CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE 316LVM BLASTINIZADO Y PASIVADO PARA SU APLICACIÓN COMO BIOMATERIAL

Lemos B. Adriana.L.[a], Kang K.W.[a], Pereda M.D.[a,b], Bonetto R.[c], Llorente C.[a,d], Bilmes P.[a], Gervasi C.[b,e]

[a]Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF), Facultad de Ingeniería UNLP, La Plata 1900, Argentina
[b]Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas UNLP, La Plata 1900, Argentina
[c]Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Facultad de Ciencias Exactas UNLP, La Plata 1900, Argentina
[d]Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA)
[e]Laboratorio de Ingeniería de Corrosión y Tecnología Electroquímica (LICTE), Facultad de Ingeniería UNLP, La Plata 1900, Argentina
E-mail: adriana.barboza@ing.unlp.edu.ar

Palabras claves: acero inoxidable 316LVM; blastinizado; parámetros de rugosidad; corrosión por picado; pasivado químico, microdureza

INTRODUCCIÓN

Existen diferentes procedimientos para los tratamientos superficiales en biomateriales, algunos de los cuales dependen de la aplicación, tal como en cirugía ortopédica. En general, la biofuncionalidad de estos implantes está gobernada por las propiedades de volumen pero la interacción con el medio biológico está determinada por las características de la superficie [1]. Por lo tanto, un buen desempeño de estos biomateriales con diferentes tratamientos superficiales y/o recubrimientos se obtendría caracterizando inicialmente la composición química, la micro y/o nanoestructura, la rugosidad, el espesor de capa modificada y después correlacionar esta información con las propiedades fisicoquímicas, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, etc.
El tratamiento de blastinizado con partículas esféricas (*bead blasting*) es ampliamente utilizado y estudiado como tratamiento superficial para implantes en Ti c.p. y Ti6Al4V [2]. Sin embargo, hay pocos estudios realizados con respecto a su aplicación en aceros inoxidables para biomateriales [3]. Sin embargo, existen varios estudios donde tratan su uso en diferentes aplicaciones [4] como así también en aceros de bajo carbono [5]. En el tratamiento de blastinizado se utilizan pequeñas partículas abrasivas propulsadas por una corriente de aire que impactan en la superficie, a una presión y tiempo de proceso fijos. Generalmente, el proceso genera severas modificaciones en la superficie y en la sub-superficie [6]. Las modificaciones podrían ser de naturaleza química [2], relacionadas con la microestructura como el refinamiento de grano [3] o asociadas con las propiedades mecánicas como dureza o tensiones residuales de compresión [3]. Otro efecto relacionado al blastinizado es el aumento en la rugosidad superficial. La magnitud de estas modificaciones depende de los parámetros de proceso: tamaño, composición y forma de la partícula, presión y tiempo de blastinizado [6]. Para lograr una limpieza eficaz y aumentar la resistencia a la corrosión después del blastinizado es necesario aplicar como último tratamiento superficial un pasivado químico o electropulido [4].
Por otro lado, se conoce que la topografía final de la superficie afecta la interacción de los biomateriales con los tejidos biológicos [7] y la degradación por corrosión debida a los fluidos biológicos [1]. La corrosión juega un papel importante en la biocompatibilidad del material ya que la liberación de productos de corrosión o de iones metálicos de una naturaleza no biocompatible podrían causar reacciones adversas en el organismo como hipersensibilidad, inflamación o citotoxicidad [1].

Además, la corrosión puede provocar la pérdida de estabilidad del implante, disminuyendo su funcionalidad y vida útil de servicio [1].
El objetivo del presente trabajo fue evaluar los efectos que producen el proceso de blastinizado y pasivados químicos en los parámetros de rugosidad, el comportamiento frente la corrosión por picado y el endurecimiento superficial. Con este fin se utilizó acero inoxidable austenítico AISI 316 LVM con diferentes preparaciones superficiales, todas basadas en blastinizado con partículas de sílice.

