

Aplicación y caracterización físico-química de varios tratamientos superficiales realizados al acero inoxidable 316L para aplicaciones biomédicas

M. MAÑÁ, J. VALENTÍ, A. MESTRE, F.J. GIL MUR.
CREB. Dept. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Universidad Politécnica de Cataluña.

Resumen

La biocompatibilidad de los metales utilizados en implantología está íntimamente relacionada con las características superficiales de los implantes tanto desde un punto de vista químico como topográfico. El objetivo de este trabajo es aplicar varios tratamientos superficiales al acero inoxidable 316 L y caracterizar, posteriormente, la superficie físico-químicamente. La superficie pulida de varios discos de acero 316 L fue tratada mediante los procesos de: granallado, variando el tamaño y la naturaleza de la partículas proyectadas, y anodizado electroquímico. Con el fin de caracterizar las superficies obtenidas con cada tratamiento se observó la morfología superficial mediante Microscopía Electrónica de Barrido e Interferometría Óptica y se evaluó el efecto de dichos tratamientos en la resistencia a la corrosión y en la liberación de iones níquel y cromo mediante ensayos *in vitro*. Los resultados revelaron que el tratamiento de granallado permite obtener un amplio rango de rugosidades incrementando el área real hasta un 54% pero disminuyendo ligeramente la resistencia a la corrosión del material. El proceso de anodizado prácticamente no tuvo efectos en la topografía sin embargo redujo considerablemente la resistencia a la corrosión del metal. Todos los tratamientos estudiados disminuyeron ligeramente la liberación de iones cromo y níquel.

Palabras clave: Acero inoxidable, prótesis, resistencia a la corrosión.

Introducción

El acero inoxidable 316 L se emplea comúnmente en la fabricación de elementos protésicos para la sustitución de tejidos duros debido, entre otras razones, a su buena resistencia a la corrosión, elevadas propiedades mecánicas y alta biocompatibilidad. Sin embargo existe la posibilidad de alterar la respuesta biológica modificando la morfología superficial del material [1], e incrementar el área de contacto entre el implante y el tejido biológico sin alterar la geometría macroscópica del implante. Mediante la aplicación de tratamientos superficiales es posible modificar, a nivel microscópico, la topografía de los implantes, esto repercute en la respuesta biológica del material,

en términos de adhesión, proliferación celular una vez implantado [1], e incrementa el área de contacto con el tejido circundante propiciando una mejor fijación.

Metodología

Preparación de las muestras: Se prepararon varias muestras con los distintos acabados superficiales a estudiar: granallado y anodizado. Todas las muestras se prepararon utilizando discos de acero inoxidable 316 L de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Los discos ya cortados fueron pulidos con SiC y posteriormente con Al₂O₃ hasta un tamaño de partícula de 0,05 μm.

Granallado: Se chorrearon varios discos utilizando una presión de 0,3 MPa utilizando partículas de alúmina y zirconia-óxido de silicio. La distancia de chorreo era de 150 mm. La tabla 1 muestra la relación de muestras obtenidas mediante el granallado con distintos abrasivos.

Correspondencia:

CREB. Dept. Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universitat Politècnica de Catalunya. Avinguda Diagonal 647, 08028, Barcelona

Después del tratamiento las muestras fueron lavadas con acetona en ultrasonidos durante 10 minutos y agua destilada.

Anodinado: Algunos de los discos pulidos fueron anodizados mediante la aplicación de corriente alterna conectando la muestra como electrodo de trabajo, una malla de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (Fig. 1). Como electrolito se utilizó una solución de CrO_3 2,5 M y H_2SO_4 5,0 M a 80°C. El proceso se controló con el equipo Voltalab PGZ 301 conectado a un ordenador. Los discos se anodizaron con una densidad de hasta llegar a obtener un pico de potencial catódico de 600 mV. Una vez terminado el proceso las muestras se retiraron y se sumergieron en una solución de hipoclorito sódico para reducir el cromo remanente. Seguidamente las muestras fueron lavadas con acetona en ultrasonidos durante 10 minutos y agua destilada.

