

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

Tópico: S13. Biomateriales

Corrosión en prótesis porosas de AISI 316L obtenidas por Gelcasting

Ricardo W. Gregorutti^{a*}, Cecilia I. Elsner^b, Liliana Garrido^c, Andrés Ozols^d

^a Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT, CIC), Av. 52 e/121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina

^b Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CONICET), Av. 52 e/121 y 122, B1900AYB y Facultad de Ingeniería-UNLP, La Plata, Argentina

^c Centro de Tecnología de recursos Minerales y Cerámica (CETMIC, CIC-CONICET), Cno. Centenario y 506, B1897ZCA, Gonnet (La Plata), Argentina

^d Instituto de Ingeniería Biomédica e INTECIN, Facultad de Ingeniería (FIUBA), Av. Paseo Colón 850, C1063ACV, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

Preferencia de presentación (oral o póster): Póster

Tópico: S13. Biomateriales**Corrosión en prótesis porosas de AISI 316L obtenidas por Gelcasting****Ricardo W. Gregorutti^{a*}, Cecilia I. Elsner^b, Liliana Garrido^c, Andrés Ozols^d**^a Laboratorio de Entrenamiento Multidisciplinario para la Investigación Tecnológica (LEMIT, CIC), Av. 52 e/121 y 122, B1900AYB, La Plata, Argentina^b Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CIDEPINT, CIC-CONICET), Av. 52 e/121 y 122, B1900AYB y Facultad de Ingeniería-UNLP, La Plata, Argentina^c Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC, CIC-CONICET), Cno. Centenario y 506, B1897ZCA, Gonnet (La Plata), Argentina^d Instituto de Ingeniería Biomédica e INTECIN, Facultad de Ingeniería (FIUBA), Av. Paseo Colón 850, C1063ACV, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

* metalurgia@lemit.gov.ar

ABSTRACT

Gelcasting (GC) process, usually used for ceramic moulding, is adapted for producing spongy or porous metal osteosynthesis components –destined to bone void filling. The main objective of the interconnected porosity is to improve the osteoconductive of metal matrix by ingrowth of bone. Further, porosity reduces metal density and Young module, which cause bone resorption, leading to implant failure, phenomenon known as stress shielding. The employed GC is based on the formulation of AISI 316L stainless steel powder suspension in an aqueous solution of organic polymers. This suspension is cast into porous ceramic shells, like those used in lost wax technique, wherein the polymer crosslinking is induced by heating. The shells, containing the resulting hydrogel–metal composite, are subjected to thermal cycle in order to dry, burn the organic phase, sinter the metal particles at 1200 °C, and cool down to room temperature under dry hydrogen permanent flow.

The susceptibility to corrosion of 50-60 % porous pieces was analyzed. The results indicated that the lower relation between the open porosity and the total porosity, the lower the corrosion rate.

Keywords: Corrosion, Porous Prosthesis, Gelcasting.

RESUMEN

El Proceso gelcasting (GC), que generalmente se usa para el moldeo de cerámica, es adaptado para la producción de componentes de metal de osteosíntesis esponjosos porosos o prótesis, destinada llenado de defectos óseos. El objetivo principal de la porosidad interconectada es mejorar la osteoconductividad de matriz metálica y el crecimiento de hueso en su interior. Además, la porosidad disminuye la densidad de metal y los módulos de Young, que causan la resorción ósea, lo que lleva al fracaso del implante, fenómeno conocido apantallamiento de tensiones. El GC empleada se basa en la formulación de una suspensión de polvo de acero inoxidable AISI 316L en una solución acuosa de monómeros y polímeros orgánicos. Esta es colada en cáscara cerámicas porosas, como los utilizados en la técnica de la cera perdida, en la que el entrecruzado polimérico es inducido por calentamiento. Las cáscaras, que contienen el compuesto de metal de hidrogel resultante, se someten a ciclo térmico con el fin de secar, quemar la fase orgánica, sinterizar las partículas de metal a 1200 °C, y enfriar a temperatura ambiente bajo hidrógeno flujo permanente seco.