Parte experimental

Se utilizó el acero inoxidable AISI 316LVM (0.019 %C, 1.86 %Mn, 17.29 %Cr, 2.77 %Mo, 14.34 %Ni, 0.36 %Si, 0.017 %P, 0.001 %S, 0.14 %Cu, 0.086 %N). Las muestras fueron blastinizadas por un proveedor industrial durante 30 seg, 2 min, 5 min y 15 min con partículas de sílice entre 30 a 160 µm de diámetro a 5 Kg/cm^2 de presión. Estas muestras fueron luego pasivadas químicamente con 20% HNO_3 (v/v) por 30 y 60 min (2030 y 2060, respectivamente) y en 40% HNO_3 (v/v) por 30 min (4030) a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se compararon con muestras blastinizadas durante 2 min sin pasivado químico y muestras pulidas mecánicamente con pasta de diamante de 6 µm y pasivado 2060. La Tabla 1 muestra la nomenclatura utilizada para los diferentes tratamientos superficiales. Los símbolos (I) y (II) indican dos etapas distintas en las cuales el mismo proveedor industrial realizó el tratamiento de blastinizado.
La rugosidad se analizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB) Philips SEM 505 provisto con una interface de barrido digital ADA II y un software de análisis Scandium SIS Imagen. El voltaje de trabajo fue de 25 kV y el tamaño de spot utilizado fue de 200 nm. Se obtuvieron diez pares estereos de imágenes MEB a 203X de magnificación de cada muestra blastinizada y pasivada; estos fueron procesados para obtener los parámetros de rugosidad (PR) con el programa EZE Image [8].
El comportamiento mecánico se evaluó utilizando un microdurómetro Future Tech FM-700. Las medidas de microdureza Vickers se realizaron en secciones transversales y superficiales con una carga de 10 gf durante 10 segundos (tiempo de carga) según ASTM E 384-89.
La caracterización electroquímica se realizó en solución deareada Ringer (8.6 g/L NaCl, 0.3 g/L KCl, 0.33 g/L $CaCl_2$) termostatizada a 37ºC. Se utilizó una celda convencional de tres electrodos con contraelectrodo de Pt y electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (ECS). Las curvas de polarización potenciodinámicas (CP) se realizaron a una velocidad de barrido de 13.8 mV/s entre -1.2 V_{ECS} y 1.6 V_{ECS}. Antes de cada medida, las muestras fueron pintadas con pintura epoxi dejando aproximadamente 0.4 cm^2 de área expuesta. Las densidades de corriente se calcularon con el área geométrica ya que la real varía con los distintos tratamientos. El potencial de picado (Ep) se tomó como el valor de potencial al cual la densidad de corriente anódica alcanza los 200 $\mu A/cm^2$.

Tabla 1.- Nomenclatura utilizada para los diferentes tratamientos superficiales.

Nomenclatura	Tratamientos superficiales
PM	Pulido mecánico con pasta de diamante de 6 µm
PMP2060	Pulido mecánico con pasta de diamante de 6 µm y pasivado químico 2060
B30s (I)	Blastinizado con partículas esféricas durante 30 seg
B2m (I) and (II)	Blastinizado con partículas esféricas durante 2min
B5m (I)	Blastinizado con partículas esféricas durante 5 min
B15m (II)	Blastinizado con partículas esféricas durante 15 min
BP30s2060 (I)	Blastinizado con partículas esféricas durante 30 seg y pasivado químico 2060
BP2m2060 (I) y (II)	Blastinizado con partículas esféricas durante 2 min y pasivado químico 2060
BP5m2060 (I)	Blastinizado con partículas esféricas durante 5 min y pasivado químico 2060
BP15m2060 (II)	Blastinizado con partículas esféricas durante 15 min y pasivado químico 2060

BP2m2030 (II)	Blastinizado con partículas esféricas durante 2 min y pasivado químico 2030
BP2m4030 (II)	Blastinizado con partículas esféricas durante 2 min y pasivado químico 4030

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización Topográfica

La caracterización de la topografía superficial se realizó a través de los parámetros de amplitud Sq, Sa, Sz, Sku y Ssk los cuales proporcionan información geométrica de la superficie y los parámetros funcionales Sbi, Sci y Svi. Sa y Sq los cuales describen características estadísticas de altura de la superficie y son útiles para detectar las variaciones globales de alturas de la superficie. El parámetro Sa (Ra en el caso unidimensional) fue incluido en la descripción topográfica ya que el mismo es ampliamente utilizado en la descripción de rugosidad de superficies con tratamientos de blastinizado [3]. Sin embargo, es importante remarcar que el uso de este parámetro solo, no siempre permite la cuantificación completa de la rugosidad de la superficie. La Tabla 2 muestra los parámetros incluidos en el programa EZEImage y su significado.

