

Evaluación electroquímica de aleaciones con alta resistencia a la corrosión: Nitinol para implantes cardiacos

Jaime A. Rocha

M. Sc. en Metalurgia Extractiva

Docente Investigador, Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales

Universidad Mayor de San Andrés – La Paz, Bolivia

jrocha@umsa.bo

Rodrigo D. Terrazas, Ma. Gabriela Prada

PFM S.R.L. – La Paz, Bolivia

rodrigoterrazas@pfbolivia.com - gabrielaprada@yahoo.com

Resumen

Uno de los adelantos importantes de la medicina es el uso de aleaciones con propiedades mecánicas adecuadas y principalmente biocompatibilidad y alta resistencia a la corrosión. Este es el caso del NiTiNOL, aleación descubierta en los Laboratorios de la Marina de EEUU.

En Bolivia, PFM S.R.L. desde hace bastante tiempo viene fabricando y exportando dispositivos médicos como el NitOccludASD-R, para cerrar la comunicación anormal entre las aurículas del corazón, mediante la técnica denominada cateterismo cardiaco.

En el presente trabajo, se describe el procedimiento para verificar la resistencia a la corrosión de los dispositivos médicos, cada vez que se realizan modificaciones de composición, tratamiento térmico o diseño. Utilizando curvas de polarización y espectros de impedancia, los resultados obtenidos para muestras de NiTiNOL con tratamiento térmico de nitrurado a diferentes tiempos, mostraron que a pesar de existir efectos asociados al tiempo de nitruración, los dispositivos presentaron "Potenciales de Ruptura" por encima de los niveles de oxidación aceptables por la FDA, EEUU (aproximadamente 600 mV/ENH).

Palabras clave: Aleaciones bio-compatibles, corrosión, NiTiNOL, stents.

Electrochemical evaluation of alloys with high corrosion resistance: Nitinol for cardiac implants

Abstracts

One of the major advances in medicine is the use of alloys with appropriate mechanical properties, mainly biocompatibility and high resistance to corrosion. This is the case of Nitinol, an alloy which was discovered in the laboratories of the US Navy.

In Bolivia, PFM S.R.L., since a long time ago, has been manufacturing and exporting medical devices such as NotOccludASD-R, it's used to close the abnormal communication between the atria of the heart using the technique called cardiac catheterization.

The present paper describes the procedure to verify the resistance to corrosion of medical devices, whenever changes occur in composition, heat treatment or design. Using the polarization curves and the impedance spectra, the results obtained for samples of Nitinol with heat treatment of nitration at different times showed that, despite of effects associated to then nitration time, the devices have “rupture potentials” above the oxidation levels accepted by the FDA, USA (approximately 600 mV / ENH).

Keywords: Biocompatible alloys, corrosion, Nitinol, stents.

Avaliação eletroquímica de ligas com alta resistência à corrosão: Nitinol para implantes cardíacos

Resumo

Um dos grandes avanços na medicina é o uso de ligas com propriedades mecânicas adequadas, principalmente biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão. Este é o caso de Nitinol, a liga descoberta nos laboratórios da Marinha dos EUA.

Na Bolívia, PFM S.R.L., há muito tempo, tem fabricado e exportado dispositivos médicos, tais como NotOccludASD-R, usado para fechar a comunicação anormal entre os átrios do coração usando a técnica chamada cateterismo cardíaco.

O presente artigo descreve o procedimento para verificar a resistência à corrosão dos dispositivos médicos, sempre que ocorrerem alterações de composição, tratamento térmico ou design. Mediante a utilização das curvas de polarização e espectros de impedância, os resultados obtidos para as amostras de Nitinol com tratamento térmico de nitrado em tempos diferentes, mostraram que, apesar dos efeitos associados ao tempo de nitrado, os dispositivos apresentaram “potenciais de ruptura” acima dos níveis de oxidação aceitados pela FDA, EUA (cerca de 600 mV / ENH)

Palavras chave: Ligas biocompatíveis, corrosão, Nitinol, stents.