La susceptibilidad a la corrosión fue analizada en piezas con porosidades entre 50 a 60%.. Los resultados indicaron que cuanto menor es la relación entre la porosidad abierta y la porosidad total, menor es la velocidad de corrosión.

Palabras Clave: Corrosión, Prótesis Porosas, Gelcasting.

1. Introducción

Las aleaciones más frecuentemente usadas para la manufactura de reemplazos articulares, parciales y totales, y componentes de osteosíntesis son las base Fe-Cr-Ni-Mo (ASTM F138 y ASTM F745 o AISI 316L), Co-Cr-Mo (ASTM F75, F562, F799) y Ti-Al-V (ASTM F620), debido a sus aceptables propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Esta última propiedad es una medida de la respuesta biológica del organismo. En particular, la capacidad osteoconductoras es

de interés para garantizar la proliferación de células óseas (osteoblastos) sobre superficie metálica o en su proximidad, con el mínimo espesor posible de tejido fibroso (fibroblastos). Esto es un requisito para garantizar la fijación mecánica del implante al hueso, situación que mejora progresivamente a medida que la topografía superficial es modificada incrementando su rugosidad hasta alcanzar una determinada porosidad abierta. El grado de integración del implante al hueso puede incrementarse a partir de la introducción de una porosidad interconectada del 50 a 80 % del volumen, integrada por poros de 100 a 500 μm, que favorezca la amilogenesis, es decir el crecimiento de vasos sanguíneos, y

con ello la proliferación y la colonización de osteoblastos en el interior de los poros. Este proceso podría ser designado como osteo-incorporación (OI). A su vez, la porosidad conlleva una reducción de la densidad y el módulo elástico respecto a las aleaciones densas (entre 110 GPa y 210 GPa) tendiendo a una magnitud más similar al hueso (~ 30 GPa). Esto permite una mejor transferencia de carga fisiológica sobre el hueso, evitando la acumulación de tensiones sobre el implante, situación denominada *stress shielding* (SS). El SS puede ocurrir cuando la fijación inicial del implante no es buena, lo que conduce a un proceso de osteopenia, es decir, la pérdida o reabsorción de masa ósea, inflamación de tejidos y/o procesos infecciosos. La consecuencia final es la pérdida de la interfase hueso-implante, la falla del implante y la necesidad de una cirugía de revisión.

La OI y el evitar el SS han motivado el desarrollo de implantes porosos de Ti, Ta y aleaciones Ni-Ti para la fijación de fracturas, soporte de tejido óseo mientras ocurre su regeneración y aplicaciones odontológicas [1-4].

Una de las técnicas que puede ser utilizada para lograr la porosidad controlada es el Gelcasting (GC), ampliamente usada para la fabricación de componentes cerámicos. El GC está basado en la formulación de una suspensión de polvo metálico en una solución acuosa u orgánica de polímeros orgánicos o proteínas. Este fluido viscoso es colado en moldes metálicos o plásticos, donde la polimerización y el entrecruzamiento de los polímeros son inducidos por calentamiento. El resultado es un composite de hidrogel con las partículas metálicas dispersas homogéneamente, provisto de una tenacidad suficiente como para soportar el manipulado y el proceso de sinterizado, hasta alcanzar la porosidad y resistencia deseadas. Esta técnica ha sido empleada para la manufactura de implantes de Ti y acero inoxidable [1,5-7]. Sin embargo, la resistencia a la corrosión de estas aleaciones en medio fisiológico es distinta a las densas debiendo ser evaluada a fin de garantizar su seguridad para las aplicaciones clínicas a largo plazo.

El presente trabajo es el inicio de una serie de estudios preliminares de corrosión de implantes porosos de acero AISI 316L producidos por GC y es una continuación de trabajos previos que han demostrado la viabilidad de producir implantes de geometrías diversas destinados a la fijación ósea, demostrando su biocompatibilidad y osteo-incorporación [6-8]. Los resultados obtenidos con probetas porosas son comparados con los obtenidos con densas y trefiladas del mismo acero.