Tabla 2. Parámetros de rugosidad utilizados frecuentemente en la caracterización superficial.

Parámetro	Descripción
Sigma	Raíz cuadrada de la desviación cuadrática media de la topografía de la superficie (alturas relativas al plano que contiene al eje de inclinación de la muestra)
Sq	Raíz cuadrada de la desviación cuadrática media de la topografía de la superficie
Ra	Desviación media aritmética de la topografía de la superficie (alturas relativas al plano que contiene al eje de inclinación de la muestra)
Ssk	Asimetría (Skewness) de la distribución de alturas de la topografía
Sku	Curtosis (Kurtosis) de la distribución de alturas de la topografía
Sz	Diez-puntos (Ten-point) de la topografía de la superficie (diferencia de altura entre el promedio de los 5 puntos de mayor altura y los cinco puntos de menor altura)
Sbi	Índice de contacto de la superficie
Sci	Índice de retención de líquido en el centro o núcleo
Svi	Índice de retención de líquido en el valle
D	Estimador de la Dimensión Fractal

Las Fig. 1a y 1b muestran las diferentes topografías que se obtuvieron en las etapas (I) y (II) para el mismo tiempo de blastinizado y tratamiento de pasivado químico. De la Fig. 2 puede observarse que el tratamiento realizado en las etapas (I) y (II) no generan las mismas características superficiales. La Fig. 2a) muestra que la rugosidad es mayor en la etapa (II) con respecto a la etapa (I) para el mismo tiempo de blastinizado y pasivado químico pero no indica la distribución topográfica de la superficie. Con el estimador de dimensión fractal D (Fig. 2b) es posible corroborar las diferencias entre la superficie obtenida porque este parámetro indica que las superficies presentan distintas irregularidades. El parámetro D muestra que el primero tiene una superficie más regular. Estos resultados permiten deducir que los parámetros utilizados en el proceso de blastinizado, como el ángulo de incidencia, forma y tamaño de partículas, etc., son diferentes en las dos etapas de proceso [5].

Para analizar el efecto del tiempo de blastinizado en los PR, en las Fig. 3a y 3b se muestran los mismos normalizados al valor de 30 seg. para la etapa (I) y de 2 min para la etapa (II). En el caso la etapa (I), se observan a 2 min valores máximos o mínimos en los parámetros. El aumento de San y Sqn luego de 30 seg. de blastinizado indica que en la superficie la diferencia de altura entre picos y valles aumenta mientras que la disminución de Skun implica que la distribución de picos es más uniforme. Por otro lado, los cambios generados a tiempos mayores a 2 min, es decir, 5 min, no son tan pronunciados aunque sí se observa una disminución en San y Sqn y un leve aumento de Skun. Este comportamiento también se da en la etapa (II) entre 2 min y 15 min y se debe al fenómeno conocido como sobre-blastinizado (*overblasting*) [5]. Con respecto a los parámetros funcionales, los resultados muestran que en la etapa (I) los parámetros Sbin y Scin fueron los más sensibles a las diferentes características superficiales mientras que en la etapa (II) son más sensibles los parámetros Svin y Scni. Se debe

tener en cuenta que la variación que presenta el parámetro Sci en las dos etapas está acompañado de una variación en otro parámetro funcional (Sbi o Svi) y el análisis de los dos parámetros combinados, es decir, Sci-Sbi o Sci-Svi, proporciona más información sobre la superficie que sólo Sci.

