sometidas sin que estas se

fracturen. Lo más importante de un bioimplante es que posea muy alta resistencia a la corrosión y al desgaste en un medio fisiológico altamente agresivo, como lo es el cuerpo humano, compuesto por sangre y otros componentes como el sodio, proteínas, minerales, aniones (cloruros, fosfatos, etc.), cationes (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , etc.), oxígeno disuelto entre otros. El equilibrio de las reacciones de corrosión en el implante son alteradas por las moléculas biológicas debido al consumo de productos en las reacciones anódicas y catódicas [1,2].

En el presente trabajo la aleación de acero inoxidable auténtico fue fundida y solubilizada según las especificaciones ASTM F 745 la cual es una de las utilizadas para la manufactura de implantes quirúrgicos por medio de técnicas de fundición de precisión, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, elevada resistencia a la corrosión, bajo costo y capacidad de producción a gran escala [3,4].

Las principales variables que definen el tamaño de grano, la micro y macrosegregación son la temperatura del material fundido y del molde de colada. Por otro lado, la presencia de oxígeno en la atmósfera, durante los diferentes pasos de fundición y colada de las piezas, induce la formación de inclusiones no metálicas. La presencia de inclusiones puede inducir fallas por fatiga mecánica, corrosión o una combinación de ambos [5,6].

Las aleaciones de acero inoxidable austenítico son susceptibles a la corrosión por picado y rendijas. Estos ataques de corrosión localizada son los causantes de la mayoría de las fallas en los implantes, siendo éstas las zonas de mecanismos activos donde se inician las grietas de fatiga [7].

En el presente trabajo se evalúa y compara la resistencia a la corrosión mediante técnicas de polarización cíclica (PC), la espectroscopia de impedancia electrónica (EIE) y el potencial de circuito abierto (PCA) en aceros inoxidables conformados según las especificaciones de la norma ASTM F 745 obtenidas por el método de colada tradicional en molde cerámico (CT) y el de colada contra la gravedad y a baja presión (CBP).

2. Método Experimental

2.1. Métodos de colada

La composición química del acero inoxidable analizado en el presente trabajo es: Fe-0,042C-21Cr-9,34Ni-2,27N-2,13Mo-1,26Mn-0,69Si (%peso). La fundición se realizó utilizando un horno de inducción de 30 kg de capacidad.

Como práctica habitual del proceso de CT, el molde cerámico se precalentó hasta 800°C para aumentar su permeabilidad y reducir el gradiente térmico de enfriamiento, con el fin de mejorar la colabilidad. El llenado se realizó por gravedad mediante una cuchara. Por otro lado, el proceso de CBP se llevó a cabo mediante la colocación de la cáscara precalentada (100°C para eliminar la humedad) en una cámara de colada conectada a una bomba de vacío. En este proceso, el molde de cáscara fue llenado por succión, directamente desde el horno de inducción, debido a la diferencia de presión causada por el vacío.

2.2. Tratamiento térmico

Se realizó un tratamiento térmico de solubilizado para disolver la δ -ferrita y los carburos. El ciclo térmico consistió en un calentamiento hasta 1080°C, durante una hora en condiciones atmosféricas normales, y en el enfriamiento posterior en agua.

2.3. Preparación de las probetas

La superficie de análisis, en las caras laterales, las expuestas a los fluidos corporales, se aisló con resina epoxi, luego se realizó un desbaste con papel abrasivo de SiC de diferentes granulometrías (# 120-2500), bajo flujo de agua constante, rápidamente se limpiaron con agua y alcohol y se realizó un secado con aire caliente.

2.4. Ensayos potenciodinámicos cíclicos

Los ensayos potenciodinámicos cíclicos se realizaron según la norma ASTM F 2129, utilizando una celda convencional de tres electrodos. Se empleó un electrodo de Pt como contraelectrodo y uno de Calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. Las medidas se efectuaron con un Potenciostato/Galvanostato/ZRA GAMRY® reference 600. Las experiencias se realizaron a 37 °C y antes de iniciar el ensayo se purgó la solución con gas N_2 durante 15 minutos. Como electrolito se utilizó una solución de NaCl al 0,9% ($\text{pH} \cong 7$). Se monitoreó el potencial de circuito abierto (PCA) durante 1 hora y luego se inició el barrido potenciodinámico en el sentido anódico, a una velocidad de 0,167 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, desde un potencial de 100 mV por debajo del PCA. El barrido se invirtió luego de haber pasado el umbral de densidad de corriente en un valor de dos décadas mayor que la densidad de corriente de picado.