2. Procedimiento experimental

La suspensión para GC fue formulada con 75 % (en peso) de partículas de acero inoxidable AISI 316L (menores a 45 µm), dispersas en una solución de albúmina de huevo (proteína globular) al 20 % (en peso) en agua destilada. La misma fue homogeneizada por agitación permanente hasta el momento de su colada en una cáscara cerámica porosa permeable, como las empleadas en el método de cera perdida, usado para elaborar prótesis de cadera y rodilla. Las cáscaras envueltas en un film de PVC fueron calentadas a 90 °C en un baño termostático durante una hora, a fin de producir la gelación de la proteína. Las piezas desenvueltas y secadas a 100 °C en estufa, fueron calentadas a 600 °C h⁻¹ hasta la temperatura de sinterizado a 1200 °C durante 2 horas, seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente bajo flujo permanente de hidrógeno seco, en una mufla de acero inoxidable calefaccionada a gas.

La porosidad total (P) fue calculada a partir de la densidad relativa, (δ_{rel}), determinada por la relación entre la densidad aparente (δ_{ap}), medida por el método de absorción de agua, y la densidad del AISI 316L (7,96 g cm⁻³), de acuerdo a la siguiente relación:

$$\delta_{rel} = 1 - \frac{P}{100} \quad (1)$$

La porosidad abierta (P_{ab}) definida como el cociente entre el volumen de los poros abiertos y el volumen de la probeta, fue determinada con la siguiente relación:

$$P_{ab} = \frac{G_a - G}{V} \quad (2)$$

Donde G es el peso seco de la probeta, G_a el peso de la probeta saturada de agua y V su volumen aparente, incluyendo los poros.

El comportamiento del material poroso frente a la corrosión fue evaluado a partir de ensayos electroquímicos de polarización en el rango de potencial comprendido entre -0,20 y 0,45 V/ECS, en función del potencial de circuito abierto del sistema. La velocidad de barrido fue de 0,167 mVs⁻¹. La celda fue conformada con el material a ensayar como electrodo de trabajo, un electrodo de calomel saturado como referencia y una placa de platino de gran área como contra-electrodo. Los respectivos electrodos de trabajo consistieron en muestras de sección cuadrada de 1 cm² de área, con una terminación superficial de pulido de lija de malla 600. El electrolito usado fue una solución acuosa de NaCl al 0,9%, a 37 °C y pH entre 7,1 y 7,4, a fin de simular las condiciones del organismo.

3. Resultados y discusión

3.1 Análisis de la porosidad del material obtenido mediante el proceso de GC

La Tabla 1 muestra los valores de densidad y porosidad sobre tres muestras extraídas del vástago femoral obtenido por GC.

Tabla 1 – Porosidad de las muestras de acero inoxidable AISI 316L analizadas.

Muestra	δ_{ap} (gr cm ⁻³)	δ_{rel}	P (%)	P _{ab} (%)	P _{ab} /P
M1	3,07	0,38	62,0	60,4	0,95
M2	3,46	0,44	56,5	55,4	0,98
M3	2,96	0,37	62,8	50,9	0,81

El análisis de los resultados muestra que las propiedades consideradas no son uniformes en las distintas muestras extraídas de la pieza obtenida. Esta dispersión en los valores de densidad y porosidad podría obedecer a un proceso de sedimentación de las partículas metálicas en la suspensión durante el proceso de gelación. Todas las muestras evaluadas tienen la relación P_{ab}/P cercana a 1, evidenciando que la mayor parte de la porosidad es interconectada y con superficie específica expuesta mayor que en situación de porosidad aislada. Esta condición conduciría a la dispersión de las propiedades mecánicas, aspecto que no resulta deseable para un material a implantar. Sin embargo, esta instancia permitió evaluar la influencia de la densidad y porosidad del material de GC frente a la corrosión, cuyos resultados son presentados en el inciso 3.2.

La geometría irregular y la dispersión del tamaño de poros obtenidos por el proceso de GC son ilustradas metalográficamente en la Fig. 1. La muestra M1 exhibe una mayor uniformidad de la distribución de tamaños de

poros. La M2 tiene poros de tamaño menor que la M3.

