

Recubrimientos a Base de Polialcoxisilanos Contra la Corrosión de Acero Inoxidable 316L Grado Médico.

F. Canales¹, L. García¹, M. Durán¹, M. S. Chávez¹, L. Peña-Parás¹, A. Sánchez-Fernández²

¹ Universidad de Monterrey, Ave. Morones Prieto 4500 Pte., Col. Jesús M. Garza, San Pedro Garza García, N. L., México

² Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, Eugenio Garza Sada 2501, Col. Tecnológico, Monterrey, N. L., México

Resumen— El uso de acero inoxidable 316L grado médico en aplicaciones biomédicas ha crecido. Debido a esto, es importante mejorar su resistencia a la corrosión, para así aumentar el tiempo de vida de la capa de pasivación dentro del cuerpo humano. Se desarrollaron dos recubrimientos a base de 3-Glicidoxipropiltrimetoxisilano, los cuales se depositaron en la superficie del 316L para ser sometidos a pruebas de corrosión en cámara salina y potenciostato, caracterizando así la resistencia a la corrosión. Se analizaron las muestras en el Microscopio Electrónico de Barrido para observar cambios en la superficie del acero. Los resultados obtenidos indicaron un aumento de la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316L con recubrimientos aplicados, así como irregularidades en la superficie del acero.

Palabras clave— Acero inoxidable 316L, biomédicas, corrosión, capa de pasivación, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, cámara salina, potenciostato, Microscopio Electrónico de Barrido

I. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable 316L grado médico es utilizado actualmente en aplicaciones biomédicas, especialmente para fijación de fracturas. Aunque el 316L cuenta con una capa de pasivación que lo protege de agentes externos [1], esta capa es propensa a la degradación, promoviendo así la corrosión del acero. La importancia de este problema radica en la liberación de iones tóxicos en el cuerpo, por ejemplo Cromo y Níquel, que afectan la piel y el sistema nervioso central. Cuando un biomaterial es implantado dentro del cuerpo, algunas células como neutrófilos y macrófagos, iones de la sangre y agentes oxidantes atacan la capa de pasivación. Estas células promueven la llamada fagocitosis frustrada, que después de aproximadamente un mes se convierte en una cápsula colagenosa que rodea al biomaterial. De esta manera, al tener un recubrimiento, la capa de pasivación no estará expuesta a la degradación ocasionada por agentes del cuerpo, en su lugar será atacado el nuevo recubrimiento y el biomaterial será encapsulado y aislado de los agentes corrosivos [2].

Ahora bien, los polialcoxisilanos han sido utilizados en distintos materiales para lograr una modificación en su superficie, así como promotores de adhesión en interfaces entre polímeros orgánicos y substratos inorgánicos. De igual manera, mejoran la resistencia al ambiente y fuerzas que

resultan destructivas como calor y humedad, sin afectar fuerzas físicas y químicas a nivel interface [3]

Se han observado efectos positivos en cuanto a la inhibición de la corrosión en aceros, aceros galvanizados y aleaciones de Mg, donde se utilizaron recubrimientos de silano reforzados con nanopartículas de CeO₂ [4] [5]. De igual manera, se han realizado trabajos para incrementar la resistencia a la corrosión de aleaciones de Mg a través de recubrimientos híbridos de epoxy/silanos. Su comportamiento fue analizado a través de una espectroscopía de impedancia electroquímica, esto después de la inmersión de las muestras en NaCl por un mes, arrojando resultados favorables contra la corrosión [6]. Así también, se han llevado a cabo trabajos para prevenir este problema en acero inoxidable 304 a través de recubrimientos a base de silanos modificados con nanocompuestos que actúan como inhibidores de corrosión [7].

El objetivo de este trabajo es mejorar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable 316L grado médico mediante el desarrollo de recubrimientos biocompatibles basados en polialcoxisilanos. Dichos recubrimientos se aplicaron por deposición y su resistencia a la corrosión fue caracterizada a través de pruebas con cámara salina, potenciostato, así como el uso del microscopio electrónico de barrido para analizar la morfología de la superficie del acero.

