

BIOMATERIALI METALLICI

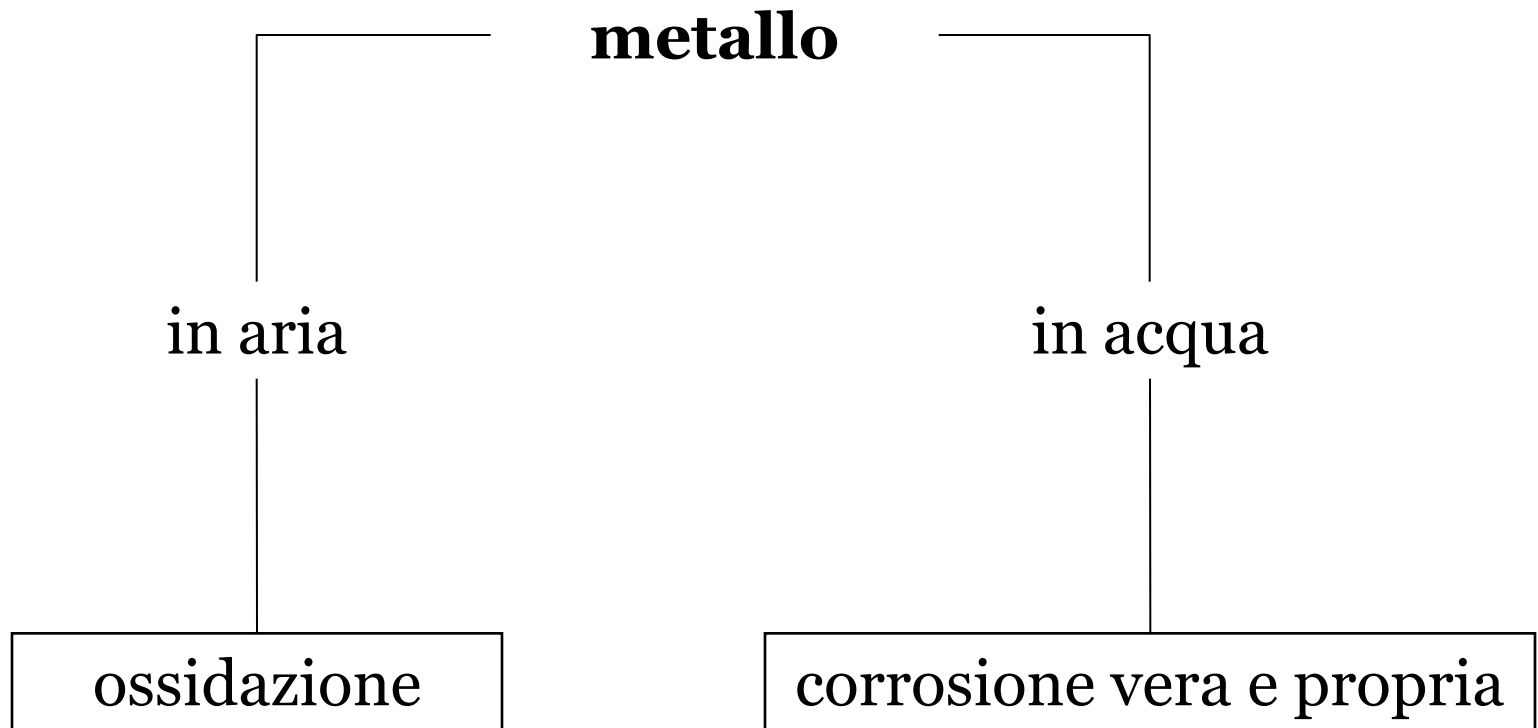
Terza parte

corrosione

La corrosione:

- ❑ è l'insieme di fenomeni chimici che portano all'alterazione di un materiale metallico, determinandone la **degradazione** nelle caratteristiche chimiche e fisiche, con progressiva perdita di resistenza
- ❑ coinvolge sempre un processo di ossidazione del metallo
- ❑ provoca il rilascio di ioni metallici da parte del materiale, con possibili effetti tossici nei tessuti biologici circostanti e nell'organismo nel caso di un impianto

Per questi motivi, la corrosione è il principale problema che sorge in relazione all'utilizzo dei metalli come biomateriali e deve essere necessariamente evitata o limitata



Origine della corrosione

di natura chimica



per azione di agenti chimici
reattivi presenti
nell'atmosfera (H_2SO_4 , H_2S ,
etc.)

di natura elettrochimica



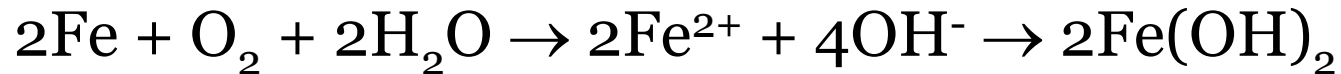
per fenomeni dovuti alla
presenza di correnti elettriche
nei quali:

- le strutture metalliche fungono da elettrodi
- l'acqua, con i sali in essa disciolti, da elettrolita

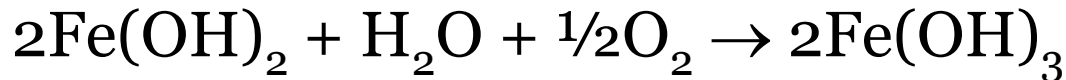
È necessaria la presenza
combinata di ossigeno e acqua

Corrosione del ferro in acqua con ossigeno disciolto

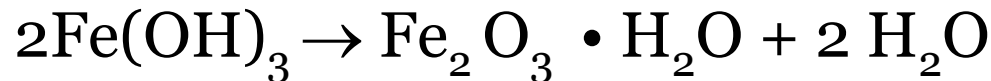
Trasformazione del ferro in idrossido ferroso:



Successiva ossidazione a idrossido ferrico:



e ossido di ferro (III)



Corrosione del ferro in acqua con ossigeno disciolto

Queste reazioni possono essere considerate la combinazione di due diverse semi-reazioni elettrodiche:

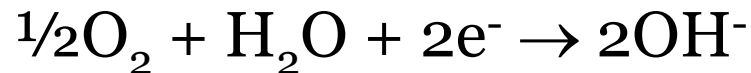
- la reazione di **ossidazione** o **reazione anodica**
- la reazione di **riduzione** o **reazione catodica**

Reazione di **ossidazione** o reazione **anodica**:



l'ossidazione del metallo produce elettroni e ioni metallici

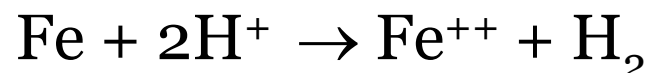
Reazione di **riduzione** o reazione **catodica**:



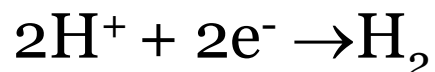
gli elettroni liberati nella reazione di ossidazione vengono acquisiti da una delle specie presenti nell'ambiente (l'ossigeno) che così si riduce

Corrosione del ferro in ambiente acquoso acido

La reazione è la seguente:



La reazione di riduzione o catodica:



dove è lo ione idrogeno che si riduce liberando idrogeno gassoso

Nelle reazioni di corrosione, come in qualsiasi altro processo elettrochimico, deve essere mantenuto il bilancio delle cariche elettriche

Pertanto, il numero di elettroni prodotti dalla reazione anodica deve essere eguale al numero di quelli consumati dalla reazione catodica

La reazione catodica e quella anodica devono avvenire contemporaneamente e con la stessa velocità

Come per tutte le reazioni chimiche, esistono delle leggi termodinamiche che governano i processi di corrosione, stabilendo se possano avvenire spontaneamente o meno in date condizioni

La tendenza alla corrosione di un metallo può essere determinata sulla base della **serie elettrochimica dei potenziali di Nernst**, detti anche potenziali standard di riduzione

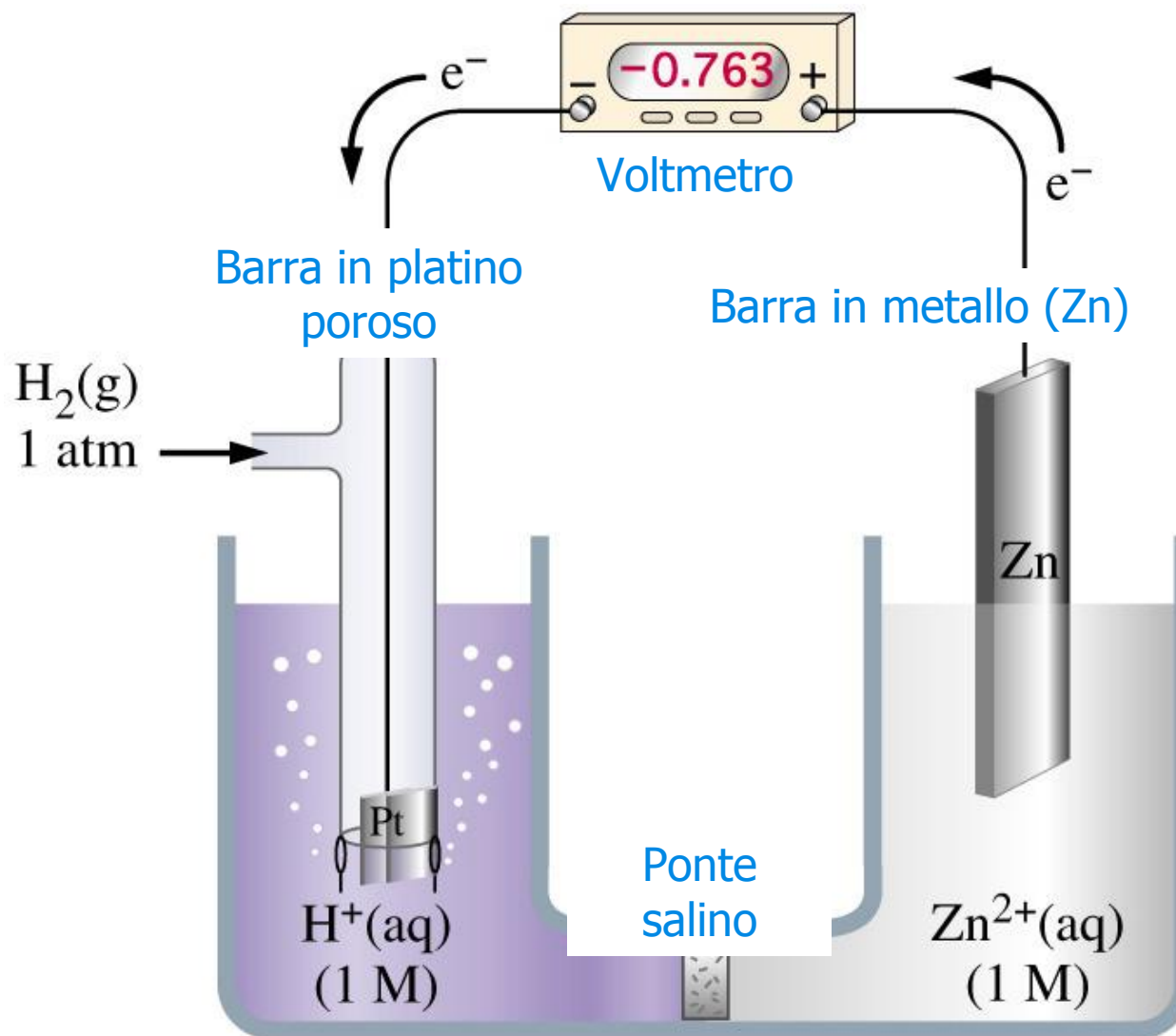
Potenziali di Nernst

Sono la forza elettromotrice di una pila in cui

- un elettrodo è costituito dal metallo specifico immerso in una soluzione 1 M dei suoi ioni a 25° C;