Morfología superficial: La topografía de cada disco se observó al microscopio electrónico de barrido (Jeol Scanning Microscope 6400). La rugosidad producida con cada uno de los

tratamientos se determinó mediante un interferómetro óptico (Veeco Wyco NT 1100,). Se determinó el valor de Ra (Media aritmética de las desviaciones del perfil) y el incremento de área superficial mediante el parámetro Índice de Superficie (IS) para cada uno de los tratamientos estudiados.

Resistencia a la corrosión: Los ensayos de corrosión se realizaron empleando una célula electrolítica conectada a un potenciostato modelo VOLTALAB PGZ 301, conectado a un ordenador, desde donde se controla todo el ensayo mediante el software VOLTAMASTER4. Los ensayos se realizaron a una temperatura de 37°C y utilizando como electrolito solución de Hanks (Hanks balanced salt solution, Sigma) cuya composición química se detalla en la tabla 2. Se realizaron ensayos de potencial libre; donde se registró la evolución de la diferencia de potencial la muestra y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata con el tiempo. También se determinó el potencial de picadura (E_{pit}) mediante voltametrías cíclicas con una velocidad de barrido de 2 mV/s. El montaje para realizar dichos ensayos se describe en la figura 1.

Código	Abrasivo	Tamaño de la partícula abrasiva
A136	Al_2O_3	F36 (250-600µm)
A160	Al_2O_3	F60 (212-300 µm)
Zr20	$\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$	B 20 (250-425 µm)

Tabla 1. Relación de muestras obtenidas por granallado

Compuesto	Concentración (g/l)
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.18
KCl	0.4
KH_2PO_4	0.06
$\text{MgO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.08
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.7
NaCl	8
NaHCO_3	0.35
Na_2HPO_4	0.48
D-glucosa	1

Tabla 2. Composición química Hanks balanced solution

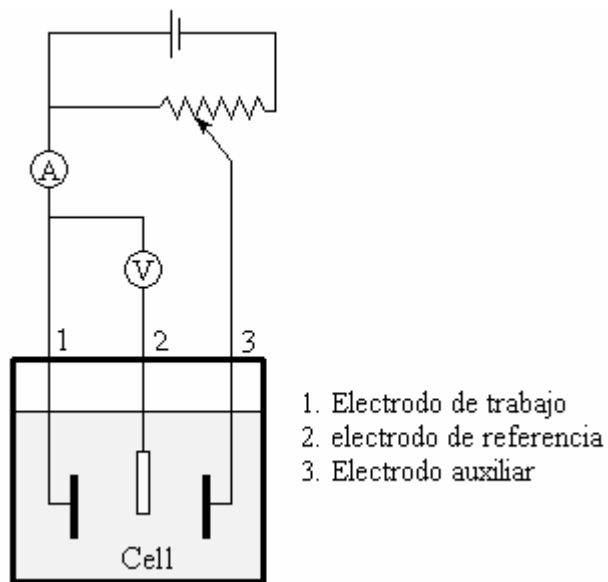
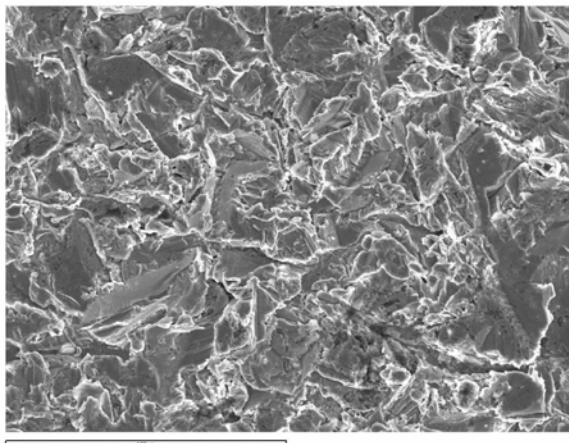
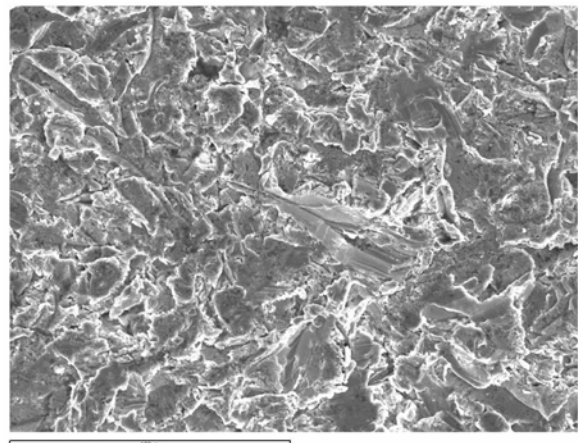