Antecedentes

En los laboratorios de la marina de los EE.UU., William Beuhler descubrió una aleación de níquel (Ni) y titanio (Ti) que presentaba propiedades de memoria de forma y super-elasticidad, en un programa de investigación encaminado a la obtención de una aleación con alta resistencia a la corrosión [3, 6]. El equipo de investigadores que lo descubrió bautizó el nuevo material con el nombre de NiTiNOL (acrónimo de Ni-Ti-Naval Ordnance Laboratory).

En investigaciones posteriores, se estableció que el NiTiNOL, aparte de sus propiedades anticorrosivas, de memoria de forma debida a una transición de fase entre una estructura de tipo austenita y una de tipo martensita, y super-elasticidad, presentaba también una elevada bio-compatibilidad [3,6]. Esta última propiedad principalmente, a dado origen al uso de esta aleación en implantes médicos facilitando el desarrollo de varios dispositivos.

Uno de los usos más difundidos de esta aleación es la fabricación dispositivos como cilindros-mallas autoexpansibles para mantener permeabilidad de vasos sanguíneos (stents), o dispositivos para oclusión de defectos cardíacos [3].

Introducción

En Bolivia y en el campo de la medicina, PFM SRL es la única empresa que fabrica implantes con NiTiNOL.

PFM S.R.L. tiene la misión de efectuar en forma permanente y creativa el diseño, desarrollo, producción y venta de dispositivos médicos seguros y eficaces con la finalidad de resolver los problemas de salud de las personas. Dichos dispositivos se elaboran con materiales bio-compatibles [3,6].

Uno de los productos, objeto del presente estudio, es el implante denominado NitOccludASD-R, hecho principalmente de NiTiNOL (figura 1), en una sola pieza sin soldaduras, que al reconfigurarse adquiere la forma de un disco; para asegurar la oclusión del defecto, en su interior se han incorporado dos membranas sintéticas (poliéster) sujetadas con hilo de polipropileno, (ampliamente utilizado en cirugía cardiaca). El implante es bio-compatible, demostrado en diferentes estudios realizados al respecto y debido a un proceso controlado de fabricación y esterilización se aseguran niveles de asepsia adecuados [3].

El dispositivo Nit-OccludASD-R es un implante médico cardiológico, desarrollado para el cierre de la comunicación inter auricular CIA ó ASD (por sus siglas en inglés), que consiste en una comunicación anormal entre las aurículas [3].

Este dispositivo es introducido hasta el corazón humano utilizando una técnica llamada cateterismo cardíaco, que consiste en introducir el implante por medio de la arteria femoral con ayuda de catéteres (figura 2). Lo que significa que no se requiere de una cirugía a corazón abierto. Una vez que el catéter llega al lugar donde debe ser colocado, el implante es liberado para proceder a su fijación quirúrgica (figura 3).



Figura 1. Implante NitOccludASD-R (vista frontal).

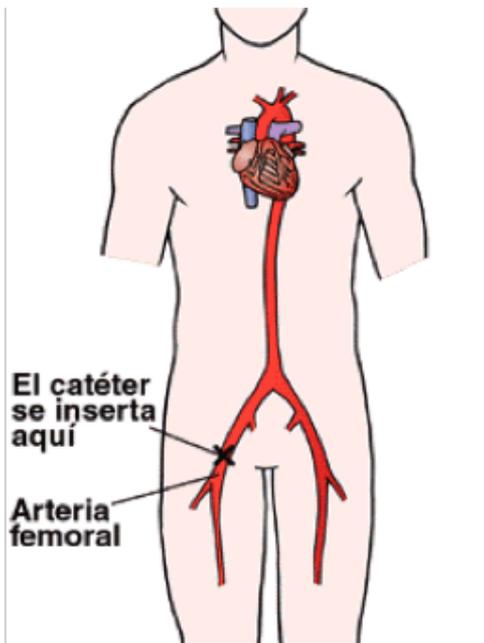


Figura 2. Cateterismo del corazón.