- l'altro elettrodo è un elettrodo ad idrogeno (elettrodo standard) nel quale viene fatto gorgogliare idrogeno gassoso attraverso uno strato di nero di platino finemente suddiviso

Per convenzione, il potenziale dell'elettrodo di riferimento è posto pari a zero a tutte le temperature



Misura del potenziale standard di un metallo (Zn)

In una pila così costruita, la condizione necessaria affinché il metallo si ossidi e l'idrogeno si riduca è che **il potenziale standard del metallo sia minore di quello dell'idrogeno, quindi minore di zero**

I metalli che possiedono potenziali standard negativi:

- sono detti **anodici** rispetto all'idrogeno
- se vengono immersi in una soluzione acquosa acida si ossidano con produzione di idrogeno gassoso

I metalli che possiedono invece potenziali standard positivi sono detti catodici rispetto all'idrogeno e non si ossidano in soluzioni acquose acide: questi metalli sono detti **nobili**

Metalli anodici

Metalli che possiedono potenziali standard negativi.

Il metallo si ossida: $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$

L'idrogeno si riduce: $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$

Metalli catodici

Metalli che possiedono potenziali standard positivi.

Il metallo si riduce: $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$

L'idrogeno si ossida: $H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$

La corrosione di un metallo in acqua e in presenza di ossigeno disciolto avviene se il potenziale standard (anodico, E°_a) è inferiore a quello dell'ossigeno (catodico, E°_c), cioè:

- se $E^\circ_c - E^\circ_a > 0$ è possibile il processo di corrosione
- se $E^\circ_c - E^\circ_a < 0$ la corrosione non avviene

dove la quantità $E^\circ_c - E^\circ_a$ è la forza elettromotrice della pila di cui il metallo e l'ossigeno costituiscono i semi-elementi

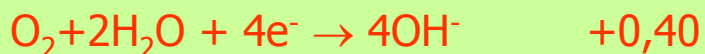
Riduzione

E^0



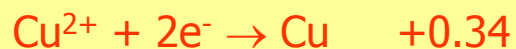
$$E^0_{\text{Metallo}} > E^0_{\text{Ossigeno}}$$

Il metallo **non si corrode** in ambiente acquoso aerato basico (pH 14)



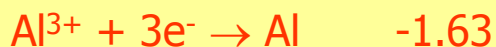
Riduzione

E^0



Riduzione

E^0



$$E^0_{\text{Metallo}} < E^0_{\text{Ossigeno}}$$

Il metallo **si corrode** in ambiente acquoso aerato

Il potenziale elettrochimico dell'ossigeno e dell'idrogeno dipendono dalla loro concentrazione e quindi dal pH della soluzione a contatto con l'elettrodo

Così, nel caso dell'idrogeno, il potenziale scende a -0.141 V a pH 7 e a -0.828 a pH 14

Pertanto, in un processo di corrosione nel quale si abbia sviluppo d'idrogeno al catodo:

- ❑ in ambiente acido (**pH \rightarrow 0**) si corrodono tutti i metalli con potenziale negativo (Pb, Sn, Mo, etc.)
- ❑ in ambiente neutro (**pH \sim 7**) si corrodono solo quelli con potenziale inferiore a -0.141 V, cioè Fe, Cr, Zn, Mn, etc., e non Pb, Sn, Mo, Ni
- ❑ in ambiente basico (**pH \rightarrow 14**) si corrodono solo Mn, V, Al, Ti, etc., che hanno potenziale inferiore a -0.828 V

Analogamente, quando nella reazione catodica si consuma ossigeno, all'aumentare del pH risultano corrodersi i metalli con potenziale inferiore a quello dell'oro, del platino o dell'argento

Potenziali di riduzione di idrogeno e ossigeno in funzione del pH

pH	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$
0	0	+1.23
7	-0.141	+0.802
14	-0.828	+0.401

Valori di pH di alcuni fluidi corporei

Fluido	pH
Contenuto gastrico	1.0
Urina	4.5 - 6.0
Fluido intracellulare	6.8
Fluido interstiziale	7.0
Sangue	7.15 - 7.35

Le condizioni poste dal pH sono importanti in quanto all'interno del corpo umano possono variare da zona a zona

Nel processo di corrosione il trasferimento verso il catodo degli elettroni prodotti all'anodo, determina un **passaggio di corrente elettrica**

Ne consegue che **ogni intervento che blocchi o rallenti la reazione catodica, blocca o rallenta la reazione anodica e, quindi, la corrosione del metallo**

La velocità di corrosione è proporzionale all'intensità di corrente che passa fra anodo e catodo; tale velocità è data dall'equazione di Faraday:

$$p = \frac{ItM}{nF}$$

dove p è la quantità (equivalente elettrochimico) di un metallo ossidata all'anodo o ridotta al catodo; I l'intensità di corrente che passa fra anodo e catodo; t il tempo; M il peso atomico del metallo; n il numero di elettroni coinvolti nel processo, pari alla valenza dello ione che si forma nel processo elettrochimico; F è la costante di Faraday, uguale a 96500 Coulomb

È importante conoscere la velocità di corrosione dal momento che i fenomeni di corrosione possono essere anche molto lenti; se la corrosione avviene a una velocità molto ridotta, non comporta rischi né per la struttura metallica, né per i tessuti circostanti; se, al contrario, la velocità di corrosione è elevata, diventa pericolosa

La corrosione rallenta aumentando la resistenza della connessione elettrica fra anodo e catodo: ciò può essere ottenuto tramite **passivazione** (ossidazione dell'anodo con formazione di uno strato di ossido molto compatto e aderente alla superficie del metallo)

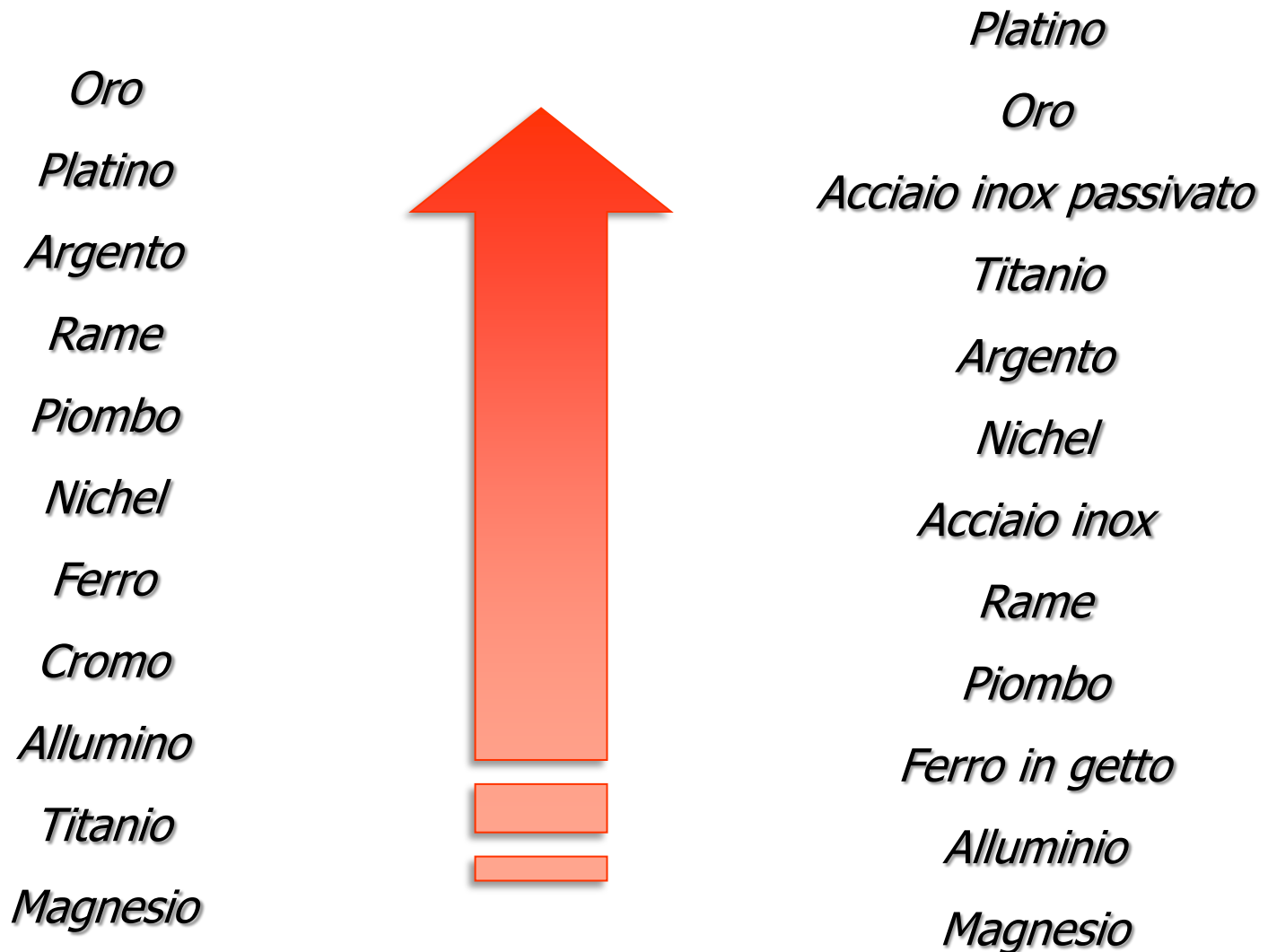
L'ossido ha tipicamente un'elevata resistività elettrica e costituisce così uno strato protettivo ed isolante