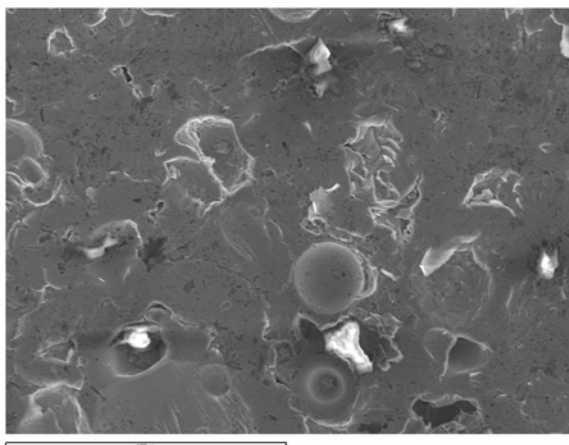
Figura 1. Esquema del montaje para realizar los ensayos de corrosión



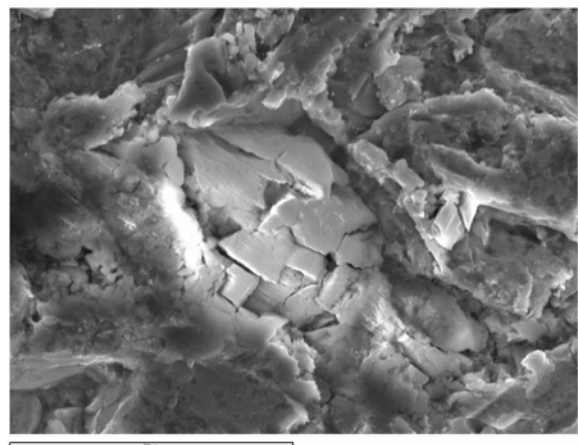
a



b



c



d

Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de (a) AL36, (b) AL60, (c) Zr20, y (d) detalle de una partícula de alúmina incrustada en la superficie

Liberación de iones metálicos: El estudio de liberación de iones se realizó introduciendo las muestras tratadas en 15 ml. de solución de Hanks (Tabla 1). Todas las muestras se mantuvieron en una estufa a 37,5°C durante un periodo de 15 días. Se extrajeron alícuotas de solución los días a los siguientes periodos de tiempo: 1 hora, 3 horas, 1 día, 7 días y 15 días. Una vez se obtuvieron todas las muestras se procedió a su análisis mediante absorción atómica en horno de grafito. Se determinaron las concentraciones de níquel y cromo. Cabe destacar que los resultados se presentaron como la cantidad de iones liberados por unidad de superficie real. Para ello se tuvo que multiplicar la superficie nominal de las muestras por el índice de superficie calculado para cada uno de los tratamientos estudiados.

Resultados Experimentales: La observación en el microscopio electrónico de barrido de las muestras tratadas evidenció la posibilidad de obtener distintas topografías al variar la naturaleza de las partículas de proyección. Las muestras que habían sido chorreadas con alúmina mostraban topografías más abruptas que las que habían sido chorreadas con zirconia y óxido de silicio. También se localizaron varias partículas de proyección

incrustadas en la superficie de las muestras, a pesar de haber sido lavadas después del tratamiento de granallado (figura 2).