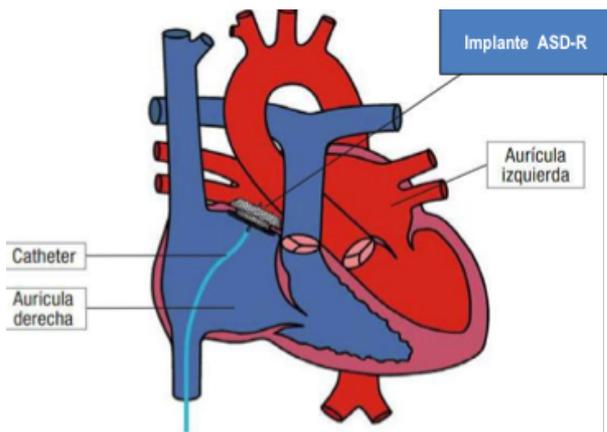


Figura 3. Dispositivo ASD-R implantado.

El NiTiNOL, aparte de cumplir ciertos requerimientos mecánicos, debe presentar resistencia a la corrosión evitándose liberar iones metálicos que podrían contaminar el sistema circulatorio, debiéndose someter a pruebas electroquímicas para asegurar un elevado potencial denominado de ruptura, el que debería estar por encima de los niveles de oxidación dentro del organismo humano [3, 6]. Las pruebas realizadas están normalizadas por la ISO 10993-15, y consisten básicamente en la elaboración de curvas de polarización (llamadas también potencioestáticas), donde es posible determinar el “Potencial de ruptura” [1, 3]). Estas pruebas deben realizarse cada vez que se modifique la composición, la metodología de fabricación u otros, para asegurar que el dispositivo cumple con las exigencias establecidas.

En el presente caso, PFM S.R.L., con el fin de mejorar el comportamiento mecánico de los dispositivos ha implementado dentro los tratamientos térmicos que realiza una tercera etapa de nitruración, debiéndose verificar su comportamiento mecánico y anticorrosivo en función al tiempo de nitruración para optimizar ésta. Por esta razón, es que se realizaron varias pruebas de acuerdo a las normas establecidas, siendo las electroquímicas una de las más importantes.

Consideraciones preliminares

En la figura 4, se muestra un diagrama de Ellingham, con los posibles compuestos oxidados o nitrurados que se podrían formar durante e inmediatamente después de las etapas de tratamiento térmico [3].

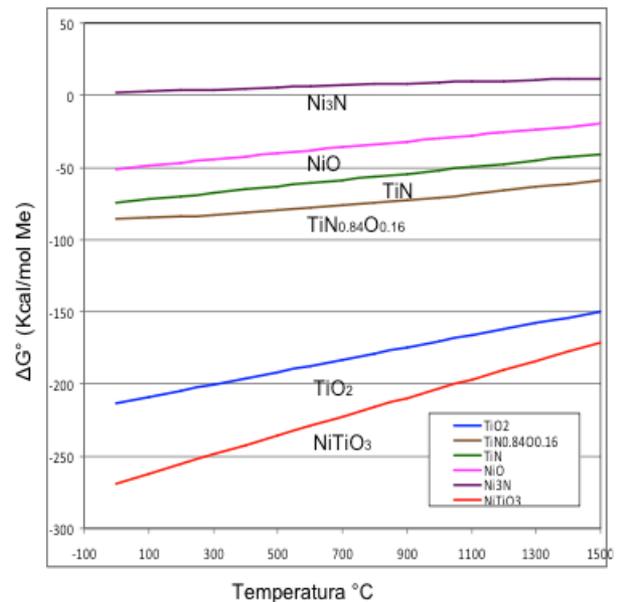


Figura 4.- Diagrama Ellingham para el NiTiNOL.

De acuerdo a la figura 4, sobre la superficie del NiTiNOL se formará una capa de óxidos bastante estable de NiTiO₃, siendo también estables el TiO₂ y el NiO. Durante el proceso de nitruración, será posible la formación de nitruros y oxinitruros de titanio, principalmente.

En consecuencia, por la estabilidad mostrada, las piezas al ser expuestas al ambiente ya tendrán formada una capa de óxidos estables, y al ser nitruradas será el Ti el que formara un nitruro estable, no se descarta la formación de nitruro de níquel, pero se requeriría de procedimientos más intensivos para su formación. Finalmente, se puede afirmar que la aleación ya tendrá una capa de óxidos protectora antes de ser sumergida en un medio acuoso o biológico.