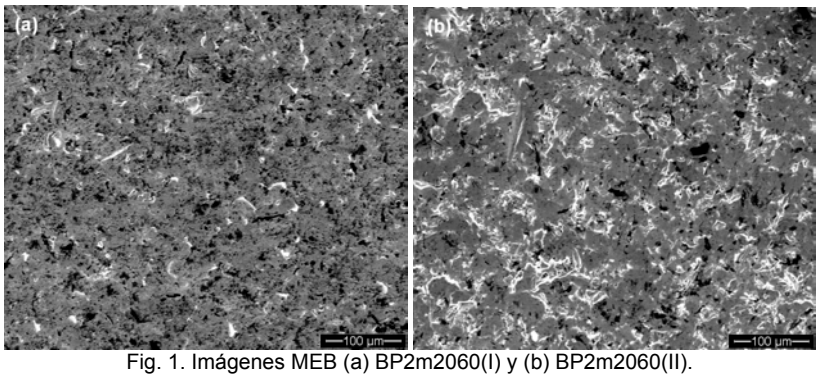

Fig. 1. Imágenes MEB (a) BP2m2060(I) y (b) BP2m2060(II).

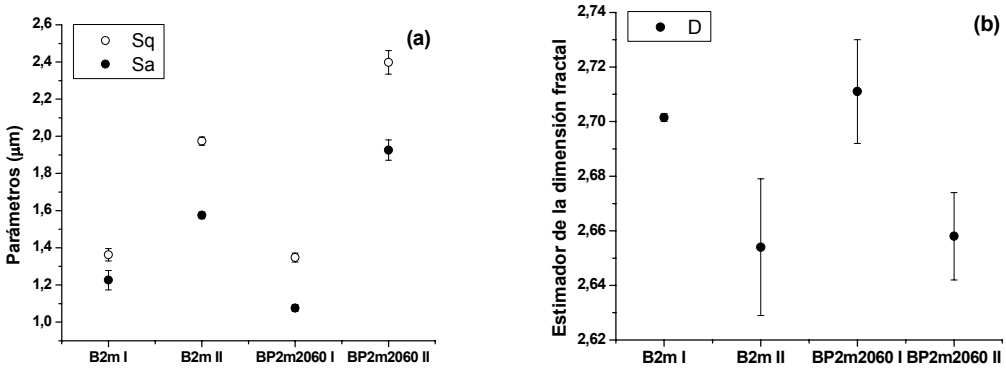

Fig. 2. (a) Parámetros Sq y Sa y (b) Estimador de la dimensión fractal D para B2min (I) y (II) y BP2m2060 (I) y (II).

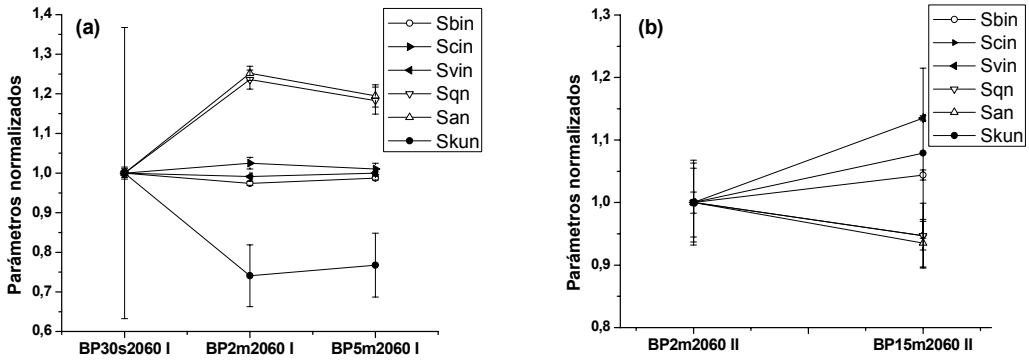

Fig. 3. (a) PR normalizados al valor a 30 seg. en función del tiempo de blastinizado con el mismo tratamiento de pasivado químico para las muestras realizadas en la etapa (I); (b) idem (a) pero realizadas en la etapa (II) y normalizados al valor a 2 min.

Caracterización mecánica

A partir del análisis de las secciones transversales de las muestras B30s(I) y B2m(I) por MEB (Fig. 4) se reveló una microestructura deformada en la sub-superficie y que se incrementa a medida que aumenta el tiempo de proceso. La dureza superficial aumenta con el tiempo de blastinizado dentro de cada etapa y es siempre mayor que PM (Tabla 3). La menor dureza observada en B2m(II) en comparación con B2m(I) se debería al uso de distintos parámetros de blastinizado en las dos etapas. Además, esto también explicaría que el valor de B5m(I) es mayor que B15m(II). En la Fig. 5 se muestran que los valores de dureza medidos a lo largo de las secciones transversales disminuyen gradualmente a medida que se incrementa la distancia a la superficie para los diferentes tiempos y etapas de blastinizado. B2m(I) tiene una mayor profundidad

de penetración que B30s(I) y B5m(I) (Fig. 5a) aunque debería ser menor o igual a B5m(I). En cambio, en la etapa (II) (Fig. 5b) la profundidad de penetración es mayor cuanto mayor es el tiempo de blastinizado. Por otro lado, B2m(I) presenta una mayor dureza cercana a la superficie y una mayor profundidad de penetración que B2m(II).