Si spiega in tale modo il fatto che esistono metalli con E° molto negativo, come ad esempio l'alluminio (-1.66 V), lo zinco (-0.763 V) e il cromo (-0.74 V), molto più resistenti alla corrosione di altri come il ferro (-0.44 V), che possiedono un potenziale di riduzione maggiore

Nel caso di Al, Zn e Cr si ha la formazione di un ossido (Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3) che aderisce perfettamente sulla superficie metallica

Nel caso del Fe l'ossido che si forma (Fe_2O_3 , ruggine) non ricopre adeguatamente la superficie

Il fenomeno della passivazione viene esibito solo da alcuni metalli che, rispetto al comportamento prevedibile sulla base della scala dei potenziali, risultano praticamente più nobili (si corrodono meno) di altri che hanno un potenziale di elettrodo superiore



Serie ideale di nobiltà

Serie pratica di nobiltà

Corrosione generalizzata

È la forma di corrosione più comune; è dovuta alle differenze di potenziale che si creano tra zone diverse di un metallo quando è immerso in un elettrolita

Queste cambiano continuamente di posizione provocando così la progressiva corrosione di tutta la superficie del metallo

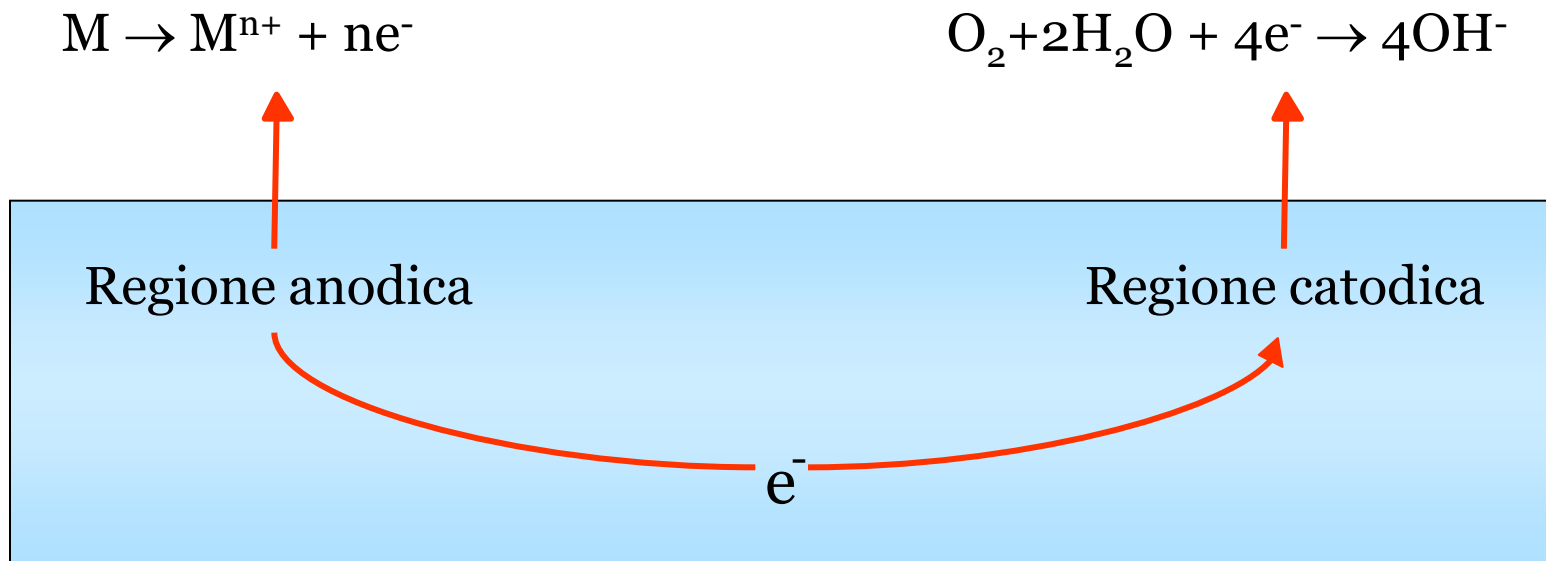
Corrosione generalizzata

In mancanza di una opportuna protezione, la corrosione generalizzata colpisce tutti i metalli, in particolare gli acciai

Generalmente mostra delle velocità di consumo di metallo molto basse, tanto che è spesso difficilmente osservabile

La presenza di sieroproteine, tuttavia, può provocare un aumento di due-dieci volte la velocità di corrosione generalizzata

Corrosione generalizzata



Esempio di corrosione generalizzata in ambiente marino



Corrosione galvanica o bimetallica

Avviene quando due metalli caratterizzati da potenziali elettrochimici diversi sono posti in contatto elettrico tra loro

Il metallo più negativo nella serie galvanica si comporta da anodo e l'altro da catodo; l'elettrolita è costituito dall'ossigeno e dall'umidità dell'aria

Corrosione galvanica o bimetallica

I due metalli possono costituire sia due pezzi distinti (es. acciaio zincato o banda stagnata), che un unico pezzo (es. metallo base contenente impurezze di metalli più nobili)

Può presentarsi anche nel caso di un singolo metallo con disomogeneità

È molto più rapida di quella generalizzata ed è favorita dalla presenza di un ambiente acido

Corrosione galvanica o bimetallica

Un tipico esempio di corrosione galvanica è quello del materiale ferroso in contatto con impurezze di rame

Il ferro ha un potenziale standard di riduzione ($E^\circ = -0.44 \text{ V}$) più basso di quello del rame ($E^\circ = 0.337 \text{ V}$), per cui è più facilmente ossidabile: esso funge pertanto da anodo nella pila Fe-Cu

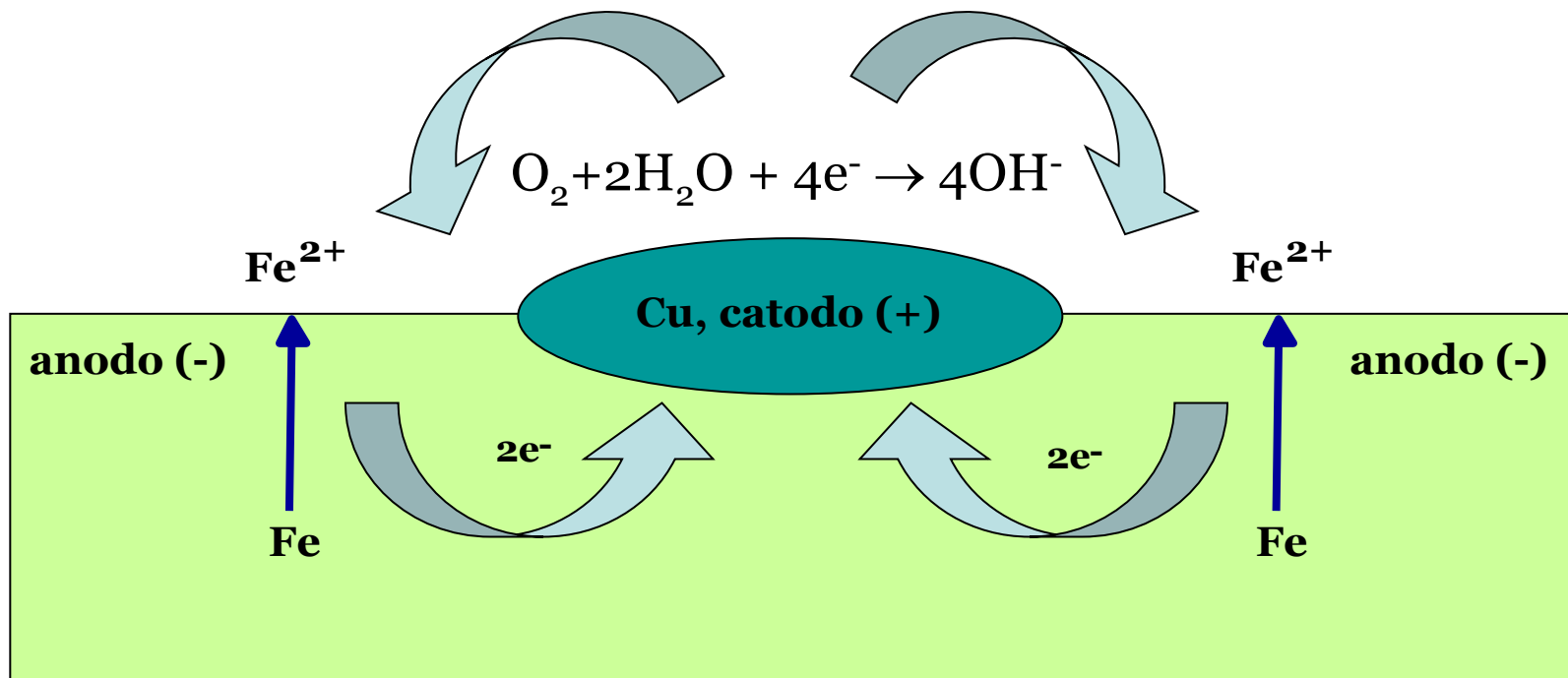
Corrosione galvanica o bimetallica

I processi elettrochimici che hanno luogo sono i seguenti:

- ❑ all'anodo si ha l'ossidazione e quindi la corrosione del ferro, che passa da ferro metallico a ioni Fe^{++} ;
- ❑ gli elettroni liberati in questo processo giungono al catodo di rame dove in presenza di acqua, si ha la riduzione dell'ossigeno molecolare a ioni idrossido;
- ❑ gli ioni idrossido reagiscono successivamente con gli ioni Fe^{++} per dare l'idrossido di ferro $\text{Fe}(\text{OH})_2$

L'idrossido di ferro è poco solubile in acqua ($\text{PS} = 1.6 \times 10^{-14}$) e in presenza di ossigeno e umidità dà origine alla ruggine, costituita da ossido di ferro (III) idrato ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Corrosione galvanica



**Esempio di corrosione galvanica:
vite a contatto con una lamina d'acciaio
placcata con cadmio**



Corrosione galvanica o bimetallica

L'impianto di protesi fabbricate con metalli misti deve essere evitato, soprattutto se uno dei materiali è acciaio inox