Una vez sumergidos los dispositivos de NiTiNOL en un medio acuoso, de acuerdo a los diagramas Eh-pH de las figuras 5 y 6 [3,4], en la zona de estabilidad del agua (zona delimitada por líneas segmentadas), será estable el óxido doble de Ni y Ti. Al incrementarse el potencial o se introduzca al sistema un oxidante más agresivo que el oxígeno disuelto en el agua, el NiTiO₃ podrá ser oxidado dando origen al TiO₂ y el NiO*OH, mostrando que a potenciales elevados si bien el Ti podría quedar como óxido protector sobre la superficie del NiTiNOL, el Ni pasaría al medio acuoso contaminándolo.

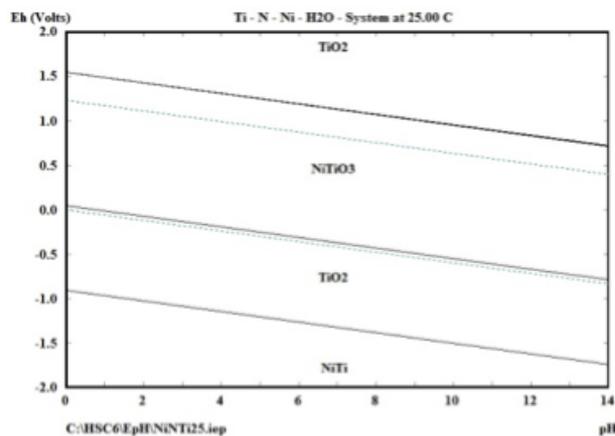


Figura 5. Diagrama Eh-pH para el NiTiNOL, referido a titanio.

Por lo anterior, es que se evalúa al NiTiNOL mediante curvas de polarización para determinar el potencial al que se produce la oxidación del óxido doble, denominado "Potencial de Ruptura", debiendo en todo caso ser éste más alto que el potencial de oxidación aceptable por la FDA, que se considera muy cercano al valor de 600 (mV/ENH) [3, 6].

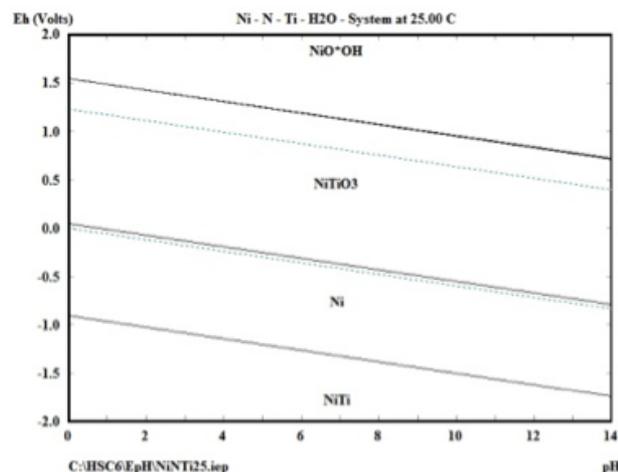


Figura 6. Diagrama Eh-pH para el NiTiNOL, referido a níquel.

Objetivo

El objetivo del presente artículo es el de mostrar los resultados obtenidos en la evaluación electroquímica de NiTiNOL nitrurado a diferentes tiempos, para su posible implementación en la industria médica.

Experimentación

En la tabla 1, se muestran las condiciones en que se desarrollaron las etapas de tratamiento térmico para las tres series (A, B y C), de alambre de NiTiNOL de 0.17 mm de diámetro.

Tabla 1. Condiciones de operación en las etapas de tratamiento térmico [3].

Etapa	Temperatura del horno	Tiempo de calentamiento	Objetivo	Observaciones
1	500 ± 5 °C	20 s.	Templado*	-----
2	500 ± 5 °C	20 s.	Templado*	-----
3	500 ± 5 °C	Variable (60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 y 540 s.). Serie C hasta 360 s.	Temple* y Nitruración	Inmersión en sales de Nitrito de sodio y nitrato de potasio durante el calentamiento.

* Templado en solución Hidro - alcohólica (30%)

El sistema montado para las pruebas experimentales, se muestra en las figuras 7 y 8, el cuál una vez instalado se procedía a la conexión de los tres electrodos a un Potenciostato/Galvanostato marca GAMRY serie G-300 [3].