Los parámetros superficiales que se obtuvieron con el interferómetro mostraron que el tratamiento de granallado producía un aumento notable en la rugosidad de las muestras, obteniéndose la mayor rugosidad en las muestras chorreadas con óxido de aluminio F36 con un $Ra = 2.44 \pm 0.40 \mu m$. También se observó que para el caso de las muestras chorreadas con óxido de aluminio se obtuvo una rugosidad mayor con el tamaño F36 ($Ra = 2.44 \pm 0.40 \mu m$) que con el tamaño F60 ($Ra = 1.58 \pm 0.18 \mu m$).

Para las muestras anodizadas la rugosidad aumentó ligeramente obteniéndose valores de $Ra = 0,0587 \pm 0.055 \mu m$. También se detectó la presencia de poros en la superficie.

Los ensayos de potencial libre mostraron que todos los tratamientos superficiales reducían el potencial de estabilización respecto a las muestras sin tratar. Por lo tanto el material se vuelve menos noble al aplicar los tratamientos superficiales descritos. A pesar de ello siempre se obtuvieron potenciales libres positivos indicando que el material no sufre ningún proceso de oxidación en el medio ensayado.

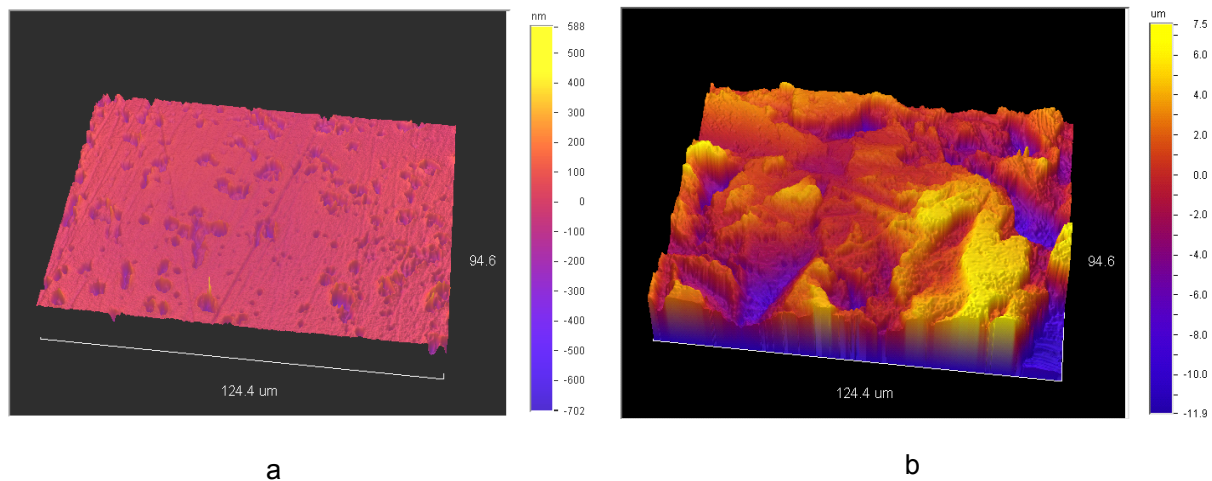


Figura 3. Imágenes de interferometría óptica: (a) muestra anodizada (b) AL36

Muestra	Lisa	AL36	AL60	Zr20	Anodizada
Ra (μm)	0.0079	2.44	1.58	1.39	0.059
IS	1.001	1.01	1.61	1.55	1.01

Tabla 3. Parámetros obtenidos por interferometría óptica de cada una de las muestras

Las voltametrías cíclicas reiteraron los resultados de potencial libre indicando que los tratamientos superficiales propuestos reducían ligeramente el potencial de picadura E_{pit} (Tabla 4, Figuras 4 y 5).

Los resultados de liberación de iones indicaron que los tratamientos superficiales estudiados causaban una ligera disminución en la liberación

de níquel y cromo. En todo caso, las cantidades de iones liberados por todas las muestras son del mismo orden de magnitud, incluso para las muestras anodizadas. El perfil de liberación de cada una de las muestras era semejante, caracterizado por una abundante liberación de iones durante las primeras horas de inmersión (5 horas) seguida por una suavización en la liberación (Figura 6).