2.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron luego de una hora de exposición de las probetas a PCA, en un rango de frecuencias de 100 kHz a 1 mHz y con una amplitud del potencial de ± 10 mV.

3. Resultados y Discusión

Se analizaron dos zonas en las prótesis de cadera, una correspondiente al vástago femoral (VF) y la otra al cabezal femoral (CF), para la colada CT y CBP, y se efectuó una comparación.

3.1. Curvas potenciodinámicas cíclicas

En la Figura 1 se comparan las curvas potenciodinámicas cíclicas correspondientes a las diferentes zonas de análisis de la aleación ASTM F745.

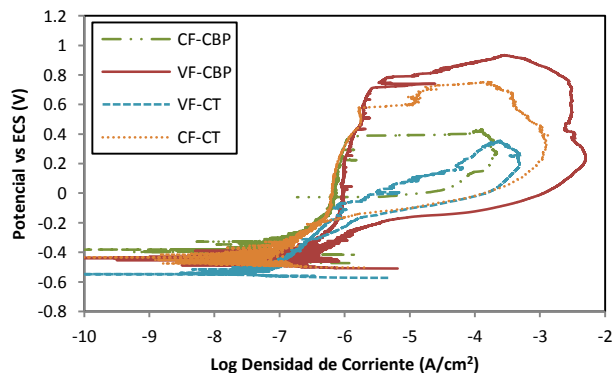


Figura 1 – Curvas potenciodinámicas cíclicas

Tabla 1- Parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos potenciodinámicos

Material	Parámetro				
	E_{corr} (V vs ECS)	E_{pit} (V vs ECS)	$(E_{pit}-E_{corr})$ (V)	E_b (V vs ECS)	$(E_{pit}-E_b)$ (V)
VF-CT	-0,539	-0,107	0,432	-0,305	0,198
CF-CT	-0,452	0,527	0,979	-0,182	0,709
VF-CBP	-0,438	0,741	1,179	-	-
CF-CBP	-0,382	0,358	0,740	-0,077	0,435

Las principales características a evaluar en ésta técnica son el potencial de ruptura de la película pasiva (E_{pit}) y el potencial al cual se vuelve a formar la misma (E_b). El E_{pit} es el nivel de polarización al cual, para un potencial aplicado, la corriente aumenta considerablemente. El E_b es el potencial al cual se completa el ciclo de histéresis en la exploración inversa de la polarización. Aquel material que presente potenciales más electropositivos, la diferencia entre ($E_{pit}-E_{corr}$) sea mayor y la diferencia entre ($E_{pit}-E_b$) sea menor, será menos susceptible a la corrosión localizada.

Podemos observar que, para las probetas obtenidas por colada a baja presión, el potencial de corrosión es mayor en el cabezal que en la zona del vástago femoral, mientras que el potencial de picado es más electropositivo en el vástago. Sin embargo, podemos ver que el cabezal muestra una repasivación a un potencial de -0,07 V, en cambio el vástago no se repasiva. Por otro lado, podemos observar que la diferencia ($E_{pit}-E_{corr}$) en el vástago femoral casi duplica a los obtenidos en el cabezal femoral, por lo que presenta un amplio rango de potenciales para los cuales el metal permanece pasivo.

En las probetas obtenidas por colada tradicional en molde cerámico podemos apreciar que el potencial de corrosión se comporta de manera similar a la CBP siendo mayor en el cabezal que en la zona del vástago femoral, sin embargo, el comportamiento del potencial de picado es diferente, siendo más electropositivo en la zona del cabezal. Asimismo, podemos observar que la diferencia ($E_{pit}-E_{corr}$) en el cabezal femoral duplica a los obtenidos en el vástago femoral, por lo que presenta un amplio rango de potenciales para los cuales el metal permanece pasivo. Por otro lado, el cabezal muestra un potencial de repasivación mayor que el vástago.