La solución de prueba recomendado por la norma ISO10993-15 [1, 3], es la solución fisiológica denominada Ringer Normal (pH aproximado 5.4), que simula con mucha aproximación un sistema biológico, así también la temperatura de trabajo recomendada es de 37°C, teniendo que mantenerse agitado el líquido con flujo de nitrógeno.

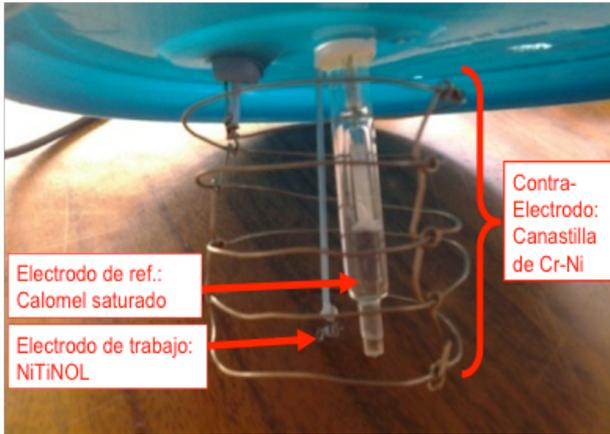


Figura 7. Detalle de la instalación de electrodos.

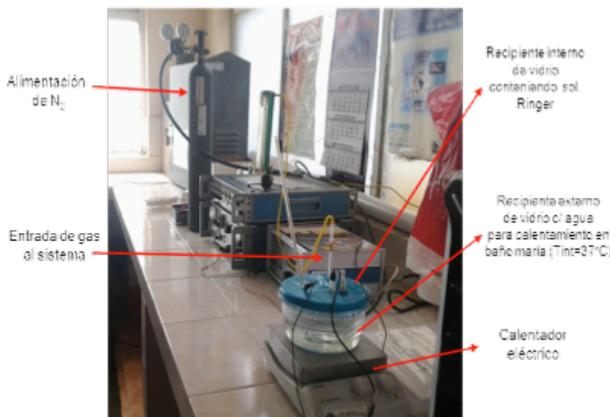


Figura 8. Vista general de todo el sistema experimental.

Antes de empezar a obtener las curvas de polarización experimentales, se realizaron pruebas para verificar la repetibilidad de resultados y también utilizando electrodo de trabajo de platino en lugar de NiTiNOL, para determinar el potencial de inicio de la evolución de oxígeno.

En la figura 9, se puede observar la forma en que se determina el valor de Ep (Potencial de Ruptura), trazando líneas rectas tangentes, a las dos partes de la curva experimental [3].

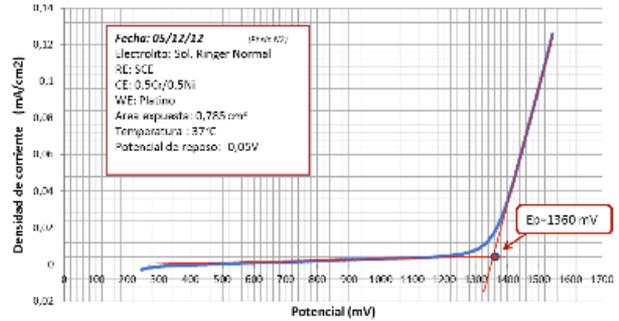


Figura 9. Curva de polarización sobre electrodo de platino.

De acuerdo a la figura 9, la evolución de oxígeno no interferirá en los resultados, debido a que el Potencial de Inicio de Evolución de Oxígeno (Eox = Ep), fue de 1,360 mV/ENH.

Se realizaron pruebas con alambre de NiTiNOL de las tres series (series obtenidas a diferentes fechas de fabricación en PFM S.R.L.). En cada caso, se establecía en primer lugar el Potencial de Reposo o de Equilibrio Mixto, luego se trazaba un espectro de impedancia en este potencial, para luego iniciar la obtención de la curva de polarización, desde el Potencial de Reposo hasta aproximadamente 1,000 mV/ENH [3].

Resultados y discusión

Potencial de Reposo

Los valores de Potencial de Reposo obtenidos, oscilaron entre -60 y +130 mV/ENH, correspondientes a la zona de estabilidad del NiTiO3 (a pH 5.4), de acuerdo a las figuras 5 y 6 [3, 4]. En consecuencia, se evidencia que el NiTiNOL ya tenía sobre su superficie una capa importante de óxidos pasivantes antes de ser sumergido en la solución Ringer normal.