Tratamiento	E_{pit} (V)
Sin tratar	0.544
Anodizada	0.417
AlOF36	0.446
AlOF60	0.428
ZrOB20	0.476

Tabla 4. Potenciales de picadura (E_{pit}) para los distintos tratamientos superficiales

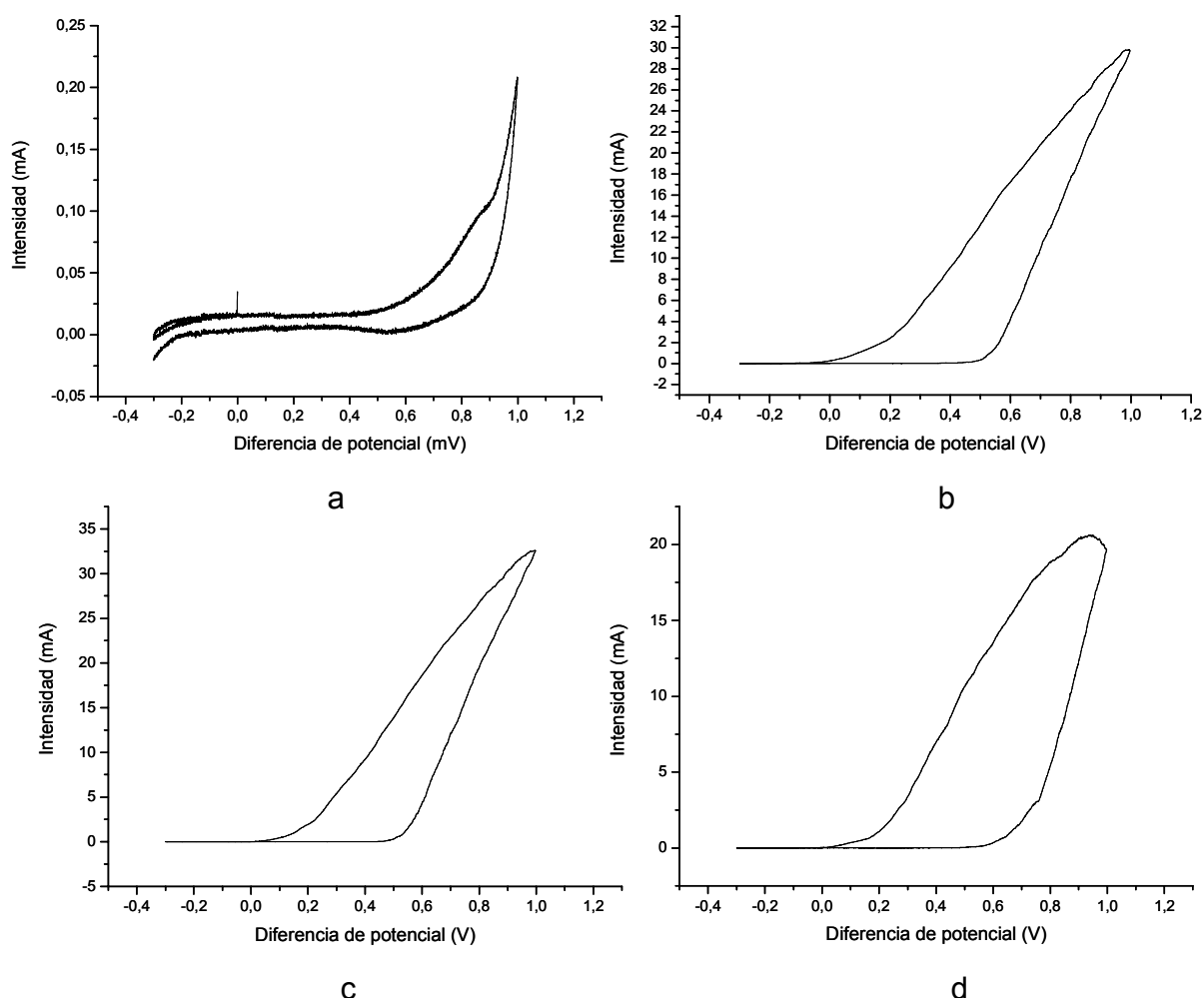


Figura 4. Curvas de potencial de potencial cíclico de: (a) muestra anodizada (b) Al36 (c) Al60 y (d) Zr20