In generale, le inclusioni sono più nobili del metallo e ne provocano pertanto la corrosione localizzata

Bisogna poi evitare che avvengano deformazioni plastiche durante la lavorazione del materiale, poiché queste provocano disomogeneità nel pezzo che possono anch'esse promuovere la corrosione galvanica

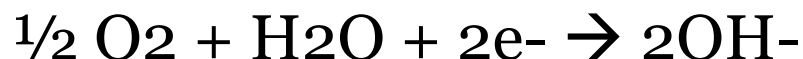
Infine, sono possibili reazioni catodiche sia acide che basiche, essendo queste ultime favorite in ambiente biologico

Corrosione per aerazione differenziale

È dovuta ad una diversa concentrazione dell'ossigeno a contatto con una superficie metallica che presenti un velo di umidità; lo strato di liquido nella zona periferica del metallo è più sottile di quello nella zona centrale

Corrosione per aerazione differenziale

La più veloce diffusione dell'ossigeno nella zona periferica produce una differenza di concentrazione tra le due zone, generando una pila di concentrazione, formata da due elettrodi ad ossigeno per i quali vale la seguente semi-reazione:



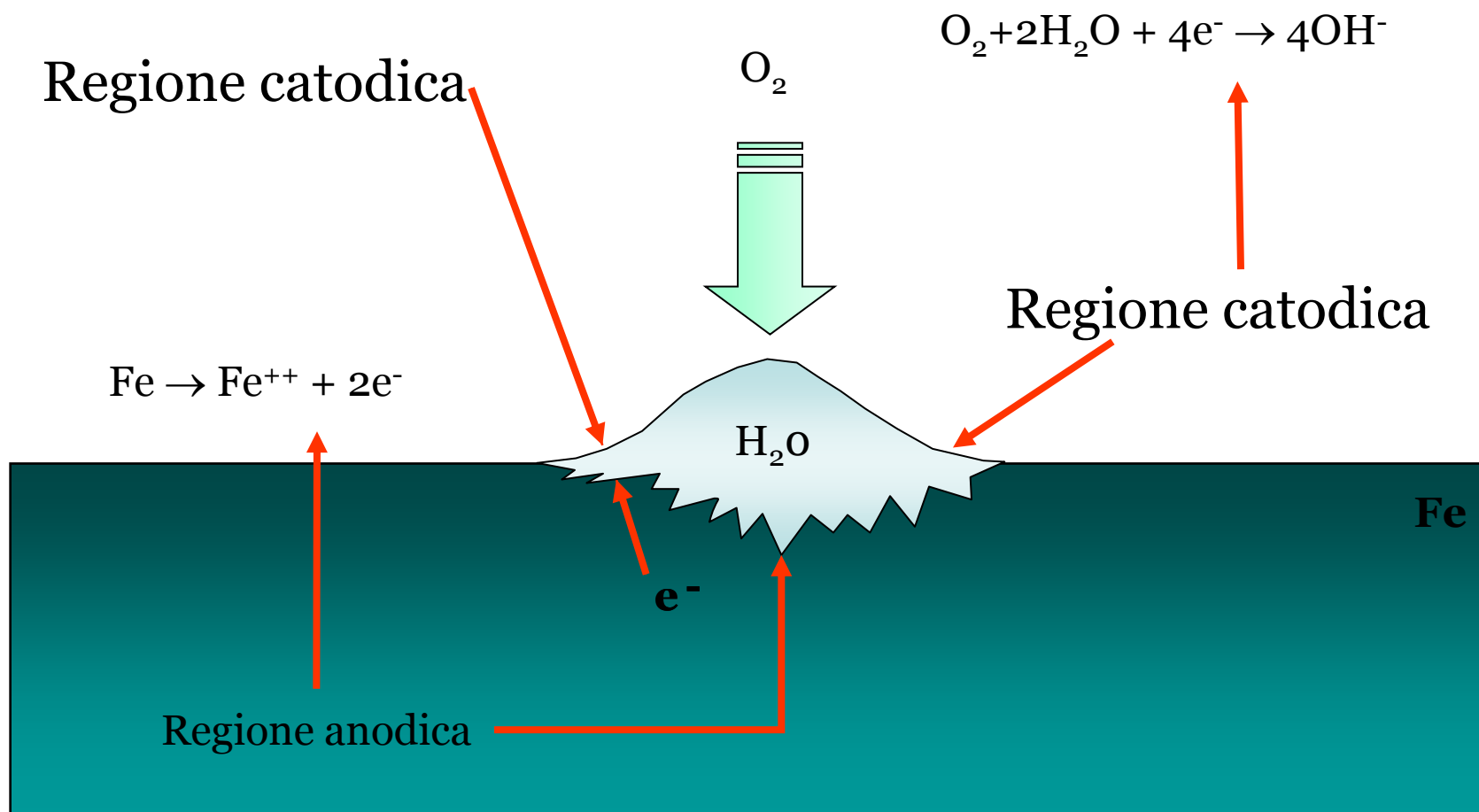
La zona a più elevata concentrazione di ossigeno possiede un potenziale elettrochimico maggiore e si comporta così da catodo; quella in cui la minore concentrazione costituisce l'anodo

Corrosione per aerazione differenziale

Un esempio semplice di corrosione per aerazione differenziale è quella di una goccia d'acqua posta sopra una lamina di ferro

La zona all'estremità della goccia costituisce il catodo della pila, mentre quella centrale l'anodo

Corrosione per aerazione differenziale



Corrosione per aerazione differenziale

Dato il valore molto più negativo del potenziale standard della coppia Fe^{++}/Fe ($E^\circ = -0.44 \text{ V}$) rispetto a quello della coppia O_2/OH^- ($E^\circ = 0.401 \text{ V}$):

- nella zona centrale si ha il processo di ossidazione del ferro ($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$) invece dell'ossidazione dello ione OH^- a O_2
- al catodo si ha la riduzione dell'ossigeno e non quella dello ione Fe^{++}

Corrosione per aerazione differenziale

Gli ioni OH^- migrano verso la zona centrale anodica, dove reagiscono con gli ioni Fe^{++} con formazione del composto poco solubile $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e, successivamente, della ruggine (Fe_2O_3)

Corrosione in fessura o interstiziale

Avviene in presenza di piccoli difetti strutturali o irregolarità sulla superficie del dispositivo metallico (fessure, cricche, irregolarità tra parti adiacenti)

La probabilità di corrosione interstiziale aumenta quanto più strette e profonde sono le fessure

Corrosione in fessura o interstiziale

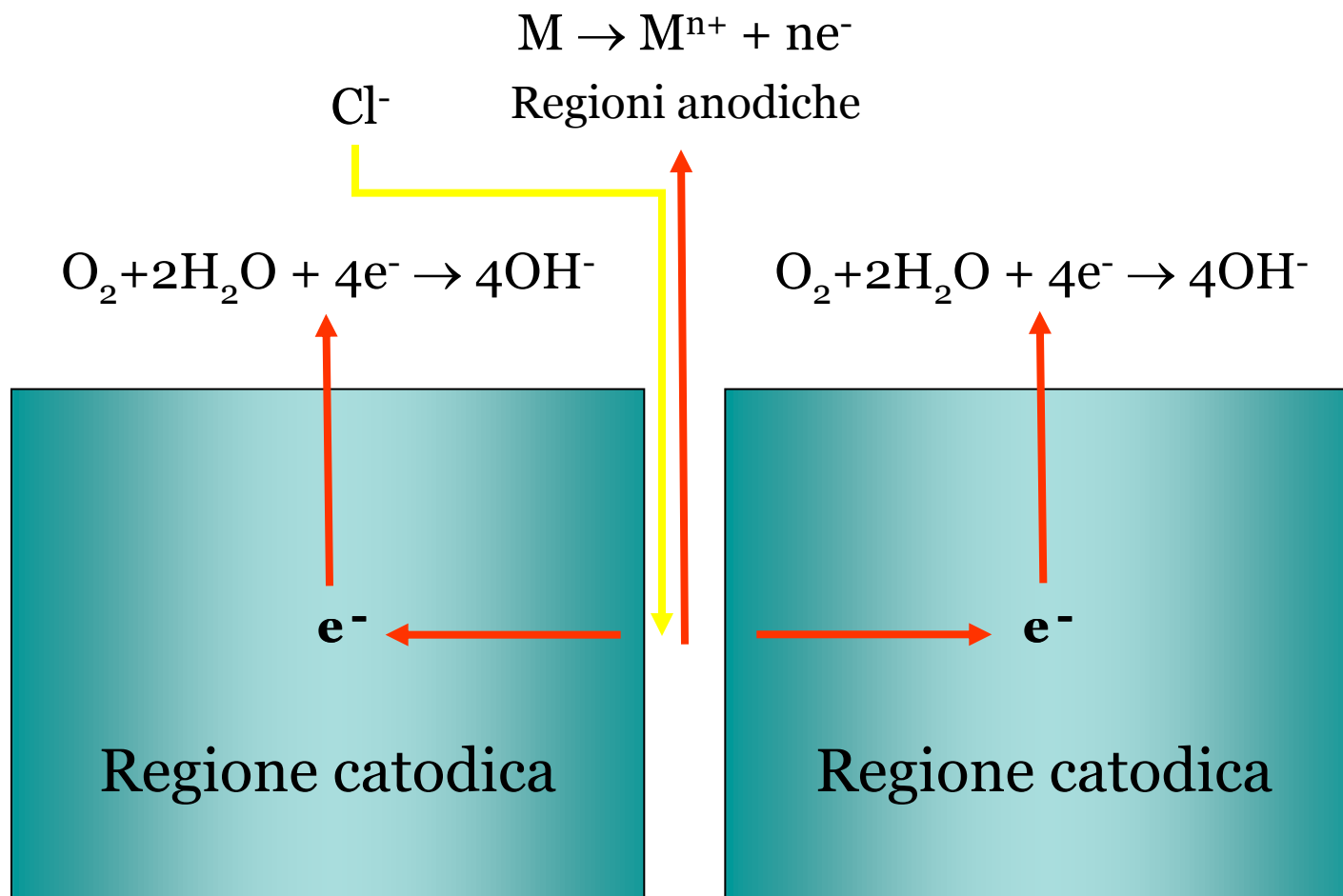
L'ossidazione avviene inizialmente su tutta la superficie interna della fessura; le dimensioni molto ridotte dell'irregolarità superficiale impediscono o rendono difficile la diffusione dell'ossigeno verso il suo interno, e la corrosione migra verso l'esterno della fessura