Curvas de Polarización – Determinación de Ep

En la figura 10, se presenta una de las curvas obtenidas (Muestra A8), a modo de ejemplo para mostrar la metodología de obtención del valor de Ep [3].

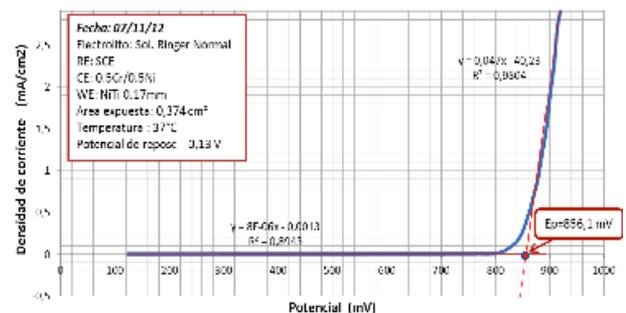


Figura 10. Curva de polarización sobre NiTiNOL, muestra número 8, serie A (T. calentamiento = 420 s.)

Al igual que para la muestra A8, se obtuvieron las curvas de polarización para todas las muestras de las tres series,

determinándose en cada caso el valor de E_p como se muestra en la figura 10.

En la figura 11, se muestran los valores de E_p determinados para todas las muestras de las tres series [3].

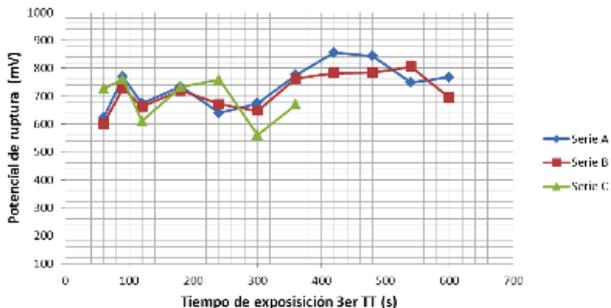


Figura 11. Comportamiento de E_p , respecto del tiempo de exposición de tratamiento térmico.

De acuerdo a la figura 11, prácticamente todas las muestras cumplieron las exigencias de la norma ISO10993-15 [1]. Adicionalmente, se observa que el tiempo de calentamiento-nitruración muestra un efecto positivo sobre E_p , con dos quiebres donde el valor de E_p es menor al de los puntos colindantes. F. Boccio y cols. [2], que muestran que las temperaturas de transformación se hacen constantes a partir de cierto tiempo en la nitruración gaseosa, que coincidiría con la formación estable de nitruros de titanio sobre la superficie del NiTiNOL, justificando la presentación del primer quiebre (120 s.); un fenómeno similar podría estar dando origen al segundo quiebre (aprox. 300 s.), debido a la formación de nitruros de níquel por el exceso de tiempo de exposición a sales nitrurantes. El primer valor de E_p , suficientemente por encima de los 600 (mV/ENH), se obtiene a los 90 segundos de nitruración.

Espectroscopía de Impedancia

Como se indicó más adelante, se trazaron espectros de impedancia en el potencial de reposo en todos los casos, y en el figura 12, se presente el obtenido con la muestra B-11 [3].

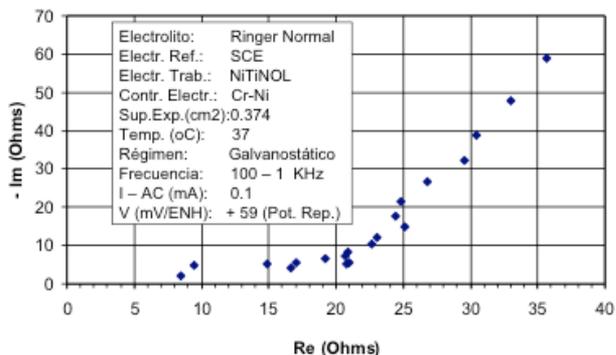


Figura 12. Espectro de impedancia (Diagrama de Nyquist), para la muestra B11.