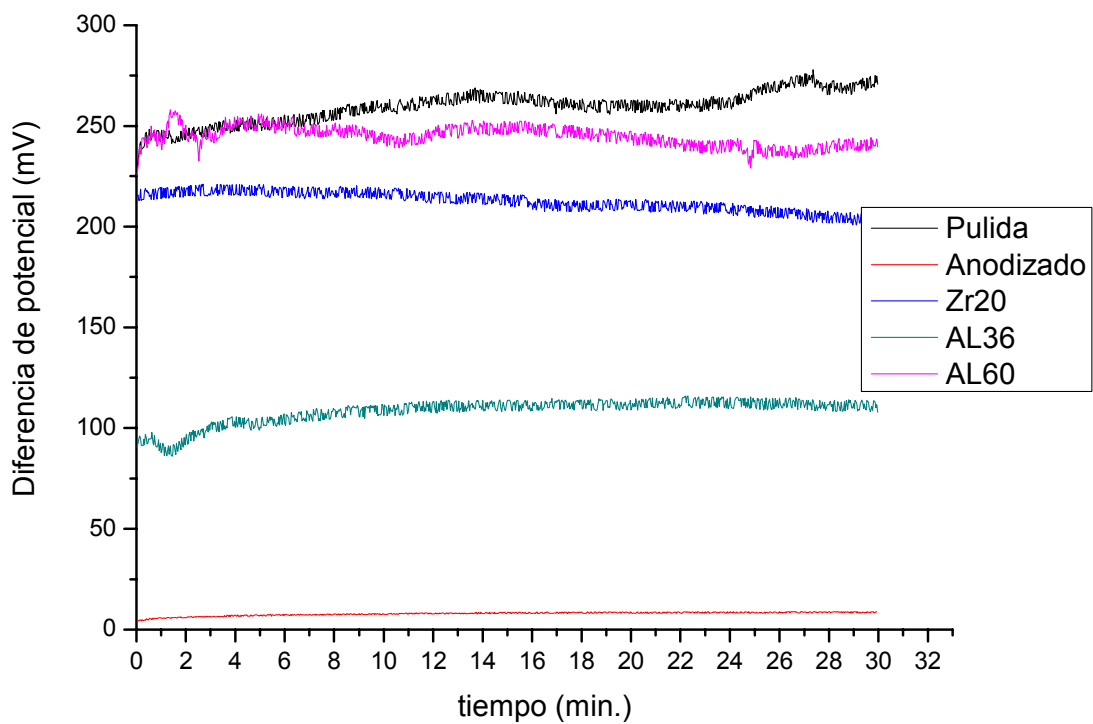


Figura 5. Evolución del potencial libre con el tiempo para cada una de las superficies estudiadas