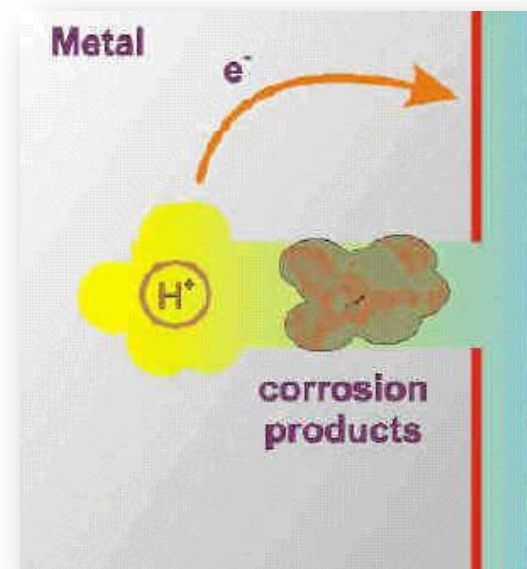
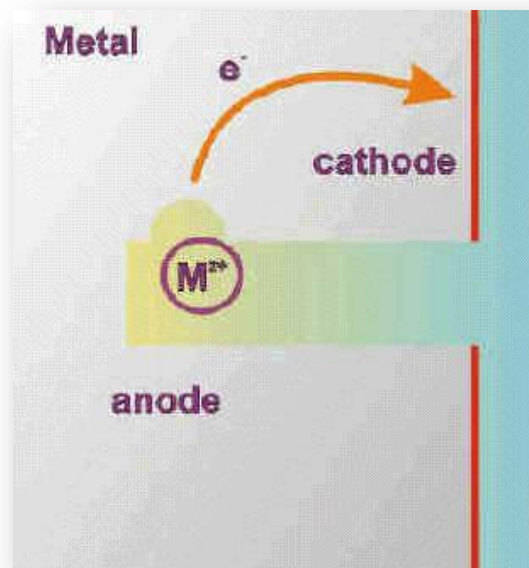
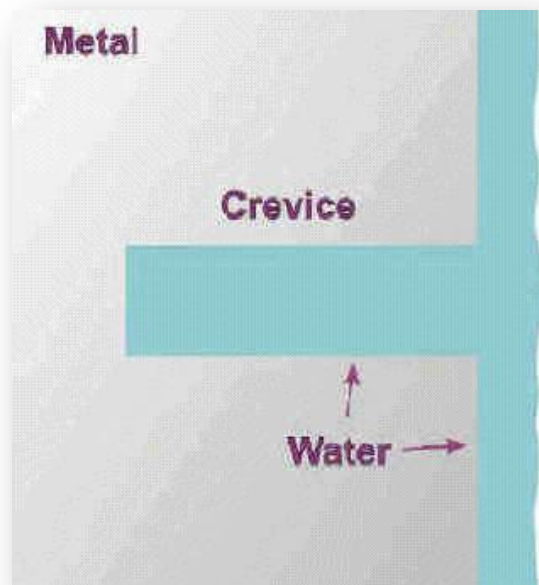
Corrosione in fessura o interstiziale

L'elevata concentrazione di ioni metallici creatasi dentro la fessura provoca una migrazione di anioni (Cl^-) con formazione di cloruro metallico

Il cloruro metallico subisce una reazione di idrolisi con formazione di idrossidi insolubili e di HCl con la conseguenza finale di **una diminuzione del pH che accelera la corrosione**

Corrosione in fessura o interstiziale



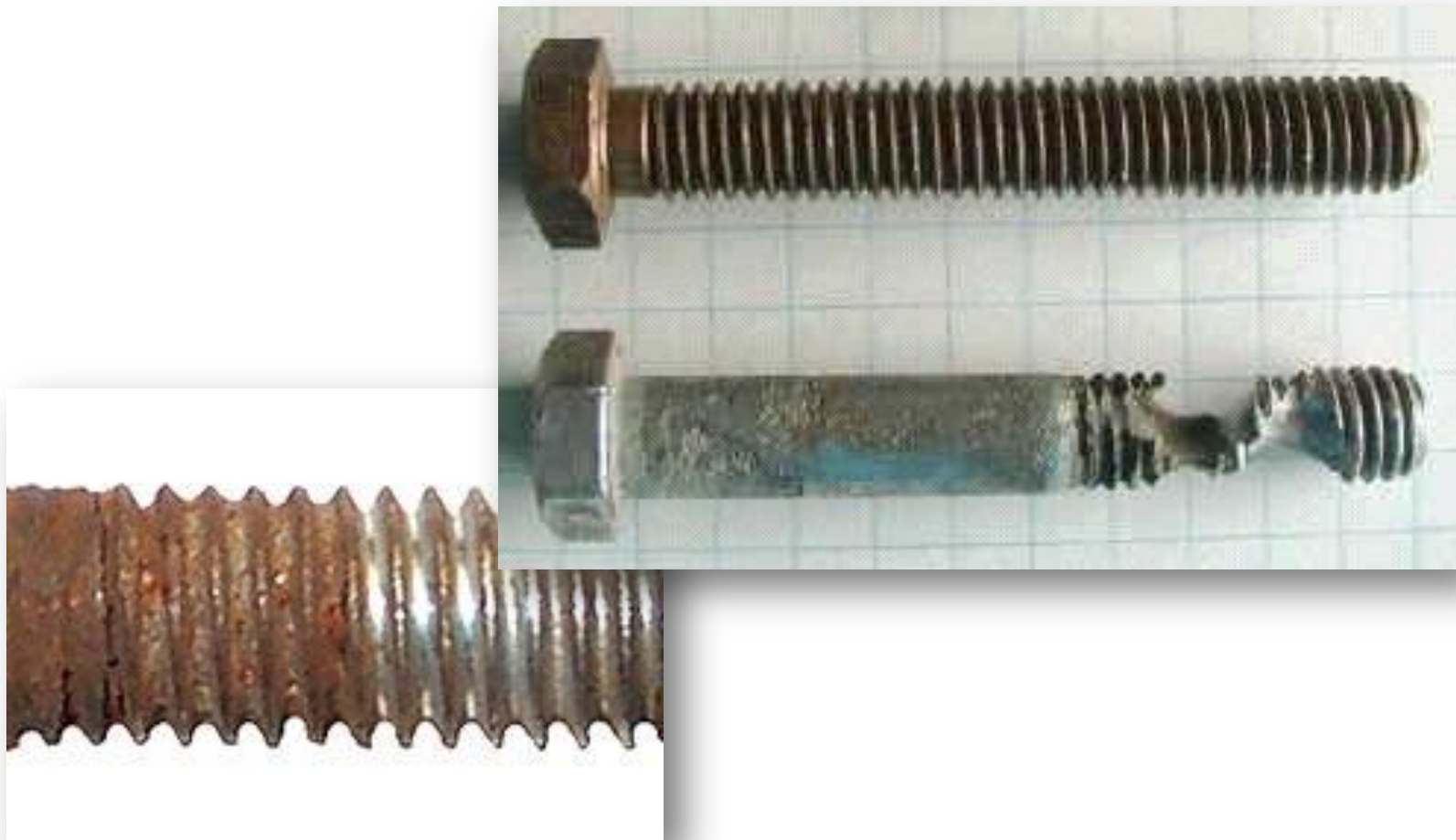


Corrosione in fessura o interstiziale

Le situazioni tipiche di corrosione in fessura sono rappresentate da **dispositivi costruiti mediante l'assemblaggio di più componenti nei quali è inevitabile la presenza di fessure tra le parti assemblate**

Un esempio generale è costituito dalle viti di fissaggio: si è osservato che la corrosione colpisce il 50-75% dei componenti in acciaio delle placche di osteosintesi con viti

Corrosione in fessura o interstiziale



Corrosione in fessura o interstiziale

I biomateriali che subiscono questo tipo di corrosione sono l'acciaio inox e le leghe di cobalto: essa non si presenta in misura significativa nelle leghe di titanio

Nel caso delle leghe di cobalto la corrosione risulta tuttavia modesta

Infine, un caso particolare di corrosione in fessura si genera fra lo stato protettivo, costituito dall'ossido superficiale, e il metallo sottostante, a seguito della rottura del film passivante