En todos los casos, se presentaron espectros similares al de la figura 12, donde se observa el acople de al menos dos semicírculos de diferente diámetro.

En la figura 13, se muestra el circuito eléctrico equivalente y el espectro que corresponde a éste, cuando se presentan dos semicírculos capacitivos acoplados [3, 5]. Espectros con la configuración de dos semicírculos corresponden a dos fenómenos electroquímicos, en el presente caso el primer semicírculo (lado izquierdo, altas frecuencias), corresponde a la transferencia de carga, originado en el efecto producido por la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), conectada en paralelo al condensador formado por la doble capa eléctrica (C_{dc}). El segundo semicírculo (lado derecho, bajas frecuencias), corresponde al sistema de condensador-resistencia formado por la capa de óxidos protectores de titanio y níquel adsorbidos en la superficie metálica (C_{ad} - R_{ad}).

De acuerdo a lo observado en los espectros de impedancia experimentales del sistema en estudio, el semicírculo de la derecha es de mayor diámetro debido a la capa de óxidos altamente resistiva, mostrando el comportamiento semiconductor de los óxidos adsorbidos y que dificultan el transporte de electrones hacia la superficie metálica, y originando como consecuencia el efecto de pasivación protectora (protección anódica) [3, 5].

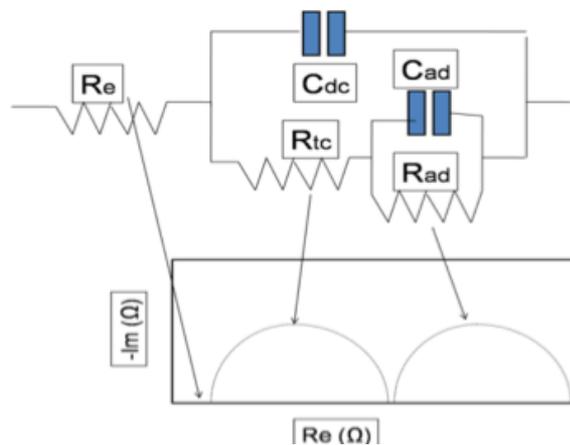


Figura 13. Espectro de impedancia y circuito eléctrico equivalente del sistema.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos y el análisis de éstos, se pueden emitir las siguientes conclusiones:

- Se ha establecido un efecto detectable del tiempo de nitruración en el comportamiento electroquímico y las propiedades del NiTiNOL,
- Se estableció que un tiempo de tratamiento térmico de nitruración adecuado es de 90 segundos (Pruebas A2, B2 y C2), obteniéndose valores de ruptura entre 725 y 769 mV/ENH.

Es posible obtener valores de E_p mayores a 700 mV/ENH a tiempos mayores a 360 segundos de tratamiento térmico,

- sin embargo, el costo que implica podría ser negativo en la economía del proceso. Por otra parte, dependiendo del espesor y tamaño de los dispositivos estos tiempos de nitruración podrían ser tomados en cuenta como referencia.
- Se confirmó mediante Espectroscopía de Impedancia la existencia de una capa de productos de corrosión estables y semiconductores donde se origina la protección anódica del NiTiNOL.

Referencias y bibliografía

1. ISO 10993-15:2000. Evaluación biológica de dispositivos médicos. Parte 15: Identificación y cuantificación de productos de degradación de metales y aleaciones.
1. BOCCIO F., y cols. "Optimización superficial de alambres de ortodoncia de Ni-Ti super elástico mediante nitruración gaseosa". Biomecánica, Vol. 6, No. 11, 1998.
2. PRADA Ma.G. "Análisis del impacto del tratamiento térmico en la corrosión del NiTiNOL", Proyecto de Grado Ing. Química – UMSA- La Paz, 2013.
3. ROINE A., et. al. "HSC Chemistry 6", Outokumpu Research OY, Finland, 2006.
4. ROCHA J. "Introducción a la corrosión y protección de metales". Texto Carrera Ing. Met. y Mat. – UMSA. La Paz, 2012.
5. TERRAZAS R. "NiTiNOL: Caracterización de una aleación con efecto Pseudo elástico (PSE) y de Memoria de Forma (SME)", Proyecto de Grado Ing. Electromecánica – UMSA. La Paz, 2007.