II. METODOLOGÍA

Materiales y síntesis

El acero inoxidable 316L fue obtenido de Abinox Monterrey SA de CV. Los materiales 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTMS), poliácido metacrílico (PMAA), ácido acético, etanol y agua destilada fueron obtenidos de Sigma-Aldrich.

Los recubrimientos de silanos se sintetizaron a partir de un procedimiento desarrollado en un trabajo previo [3], logrando desarrollar dos distintas muestras, cada una en un medio distinto (ácido acético o PMAA), esto con el fin de comparar las propiedades adhesivas de los recubrimientos, ya que se ha observado la presencia de dichas propiedades en PMAA. Para la preparación de los recubrimientos, 45 mL de etanol, 50 mL de agua destilada, y 12.5 mL de ácido acético o PMAA se colocaron en un contenedor de vidrio. Después, 50 mL del reactivo GPTMS fueron agregados y la mezcla se mantuvo bajo agitación constante a 50 °C por 24 h. Los recubrimientos fueron depositados en las láminas de acero

con una brocha de pelo suave. Los espesores de los recubrimientos fueron de 0.8-1.2 mm.

Experimentación

Este método fue el primero en ser utilizado y se basa en la norma ASTM B-117, la cual establece que las muestras deben permanecer un mínimo de 480 h en el entorno de solución salina para obtener resultados precisos. Dado que la prueba de cámara salina (Harshaw/Filtrol salt spray cabinet), se utiliza para medir la estabilidad de los recubrimientos en un determinado período de tiempo, las muestras se revisan cada 48 h durante las primeras dos semanas, después cada 168 h, hasta completar 480 h.

Se prepararon las muestras del acero de acuerdo al estándar ASTM D1654, contando éstas con dimensiones de 100 mm x 150 mm y un grosor de 0.635mm más el recubrimiento que fue de un 1mm aproximadamente. Para llevar a cabo la prueba se realizó una marca en forma de "X" en la superficie del acero y el recubrimiento antes de ser sometidas las placas al ambiente corrosivo, lo cual se observa en la Fig. 1. Las muestras fueron expuestas al ambiente salino por 480 h.

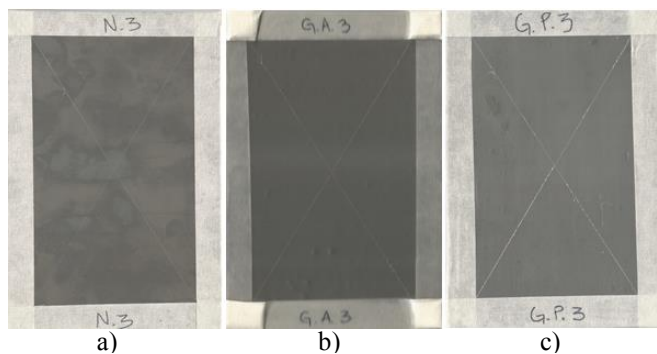


Fig. 1. Muestras iniciales (0 h): a) Metal base, b) GPTMS en ácido acético, y c) GPTMS en PMAA.

Para las pruebas con el potenciostato (Bio-Logic Science Instruments, modelo SP-150, serie 0615), se utilizó una muestra de cada recubrimiento y NaCl al 0.9%, simulando así la concentración salina del organismo. Asimismo, el potenciostato utiliza tres electrodos: un auxiliar, uno de trabajo y uno de referencia, el cual es el cloruro de sodio al 0.9%. El potenciostato aplica al sensor un voltaje de polarización constante y se mide la corriente que circula en la placa con recubrimiento, como se muestra en la Fig. 2. Posteriormente, se utiliza el Software EcLab para obtener una gráfica de voltaje contra corriente.



Fig. 2. Prueba realizada en potenciostato.

Para el análisis de las muestras a través del microscopio de barrido (Tescan Vega 3), éstas fueron recortadas de manera que contaran con una dimensión de 2.5cm x 2 cm aproximadamente. Esto con el fin de poder observar su morfología después de haber sido sometidas al ambiente salino. Las muestras se limpiaron minuciosamente con acetona antes de ser introducidas a la cámara de vacío del microscopio, para así eliminar cualquier residuo que pudiese alterar los resultados de este análisis.