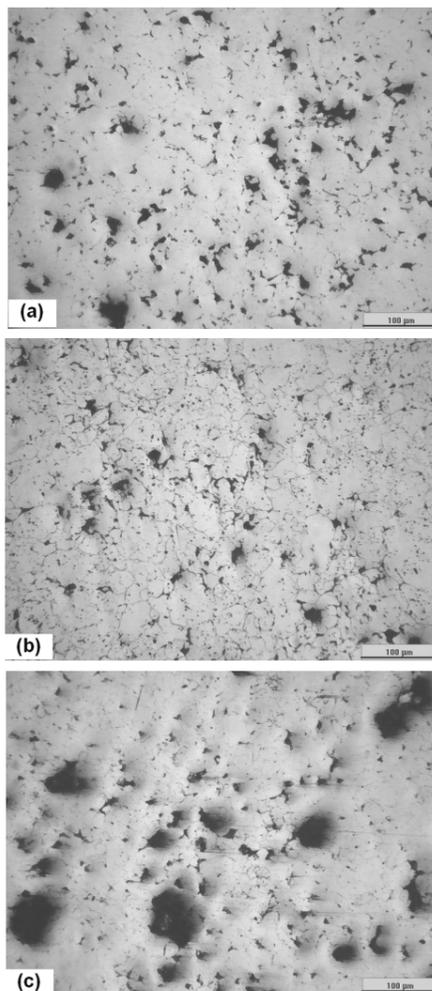


Figura 1 – Porosidad: (a) Muestra M1; (b) Muestra M2; (c) Muestra M3.

3.2 Evaluación del comportamiento frente a la corrosión

El análisis de las curvas de corrosión ilustradas en la Fig. 2, muestra que el acero denso, AISI 316L, presenta una velocidad de corrosión menor y una zona pasiva más amplia (del orden de 450mV), que las muestras de GC. Las muestras porosas presentan velocidades de corrosión de al menos un orden de magnitud mayor que la muestra AISI 316L, de igual área geométrica. Este hecho puede vincularse no sólo a una mayor actividad electroquímica del material, sino también, a la mayor área específica expuesta (resultante de la porosidad del material), que no fue tomada en cuenta en el cálculo de la densidad de corriente, determinada en base al área geométrica de la muestra. Otro aspecto es la diferencia de comportamiento observado en la región de potenciales anódicos. La M1 muestra una zona amplia ($\cong 400$ mV) en la que se definió un descenso marcado de la actividad electroquímica del material, en cambio, la M3 es activa a lo largo de todo el barrido anódico. La muestra M2 muestra un

comportamiento intermedio a las anteriores. Hasta el momento no se han

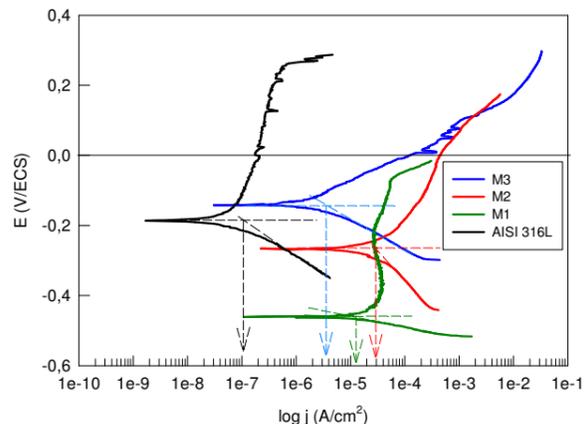


Figura 2 – Curvas obtenidas de los ensayos electroquímicos.

Del análisis de los resultados presentados en las Tablas 1 y 2, puede inferirse que la menor j_{corr} se observó para la muestra M3, que es la que presenta menores valores de δ_{ap} , δ_{rel} y fundamentalmente de P_{ab}/P .