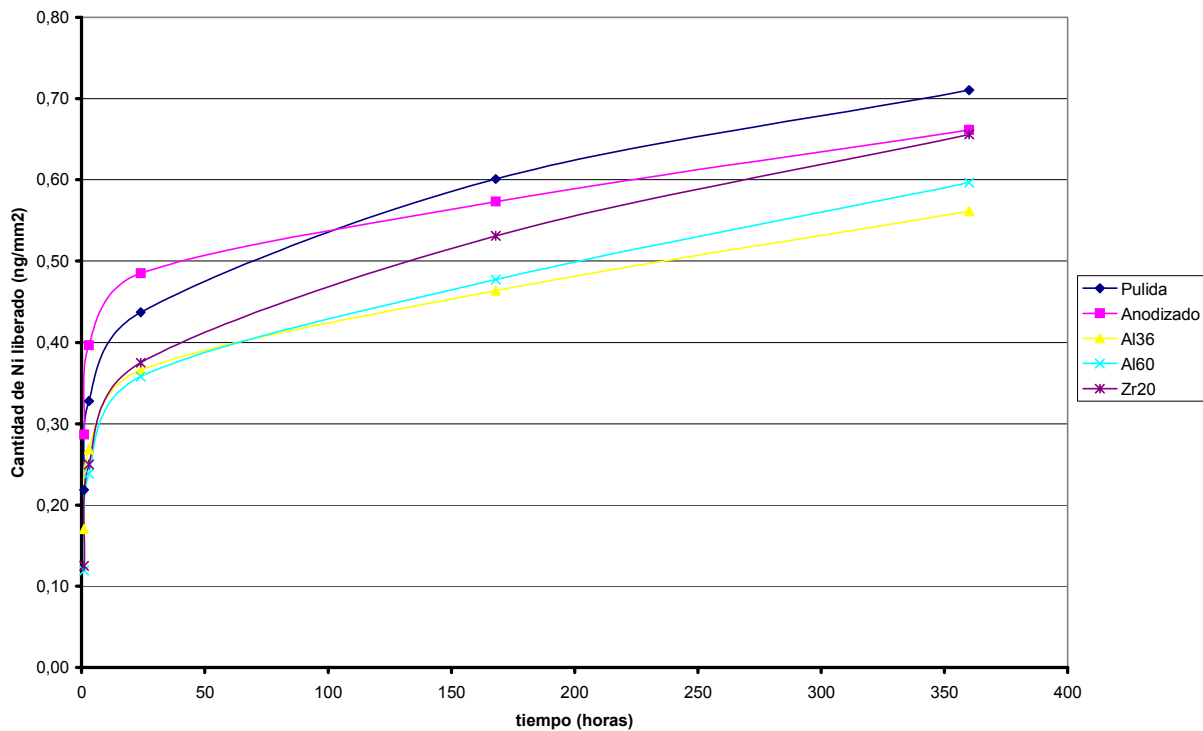


Figura 6. Evolución de la liberación de níquel con el tiempo para cada una de las superficies estudiadas

Discusión

Este estudio evidenció la versatilidad del proceso de granallado para producir superficies rugosas de manera homogénea y repetible. Las superficies granalladas presentaron morfologías distintas en función del tamaño y la naturaleza de la partícula proyectada. Se observó que la rugosidad y el incremento de área aumentaban con el tamaño de partícula. También se observaron diferencias en la morfología de los surcos al utilizar partículas de zirconia/óxido de silicio presentando una topografía más suave que con las partículas de alúmina. Resultados parecidos se observaron en estudios realizados sobre titanio comercialmente puro [2].

El hecho que todos los tratamientos estudiados disminuyeran la resistencia a la corrosión se atribuye a la introducción de tensiones residuales en la superficie para las muestras granalladas y a la presencia de poros en las muestras anodizadas.

El proceso de anodizado no tuvo el efecto esperado en la liberación de iones por parte del metal, probablemente debido a la elevada porosidad del óxido formado.

Conclusiones

El proceso de granallado permitió obtener varias morfologías superficiales con valores distintos parámetros de rugosidad en función de la naturaleza y tamaño de la partícula proyectada sin afectar significativamente a la resistencia a la corrosión ni la cantidad de iones liberados por el metal.

El proceso de anodizado no mejoró la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316 L ni tampoco tuvo un efecto importante en la liberación de iones.

Bibliografía

1. **Barbara D Boyan, Christoph H Lohman, David D Dean, Victor L Sylvia, David L Cochran Zvi Schwartz.** *Mechanisms Involved in Osteoblast Response to Implant Surface Morphology.* Annu. Rev. Mater. Res. 2001. 31:357-71.
2. **Aparicio C, Gil FJ, Fonseca C, Barbosa M, Planell JA.** *Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications.* Biomaterials. 2003 Jan;24(2):263-73.