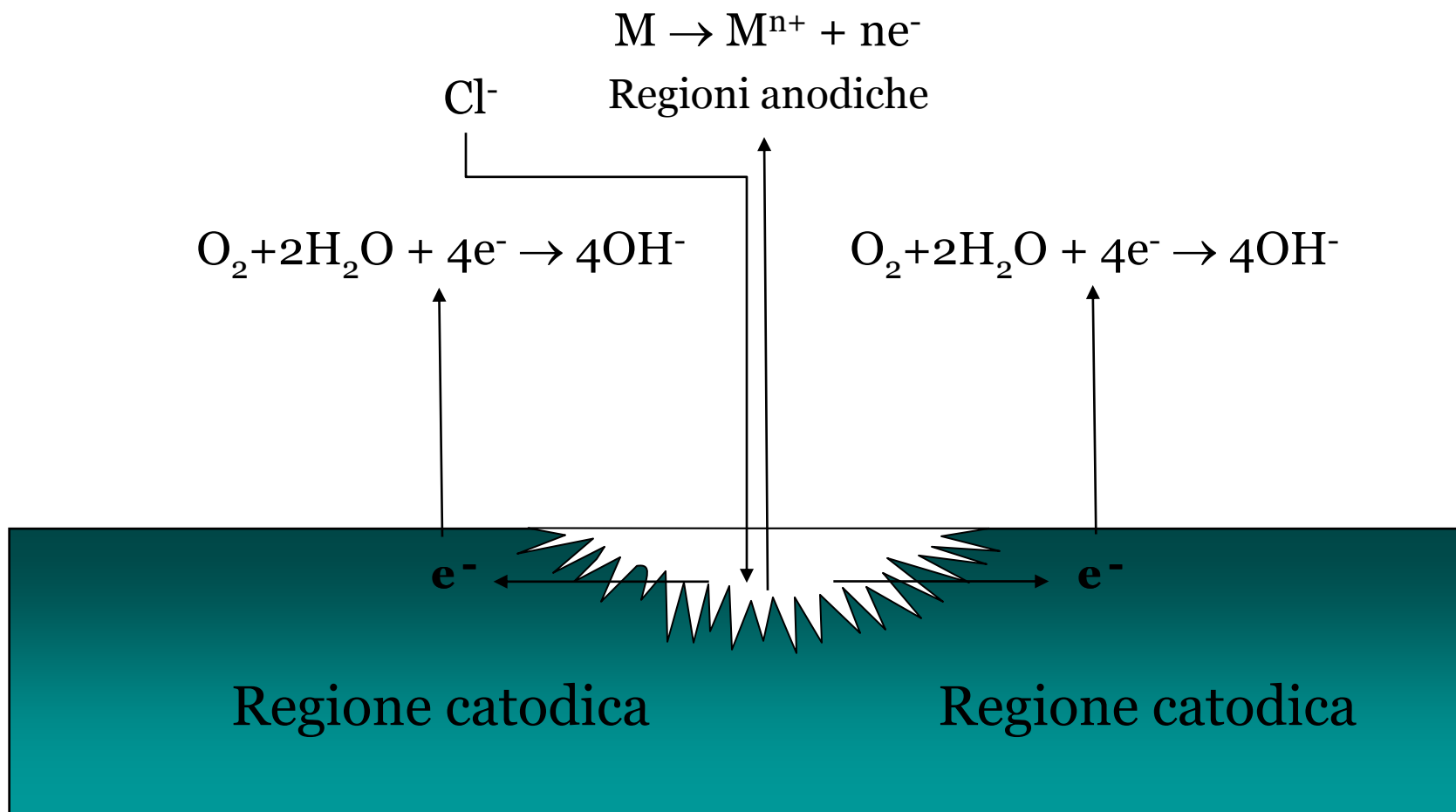
Corrosione per vaiolatura

Avviene all'interno di quelle irregolarità costituite dalle vaiolature (cavità di forme svariate e di dimensioni molto piccole, presenti in gran numero sulla superficie dei metalli)

È un caso speciale di corrosione in fessura e avviene con un meccanismo molto simile: è estremamente pericolosa dato che la profondità delle vaiolature cresce con il progredire della processo, sino a determinare la perforazione completa del materiale metallico con conseguente rottura del dispositivo

Il rischio di rottura aumenta in presenza di fenomeni di fatica meccanica

Corrosione per vaiolatura



Corrosione per vaiolatura

La reazione catodica tipica della corrosione per vaiolatura è la più probabile in condizioni biologiche di pH neutro e in tessuti ben vascolarizzati

I gradienti locali di ioni Cl^- e di ioni metallici prodotti dalla corrosione generano potenziali locali che aumentano la velocità di corrosione

Vaiolature a solco



Vaiolature laterali



Corrosione per vaiolatura

Generalmente, la superficie di un metallo corrosa per vaiolatura appare scabra e opaca

Se le cavità sono di grandi dimensioni spesso contengono prodotti di corrosione ben visibili, dato che questi sono di colore marrone o verde o nero

Tali prodotti sono poco aderenti e possono essere rimossi con trattamenti di pulitura



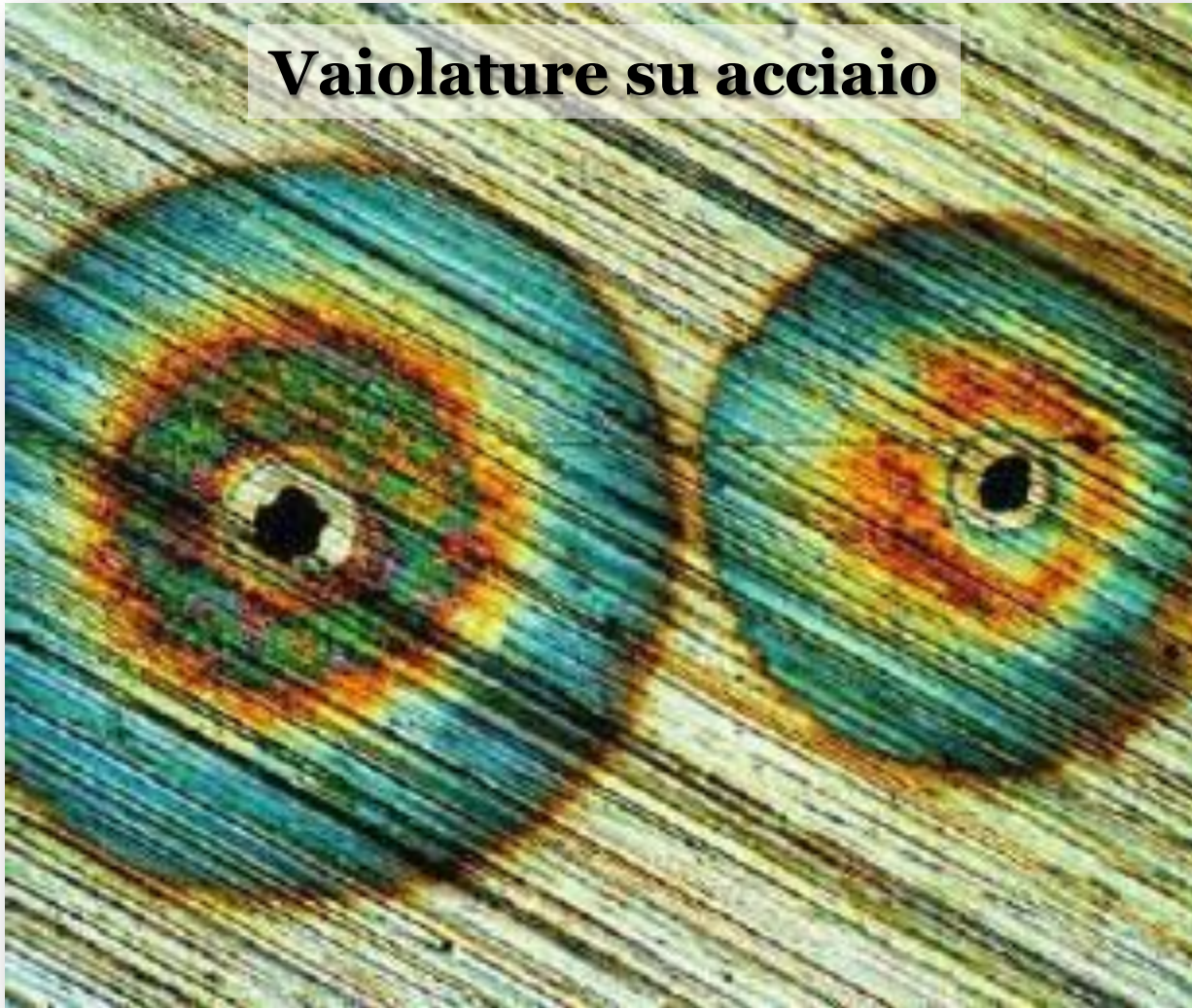
Vaiolature di diversa profondità



**Corrosione di un campione di alluminio
esposto per 7 giorni
ad una soluzione acquosa al 3.5% di NaCl**



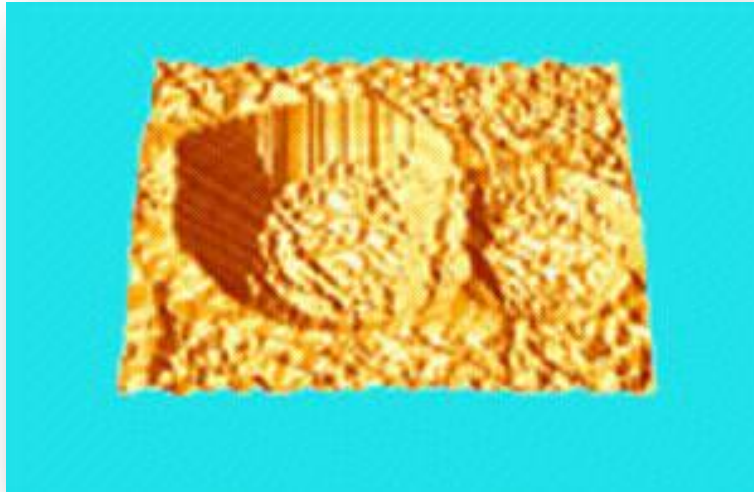
Vaiolature su acciaio



**Corrosione per vaiolatura di saldature
su acciaio 316 esposto
ad acqua di fiume tropicale**



Immagini AFM di vaiolature



Vaiolatura su lega
d'alluminio 2024-T3
sotto stress



Vaiolatura su
alluminio
policristallino puro
per azione di acido
fosforico 0.15M

Corrosione per vaiolatura

I biomateriali impiantati che subiscono con frequenza la corrosione per vaiolatura sono gli **acciai inox privi di molibdeno: la presenza del molibdeno sembra prevenire invece tale corrosione**

È ancora incerto se avvenga sulle leghe di cobalto

Essa è estremamente rara sulle leghe di titanio

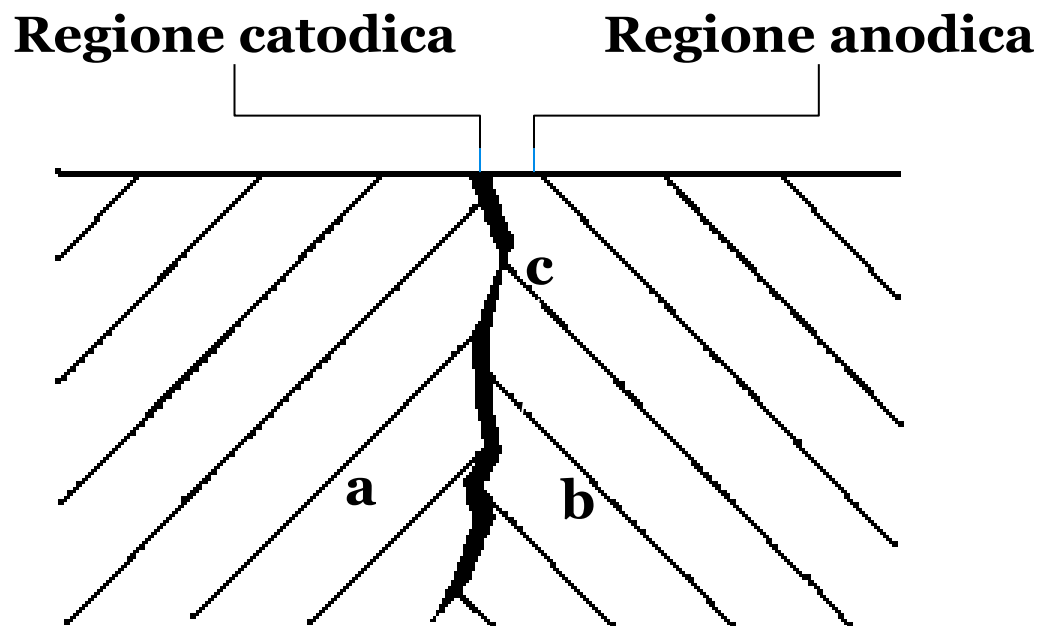
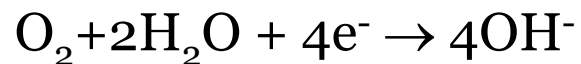
Corrosione intergranulare