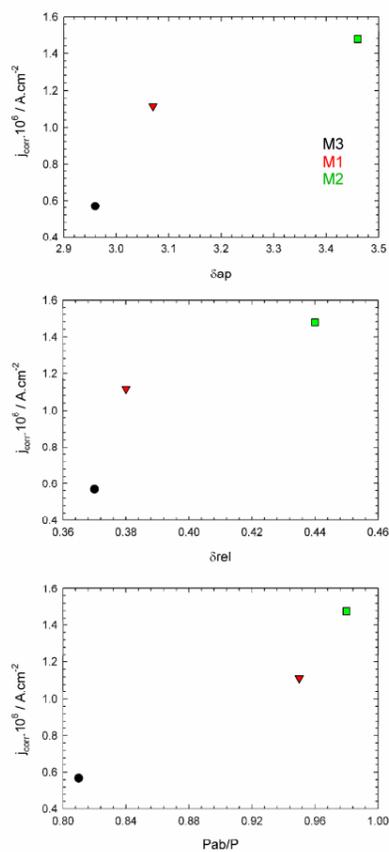


Figura 3. Variación de la velocidad de corrosión en de los valores de δ_{ap} , δ_{rel} y P_{ab}/P .

Si bien se ha observado que la variación de j_{corr} se correlaciona directamente con la variación de esas propiedades, como se aprecia en la Fig.3, la porosidad abierta es la que ejerce la mayor influencia sobre la velocidad de corrosión, debido a la superficie expuesta que presenta al medio.

Tabla 2 – Resultados de los ensayos electroquímicos

Muestra	E_{corr} (V/ECS)	j_{corr} (A/cm ²)
M1	- 0,460	$1,3 \cdot 10^{-5}$
M2	- 0,267	$3,0 \cdot 10^{-5}$
M3	- 0,143	$3,7 \cdot 10^{-6}$
AISI 316L denso	- 0,190	$1,0 \cdot 10^{-7}$

4. Conclusiones

El análisis de los resultados electroquímicos puso en evidencia que el acero AISI 316L denso presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión, ya que la velocidad de corrosión calculada es sensiblemente menor a la del material poroso y además, presenta una zona de potencial amplia (aprox. 450 mV), donde el material está pasivo. En cuanto a los resultados preliminares obtenidos con los materiales porosos, se podría establecer que existe un efecto relevante de la relación entre la porosidad abierta y la porosidad total sobre la velocidad de corrosión. Cuanto menor sea el porcentaje de porosidad abierta, menor será la superficie específica expuesta y por lo tanto, menor la velocidad de corrosión.

Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de encontrar un

grado de porosidad óptimo que permita compatibilizar la resistencia a la corrosión con la disminución de las tensiones que se acumulan sobre el implante.

Agradecimientos

Al LEMIT, a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, a la Facultad de Ingeniería UNLP, a la Facultad de Ingeniería UBA y al CONICET, por el apoyo económico brindado para el desarrollo del trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Y. Li, Z. M. Guo, J. J. Hao, S. B. Ren, Powder Metallurgy **51** (2008) 231.
- [2] G. Ryan, A. Pandit, D. P. Apatsidis, Biomaterials **27** (2006) 2651.
- [3] D. J. Medlin, S. Charlebois, D. Swarts, R. Shetty, R. A. Poggie, Proceedings of the ASM Materials & Processes for Medical Devices Conference. California, USA, 2003, p 394-398.
- [4] Y. J. Chen, B. Feng, Y. P. Zhu, J. Weng, J. X. Wang, X. Lu, Materials Letters **63** (2009) 2659.
- [5] Y. Li, Z. Guo, J. Hao, S. Ren, Rare Metals **27** (2008) 282.
- [6] A. Ozols, M. Pagnola, J. Faig, E. Ferrari, M. Tchaghayam, C. Cevallos, S. Rozemberg, Actas SAM/CONAMET 2009, Ed. J. Ovejero Garcia, Buenos Aires, Vol. III (2009) 2035-2040.
- [7] A. Ozols, M. M. Barreiro, E. Ferrari, N. Tchaghayam, R. Gregorutti, J. Sarutti, Actas SAM/CONAMET 2009, Ed. J. Ovejero Garcia, Buenos Aires, Vol. III (2009) 2041-2046.
- [8] A. Ozols, G. Kokubu, D. R. Grana, S. Rozenberg, M. Barreiro, Congreso Binacional Argentino Chileno SAM/CONAMET 2008 – MEMAT 2008, Santiago de Chile, Chile, trabajo 83 (2008) 1-8..