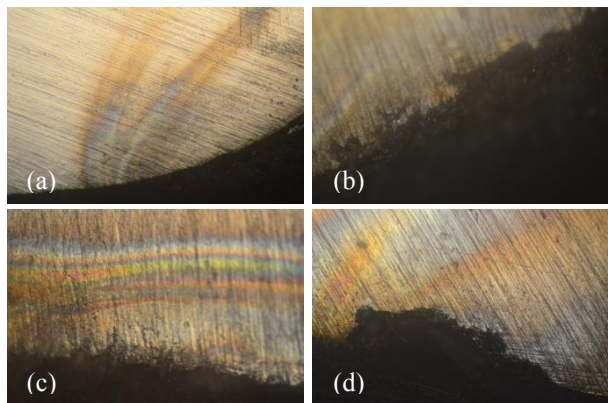


Figura 2 – Micrografías aumento 10 x, (a) CF-CBP; (b) VF-CBP; (c) CF-CT; (d) VF-CT

También podemos considerar el nivel de las corrientes pasivas, en este caso las que presenta la CT son levemente menores que las observadas en la CBP.

En la Figura 2 se puede observar la aparición de corrosión por rendija en todas las experiencias realizadas.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas potenciodinámicas son presentados en la Tabla 1.

3.2. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los diagramas de impedancia se obtuvieron para las diferentes coladas en las dos zonas de análisis, la superficie que se analizó es aquella que se encuentra en contacto con los fluidos corporales.

Los diagramas de Nyquist y Bode se muestran en la Figura 3 a la 6. En la Figura 3 se observa la presencia de un arco capacitivo simple obtenido de una probeta de CBP en la zona del cabezal femoral. Este comportamiento es similar en cada una de las zonas ensayadas en las diferentes coladas. Este comportamiento se ajusta a un modelo electrónico sencillo que se representa por medio de resistencia R_s conectada en serie con una combinación en paralelo de una resistencia R_p y un CPE, con valores de n que se aproxima a la unidad por lo que se comporta como una capacitancia, como se muestra en la Figura 7.

La resistencia de la solución, R_s , se obtuvo realizando un barrido a altas frecuencias. Por otro lado, R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga y corresponde al diámetro del semicírculo. Las interacciones producidas en la interfase electrodo/electrolito son relacionadas con la capacitancia de la doble capa, C_p [8].