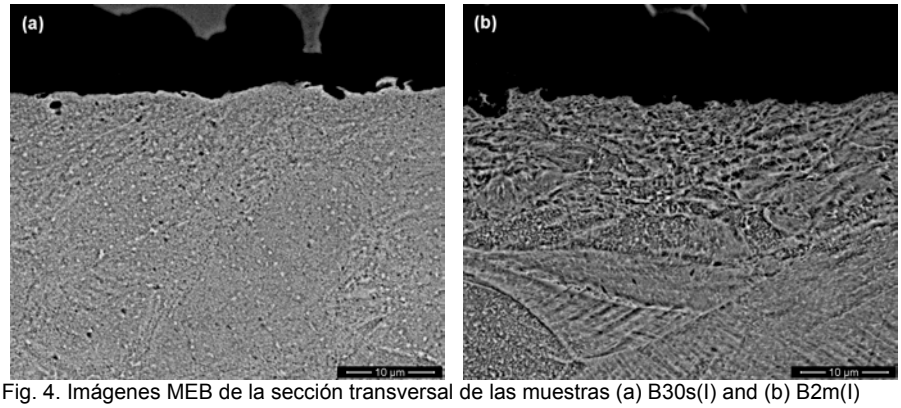

Fig. 4. Imágenes MEB de la sección transversal de las muestras (a) B30s(I) and (b) B2m(I)

Tabla 3- Valores de microdureza superficial para los distintos tiempos de blastinizado y etapas del proceso y para PM.

	PM	B30s (I)	B2m (I)	B5m (I)	B2m (II)	B15m (II)
Dureza (HV) ± DS	301 ± 12	461± 10	500± 11	539 ± 12	447 ± 11	530 ± 11

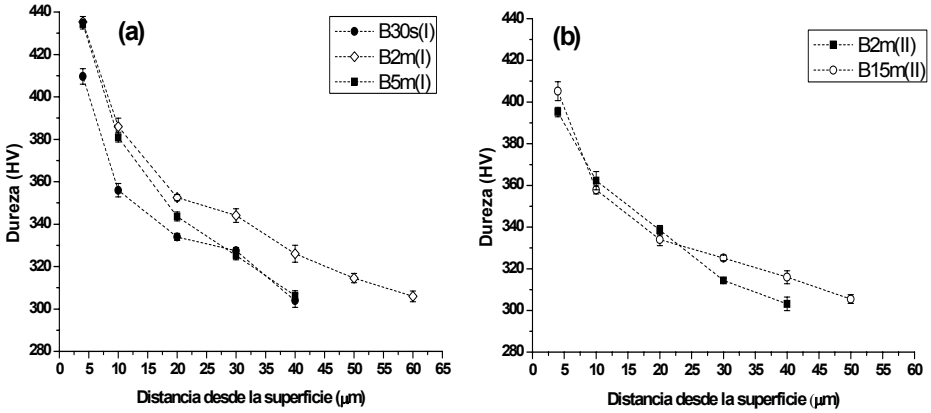

Fig. 5. Perfiles de microdureza en las muestras blastinizadas durante (a) 30 seg, 2 min y 5 min en la etapa (I) y (b) 2min y 15 min en la etapa (II).