III. RESULTADOS

Cámara Salina

Después de que las láminas completaran las 480 h dentro de la cámara, los recubrimientos no mostraron suficiente degradación, por esa razón, las muestras estuvieron hasta 672 h en el ambiente salino.

La Fig. 1 muestra los recubrimientos originales en el acero inoxidable antes de que se introdujeran en la cámara salina para así comparar con más facilidad el avance de la corrosión. La Fig. 3, muestra los recubrimientos después de 72 h en el ambiente salino. Se puede observar como la placa de metal base (Fig. 3a) no muestra ningún cambio. La placa de GPTMS en ácido acético (Fig. 3b) comienza a mostrar presencia de burbujas, sin embargo no hay presencia de corrosión; por último la muestra de GPTMS en PMAA (Fig. 3c) muestra adhesión de sal en la mayoría de la superficie incluyendo la marca realizada con el buril.

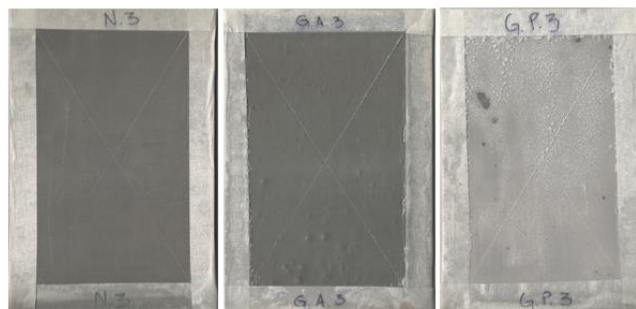


Fig. 3. Recubrimientos después de 72 h en ambiente salino: a) Metal base, b) GPTMS en ácido acético, y c) GPTMS en PMAA.

La Fig. 4 muestra los recubrimientos después de 480 h en el ambiente salino que es lo mínimo que establece la ASTM-B117. El recubrimiento en la Fig. 4a comenzó a mostrar adhesión de sal en algunas áreas, sin embargo, la marca estaba intacta. El recubrimiento en la Fig. 4b tenía más grietas y el recubrimiento comenzó a desprenderse del acero inoxidable en la mayoría de las áreas. El recubrimiento en la Fig. 4c todavía tenía presencia de sal, sin embargo, comenzó a mostrar agrietamiento en algunas zonas y el revestimiento comenzó a desvanecerse.

La Fig. 5 muestra el porcentaje de degradación con respecto al tiempo de los recubrimientos aplicados. El GPTMS con ácido acético mostró una menor degradación al terminar la prueba que el GPTMS preparado con PMAA.

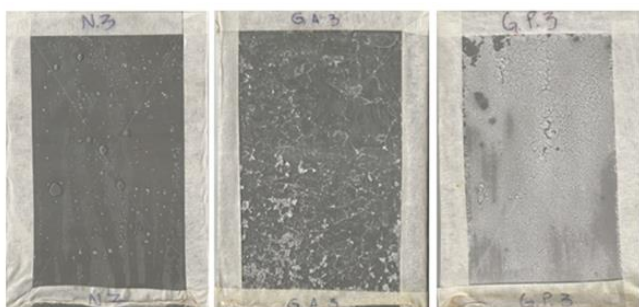


Fig. 4. Recubrimientos después de 480 horas en ambiente salino: a) Metal base, b) GPTMS en ácido acético, y c) GPTMS en PMAA

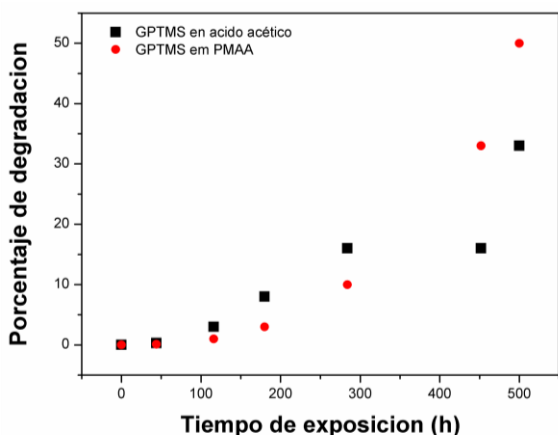


Fig. 5. Gráfica de degradación con respecto al tiempo para recubrimientos de GPTMS en ácido acético y GPTMS en PMAA

Potenciostato

Este método fue el segundo en ser utilizado ya que la prueba se realizó con las muestras que estuvieron en la prueba de cámara salina para así poder medir la presencia de corrosión. En base a la norma G-59, se establece que para mejores resultados la prueba debe ser realizada con NaCl al 3%, sin embargo, se decidió utilizar NaCl al 0.9% ya que se asemeja más al porcentaje salino del organismo.