I metalli sono dei **solidi policristallini** i cui grani sono separati tra loro da bordi che, talvolta, contengono materiale di differente composizione rispetto a quello presente nei grani adiacenti

In questi casi, si produce una cella galvanica, in cui l'inclusione costituita dal bordo è il catodo che corrode le superfici dei grani stessi

Nonostante il loro volume sia trascurabile rispetto al volume totale del pezzo, le inclusioni ai bordi di grano hanno una superficie molto estesa che produce una corrosione molto rapida

Corrosione intergranulare



a e b = grani metallici

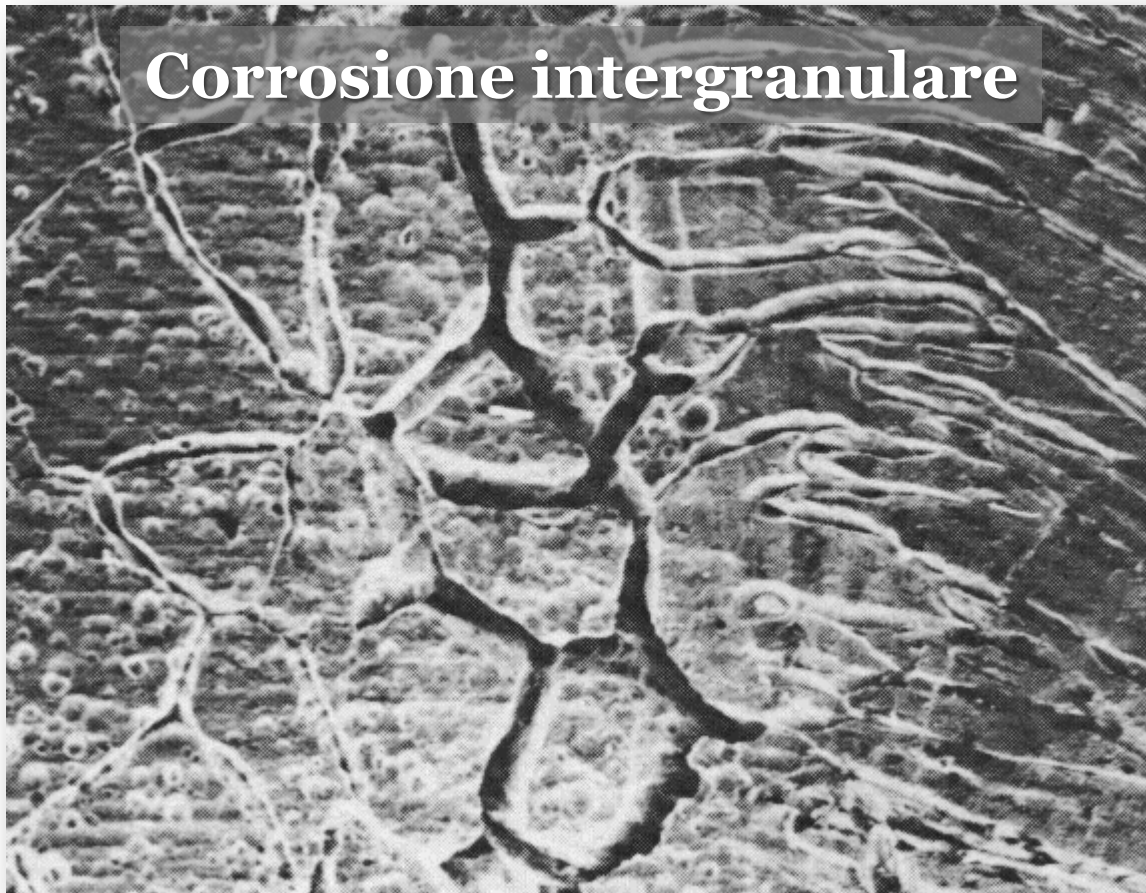
c = inclusione al bordo di grano

Corrosione intergranulare

La corrosione intergranulare può anche innescare corrosione in fessura nel difetto intragranulare generato

L'effetto finale può essere la rottura improvvisa del componente, anche quando è sottoposto a carichi modesti

Corrosione intergranulare



Corrosione intergranulare

La corrosione intergranulare avviene più facilmente nelle leghe che nei metalli puri: le prime contengono infatti, oltre al metallo base, altre sostanze che, durante i processi termici di fabbricazione, possono produrre inclusioni di composti differenti dalla lega sui bordi di grano

Anche la saldatura, che provoca una fusione locale con successiva solidificazione del metallo, può generare inclusioni

Corrosione intergranulare

Questi fenomeni avvengono specialmente negli acciai e nelle leghe di cobalto

Opportuni trattamenti termici possono, comunque, ripristinare la necessaria omogeneità della lega metallica, eliminando le inclusioni sui bordi di grano

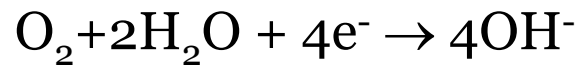
Corrosione intragranulare

La corrosione intragranulare è una forma di corrosione molto simile alla corrosione intergranulare

In questo caso l'accoppiamento elettrochimico non avviene tra i grani e le inclusioni ai loro bordi, ma fra grani diversi: questi ultimi possono essere presenti in leghe solide costituite da più fasi

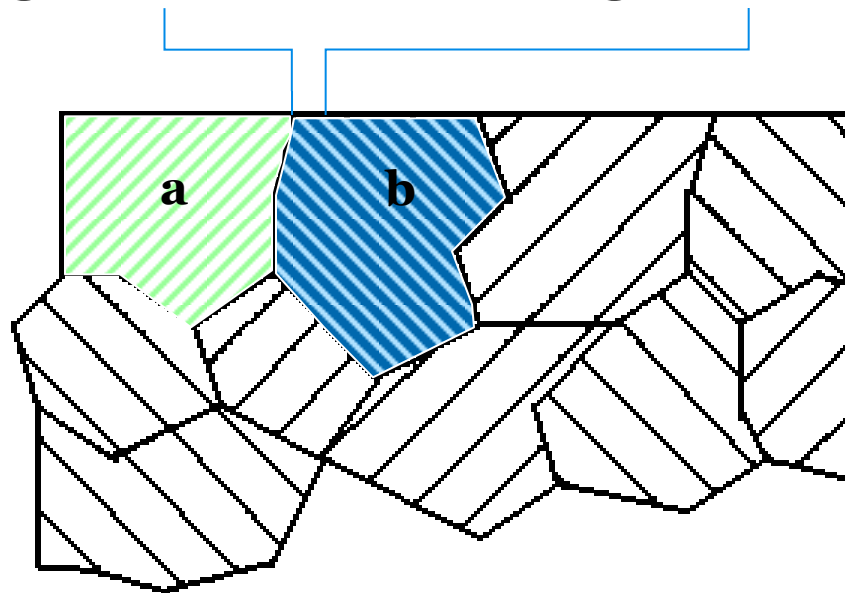
Per tale motivo è sempre opportuno evitare assolutamente l'uso di leghe multifase quando è necessario prevenire i fenomeni corrosivi

Corrosione intragranulare



Regione catodica

Regione anodica

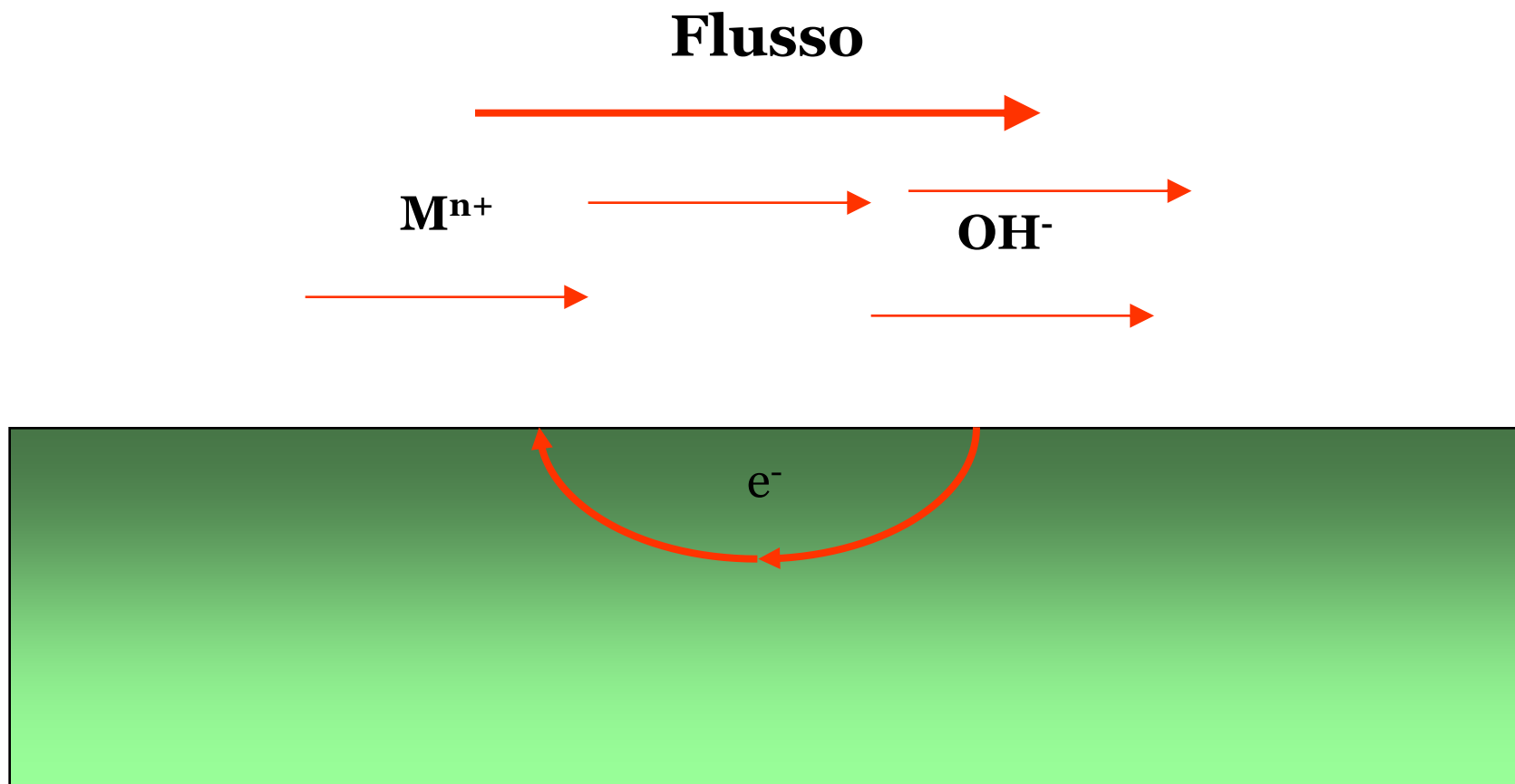


a e b: grani metallici

Corrosione per erosione

L'aumento locale della concentrazione dei prodotti di corrosione costituisce in genere un fattore di autolimitazione di molti processi corrosivi