Caracterización electroquímica

La Fig. 6 muestra típicas CP en las muestras blastinizadas y pasivadas. Para facilitar la comparación se muestran sólo los barridos anódicos aunque en cada medida utilizada para evaluar Ep se comprobó la presencia de un ciclo de histéresis. En el recuadro de la Fig. 6 se muestran las CP para las condiciones PM y PMP2060. Las muestras blastinizadas y pasivadas de la etapa (I) presentaron la siguiente secuencia de acuerdo a los Ep: BP2m2060(I) (0.80 ± 0.06 V_{ECS})>BP5m2060(I) (0.65 ± 0.02 V_{ECS})>BP30s2060(I) (0.62 ± 0.03 V_{ECS}). La condición BP2m2060(I) se comparó con BP2m2060(II) y no se encontró diferencia significativa entre el comportamiento frente a la corrosión por picado. La condición BP15m2060(II) (0.70 ± 0.06 V_{ECS}) alcanzó un Ep menor que BP2m2060(I,II) pero superior a B5m2060(I). Esto significa que no hay una clara tendencia en la variación de la resistencia a la corrosión según el tiempo de blastinizado entre las dos etapas. El resto de las condiciones de la etapa (II) fueron evaluadas mediante CP pero no se obtuvieron resultados concluyentes. La condición PM presentó un Ep de 0.55 ± 0.04 V_{ECS}, inferior a cualquiera de las muestras anteriores. Además, se observó que la resistencia a la corrosión por picado disminuye

con la aplicación del blastinizado aún con pasivado químico cuando se comparan con PMP2060.

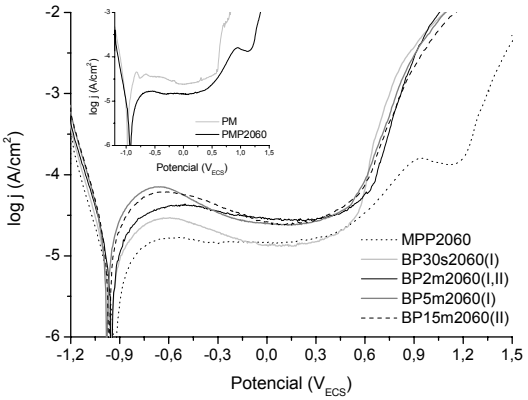

Fig. 6. CP de distintas condiciones superficiales. El recuadro muestra las CP de PMP2060 y PM.

CONCLUSIÓN

Como hemos destacado a lo largo de este trabajo, el blastinizado aumenta la rugosidad de los implantes y a su vez incrementa la dureza superficial y subsuperficial. Sin embargo, este proceso no es capaz de generar una superficie lo suficientemente pasiva y libre de impurezas. De acuerdo a la norma ASTM 86-12, es fundamental la aplicación de un tratamiento que incremente la resistencia a la corrosión del material como el pasivado químico. Estos dos tratamientos en conjunto generan propiedades superficiales deseadas en los implantes, tales como buena resistencia a la corrosión y al desgaste, preservando las propiedades del seno del biomaterial y reduciendo notablemente el precio del mismo. Del análisis de los resultados se puede observar que las variaciones en algunos parámetros dentro del mismo proceso pueden llevar a obtener características superficiales y propiedades mecánicas diferentes. No obstante es importante destacar que en la industria de los implantes es primordial obtener superficies reproducibles en diferentes lotes de fabricación. Variaciones en las características superficiales de un lote a otro pueden alterar el comportamiento del implante y las interacciones con el tejido vivo.
Es importante seleccionar un conjunto adecuado de parámetros de rugosidad en la caracterización de los tratamientos de superficies de biomateriales para correlacionar los parámetros de proceso con las superficies finales y verificar la reproducibilidad del mismo. Los parámetros de rugosidad como Sa o Sq (fácilmente medibles con un perfilómetro) y la dureza proporcionan métodos cuantitativos satisfactorios para supervisar el proceso de blastinizado en línea.

BIBLIOGRAFIA

[1] Ratner, B.D., Hoffman, A.S., 1996. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine Schoen, F. and Lemons, J. Academic Press.
[2] Barranco, V. 2007. Electrochimica Acta 52, p. 4374.
[3] Multigner, M., 2010. Surface and Coatings Technology 205, p. 1830.
[4] Faller, M., 2005. Materials and Corrosion 56, p. 373.
[5] Poorna Chander, K, Materials and Design, 30 (2009) 2895-2902.
[6] Metals Handbook ASM International 1996, Vol. 5, 10 th Ed., ASM International Handbook Committee.
[7] Wennerberg, A, 1996. Biomaterials 17, p. 15.
[8] Ponz, E, 2006. Microscopy and Microanalysis 12, p. 170.