En la Fig. 6 se muestra la prueba del potenciostato en el recubrimiento de GPTMS en ácido acético. Se puede observar que al realizar la prueba con el NaCl al 0.9% el recubrimiento no es afectado en comparación al NaCl al 3%.

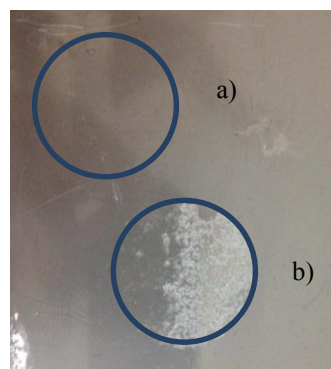


Fig. 6. Prueba potenciostato recubrimiento GPTMS en ácido acético: a) NaCl al 0.9% y b) NaCl al 3%.

En la Fig. 7, se muestra la prueba del potenciostato realizada en el recubrimiento de GPTMS en PMAA con NaCl al 0.9%. Se puede observar que la gran mayoría del recubrimiento fue desprendido en el área de la prueba.



Fig. 7. Prueba potenciostato recubrimiento GPTMS en PMAA NaCl al 0.9%.

Para finalizar esta prueba, se utiliza el Software EcLab, el cual grafica voltaje contra corriente y se obtiene una pendiente que representa la resistencia a la corrosión del material. El Software arroja los resultados de resistencia a la corrosión donde a mayor Ohms mayor resistencia a la corrosión. El metal base obtuvo 319,225 Ω , mientras que el GPTMS en ácido acético y GPTMS en PMAA mostraron 583,702 Ω y 511,519 Ω , respectivamente.

De los resultados obtenidos, el recubrimiento con mayor resistencia a la corrosión fue el de GPTMS en ácido acético, seguido por GPTMS en PMAA y por último el metal base.

Morfología de superficies

La tercera prueba realizada en este proyecto fue con el microscopio de barrido, esta prueba se realizó con el fin de poder observar de manera microscópica la corrosión que presentó cada una de las muestras, debido a que éstas no mostraron presencia de corrosión de manera visible, por lo cual se analizaron con el SEM para evaluar si los recubrimientos habían sido favorables contra la corrosión. Se analizaron cuatro muestras en el microscopio a) el metal base

que no se introdujo a la cámara salina, b) el metal base que se introdujo en la cámara salina, c) GPTMS en ácido acético y por último d) el GPTMS en PMAA, como se muestra en la Fig. 8.

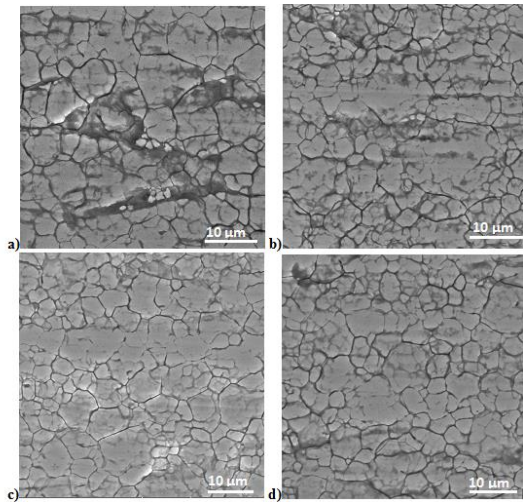


Fig. 8. Muestras analizadas en el microscopio de barrido. a) metal base, b) metal base cámara salina, c) GPTMS + ácido acético, c) GPTMS + PMAA

Después de analizar las muestras se obtuvo una gráfica de las irregularidades en las superficies de cada una de ellas, como se puede observar en la Fig. 9. Como se puede observar en el metal base que no se introdujo a la cámara salina (SR) y el metal base que se introdujo en la cámara salina (N) muestran gran variación en su superficies siendo propensas a la corrosión intergranular, ya que éstas estuvieron expuestas a diferentes ambientes, una al medio ambiente natural y la segunda a un ambiente corrosivo, sin ninguna protección; en cambio en las muestras con los recubrimientos de GPTMS en ácido acético (GA) y el GPTMS en PMAA (GP), la variación de sus superficies es más homogénea lo cual es menos factible a sufrir corrosión intergranular.