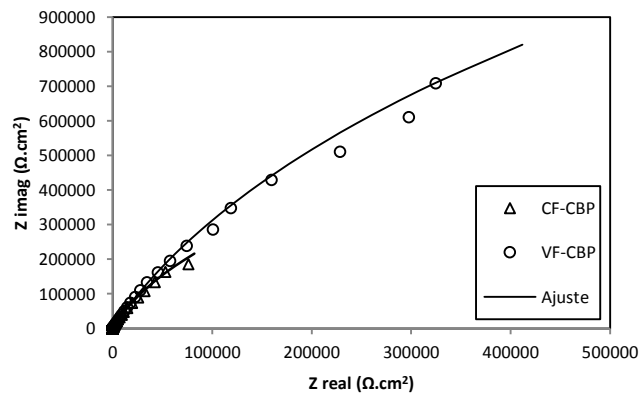


Figura 3 – Diagrama de Nyquist de las muestras de CBP

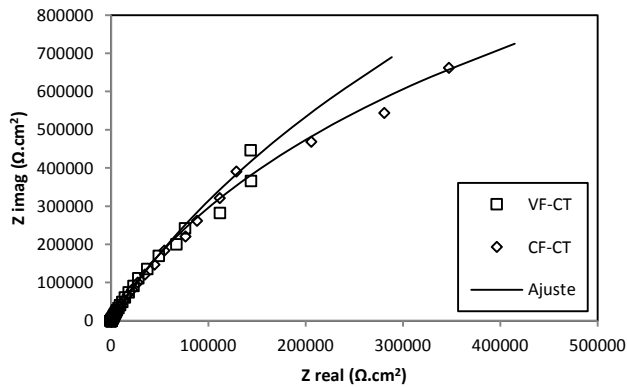


Figura 4 – Diagrama de Nyquist de las muestras de CT

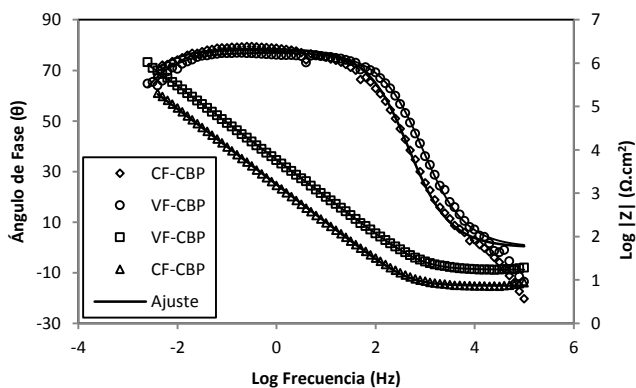


Figura 5 – Diagrama de Bode de las muestras de CBP

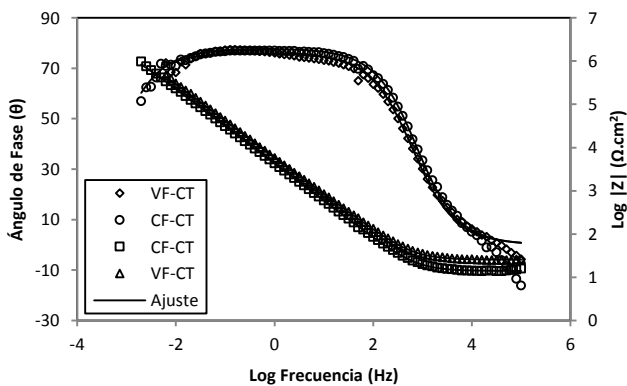


Figura 6 – Diagrama de Bode de las muestras de CT

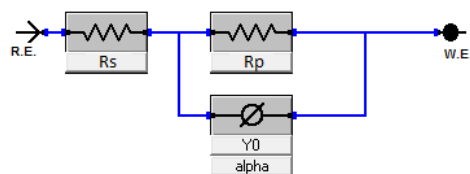


Figura 7 – Circuito electrónico equivalente sencillo

Tanto el módulo de la impedancia como el ángulo de fase muestran un desplazamiento hacia frecuencias más bajas, fenómeno que lleva asociado un aumento de la capacitancia, lo cual se relaciona

con un aumento del área superficial efectiva. Este fenómeno se observa al comparar los resultados entre las dos zonas CF y VF en cada una de las coladas. Además, el coeficiente de identidad (n) disminuye en la zona del vástago, lo que indica que presenta una superficie menos homogénea.

Los parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica son presentados en la Tabla 2.

Tabla 2 - Parámetros electroquímicos obtenidos de los ensayos de EIE

Material	Parámetro			
	R_p ($\Omega.cm^2$)	R_s ($\Omega.cm^2$)	C_p ($\mu F/cm^2$)	n
VF-CT	3039317,64	36,50	71,39	0,848
CF-CT	3174518,11	16,56	25,16	0,865
VF-CBP	5651318,38	26,19	26,08	0,857
CF-CBP	2434875,07	13,16	46,24	0,874

4. Conclusiones

Los resultados muestran que el acero inoxidable ASTM F745 es susceptible a la corrosión por rendija y por picado. En líneas generales la CBP presenta una menor susceptibilidad a la corrosión localizada.

En la CBP el vástago femoral es la zona con mayor resistencia a la corrosión y en la CT lo es el cabezal femoral.

En ambas coladas la zona del cabezal femoral es la que presenta una superficie más heterogénea con mayor superficie efectiva.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Universidad Nacional de Misiones y al personal del Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT-CICPBA).

REFERENCIAS

- [1] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, Recent Patents on Corrosion Science (2010), Vol. 2, 40-54.
- [2] D. C. Hansen, The Electrochemical Society Interface (summer 2008), Vol. 17, N°2, 31-34.
- [3] ASTM F745-07, ASTM International, Section 13, (2007) 302-304.
- [4] R. W. Gregorutti, J. E. Grau, C. I. Elsner, Materials Science and Technology, Vol. 28, N°6, (2012), 742-747.
- [5] S. H. Teoh, International Journal of Fatigue 22 (2000) 825-837.
- [6] K. V. Sudhakar, Engineering Failure Analysis 12 (2005) 249-256.
- [7] R. Altobelli Antunes, M. C. Lopes de Oliveira, Acta Biomaterials 8 (2012) 937-962.
- [8] A.V.C. Sobral, W. Ristow, D.S. Azambuja, I. Costa, C.V. Franco, Corrosion Science 43 (2001) 1019-1030.