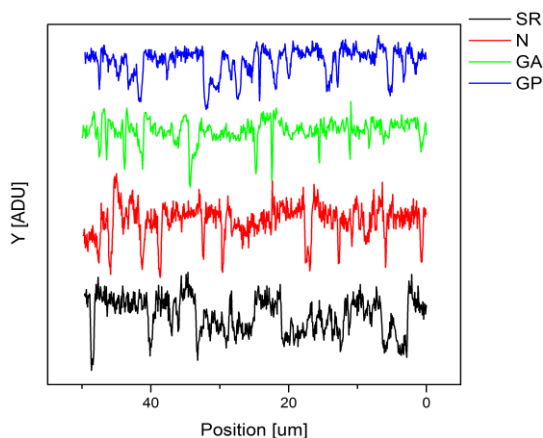


Fig. 9. Gráfica de las superficies de las muestras analizadas en el microscopio de barrido.

IV. CONCLUSIÓN

Dos recubrimientos diferentes a base de silanos se desarrollaron con el fin de reducir la corrosión de acero inoxidable 316L de grado médico.

Los recubrimientos se introdujeron en la cámara para la prueba de niebla salina y se comparan con las siguientes normas: ASTM B-117, ASTM D-714 y ASTM D-610. El recubrimiento de GPTMS con PMAA mostró adherencia de NaCl, muy probablemente debido a su composición química, específicamente debido al sodio presente en PMAA. Aunque este revestimiento no se desprende tan fácilmente y presenta pocas irregularidades en su superficie, cuenta con una menor resistencia a la corrosión. Se determinó que el recubrimiento con GPTMS y ácido acético mostró el mejor comportamiento, a pesar de que su tiempo de secado fue el más largo (alrededor de 3 a 4 semanas). Este recubrimiento tiene mejores expectativas para ser utilizados en aplicaciones biomédicas, ya que presentó un mejor comportamiento, mayor homogenización en su superficie y mayor resistencia contra ambientes salinos lo cual proporciona un aumento de la vida útil de la capa de pasivación del acero inoxidable 316L.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. S. Nooshabadi, S. M. Ghoreishi, Y. Jafari y N. Kashanizadeh, «Electrodeposition of polyaniline-montmorillonite nanocomposite coatings on 316L stainless steel for corrosion prevention,» *Journal of Polymer Research*, vol. 21, 2014.
- [2] G. Manisavagam, D. Dhinasekaran y A. Rajamanickam, «Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review,» *Recent Patents on Corrosion Science*, vol. 2, pp. 40-54, 2010.
- [3] A. Sánchez, L. Peña, E. Mendoza, A. Leyva, L. Bautista, F. Xaver, A. Monsivais, J. Bonilla y L. Elizalde, «Spectroscopic and thermal studies of polyalkoxysilanes and silica-chitosan hybrid materials,» *Journal of Materials Science Research, aceptado*, 2015.
- [4] M. F. Montemor, «Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances,» *Surface & Coatings Technology*, 2014.
- [5] R. Z. Zand, K. Verbeken y A. Adriaens, «Evaluation of the Corrosion Inhibition Performance of Silane Coatings Filled with Cerium Salt-Activated Nanoparticles on Hot-Dip Galvanized Steel Substrates,» *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 8, pp. 4924-4940, 2013.
- [6] F. Brusciotti, D. Snihiroca, H. Xue, F. Montemor, S. Lamaka y M. Ferreira, «Hybrid epoxy-silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy,» *Corrosion Science*, vol. 67, pp. 82-90, 2013.
- [7] K. Jeeva Jothi y K. Palanivelu, «Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection,» *Ceramics International*, vol. 39, n° 7, p. 7619-7625, 2013.