In casi limite è anche possibile l'erosione della superficie metallica e del film passivante che su di essa progressivamente si forma; inoltre, la presenza nel fluido corrosivo di particelle solide o di bolle gassose rende l'azione erosiva particolarmente efficace



Corrosione per sfregamento

La corrosione per sfregamento è invece un processo che, a differenza di quello appena descritto, viene provocato dal moto relativo tra due superfici solide a contatto

Alla base della corrosione sia per erosione che per sfregamento c'è dunque **la rimozione continua per usura del film passivante**

Esse, pertanto, non rappresentano dei meccanismi elettrochimici di corrosione, ma solo dei fenomeni che favoriscono la corrosione vera e propria del metallo

Corrosione sotto sforzo

La corrosione sotto sforzo avviene a livello delle nicchie superficiali prodotte su un materiale metallico sottoposto ad uno stato di tensione, quando siano presenti delle sostanze corrosive: tali sostanze, in assenza di tensioni, sarebbero poco dannose

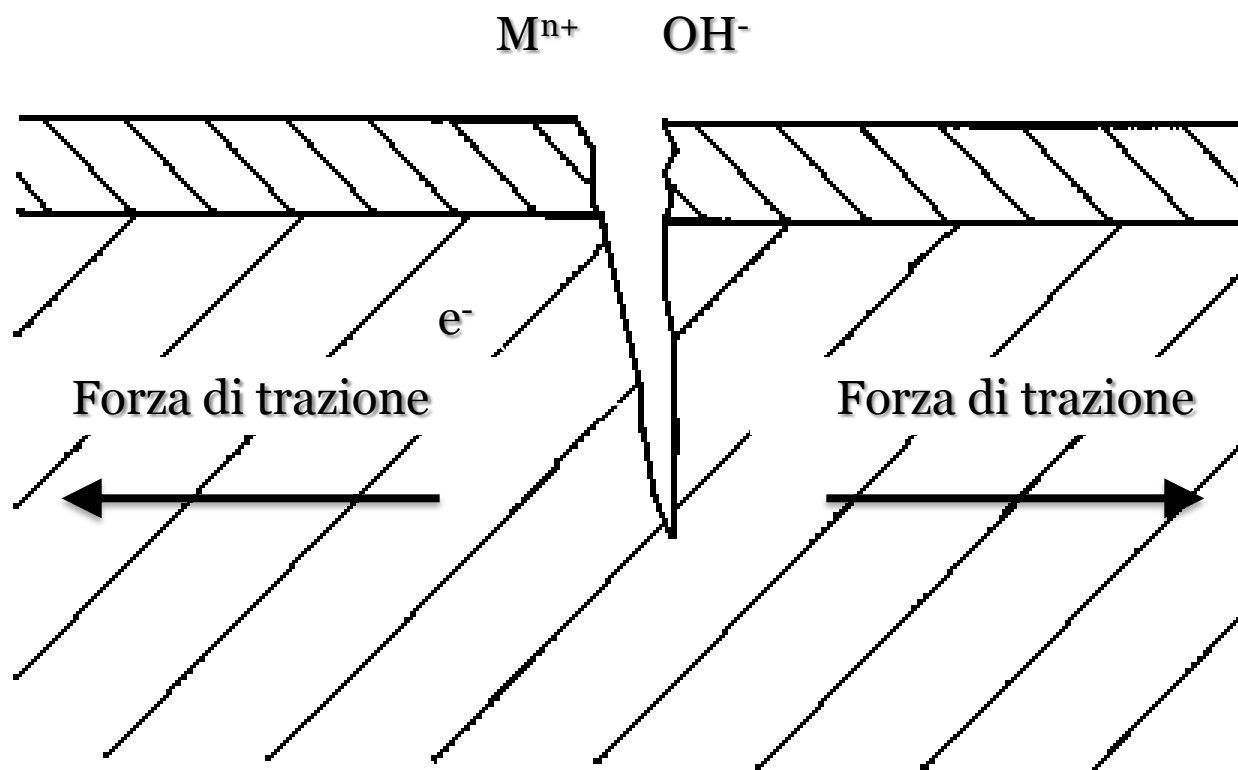
L'azione corrosiva progressiva rende sempre più profonde le nicchie, sino a provocare la rottura del pezzo

Ciò può avvenire anche sotto l'azione di sollecitazioni molto inferiori a quelle che provocherebbero la rottura in assenza di corrosione

Corrosione sotto sforzo

Pertanto, la corrosione in presenza di fenomeni di fatica meccanica risulta molto pericolosa, dato i due meccanismi, combinandosi, amplificano l'effetto che produrrebbero separatamente

Corrosione sotto sforzo



Sistemi di protezione contro la corrosione

Esistono varie tecniche per proteggere i metalli, in particolare il ferro, dalla corrosione

Una di queste consiste nel rivestire la superficie metallica di uno strato impermeabile, costituito ad esempio da vernici, materie plastiche, vetro, etc

Tale sistema, tuttavia, può fallire se lo strato protettivo presenta qualche difetto che permetta il contatto tra la superficie del metallo e l'aria umida

Sistemi di protezione contro la corrosione

Un altro tipo di rivestimento protettivo è costituito dalla elettrodeposizione su un metallo base (p. es., ferro) di un altro metallo che:

- ❑ abbia un potenziale standard di riduzione più negativo (p. es., zinco, cromo, nickel, etc.);
- ❑ possieda così una maggiore tendenza ad ossidarsi e, nei casi riportati, a passivarsi

Sistemi di protezione contro la corrosione

Se si usano invece metalli con potenziale standard meno negativo (p. es., rame, stagno, etc.) è essenziale che lo strato protettivo sia assolutamente continuo, dal momento che una eventuale abrasione con conseguente esposizione del metallo base all'atmosfera porta ad una rapida corrosione di tipo galvanico

Sistemi di protezione contro la corrosione

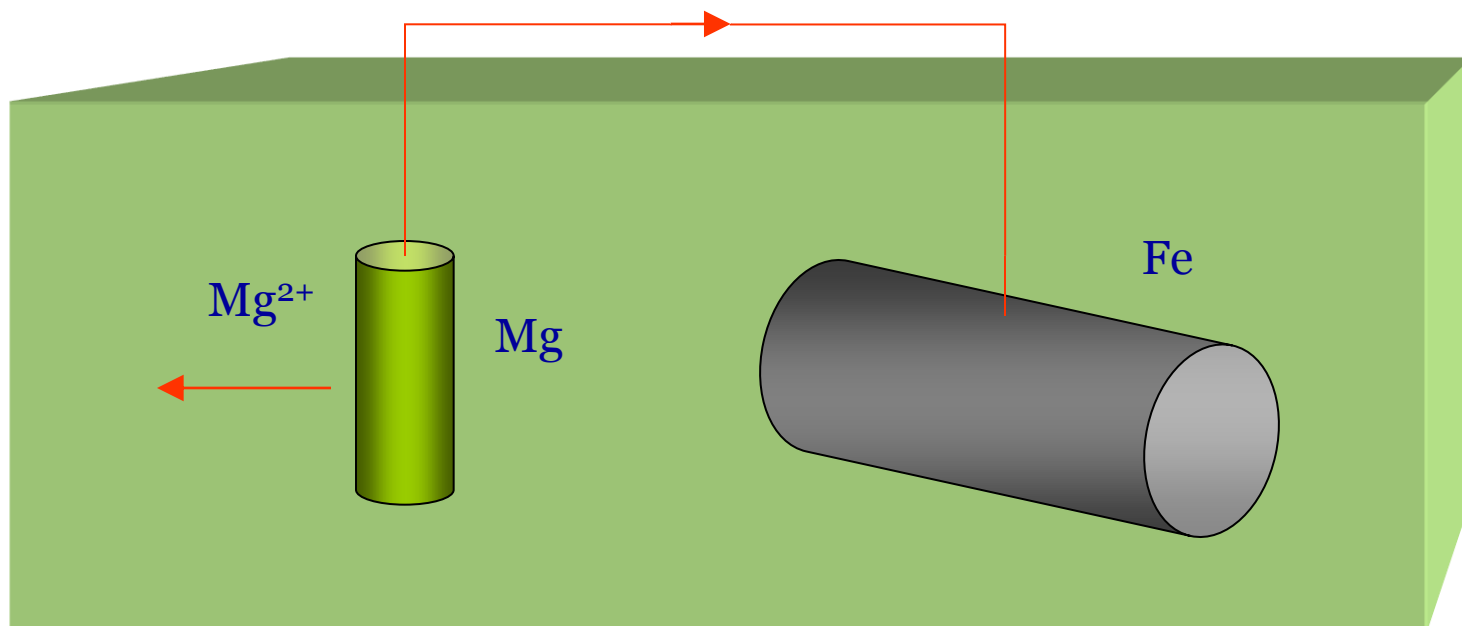
Un altro metodo di protezione consiste nella cosiddetta protezione catodica

L'oggetto da proteggere (una tubatura di ferro o un'altra struttura metallica interrata o immersa in acqua) viene collegato con un metallo che ha potenziale elettrodico più negativo (ad esempio, magnesio, zinco, etc.)

Si forma così una pila, in cui il magnesio (o lo zinco) si comporta da anodo sacrificale ossidandosi

In questo modo si impedisce al materiale metallico, che costituisce il catodo, di ossidarsi e corrodersi

Protezione catodica



Sistemi di protezione contro la corrosione

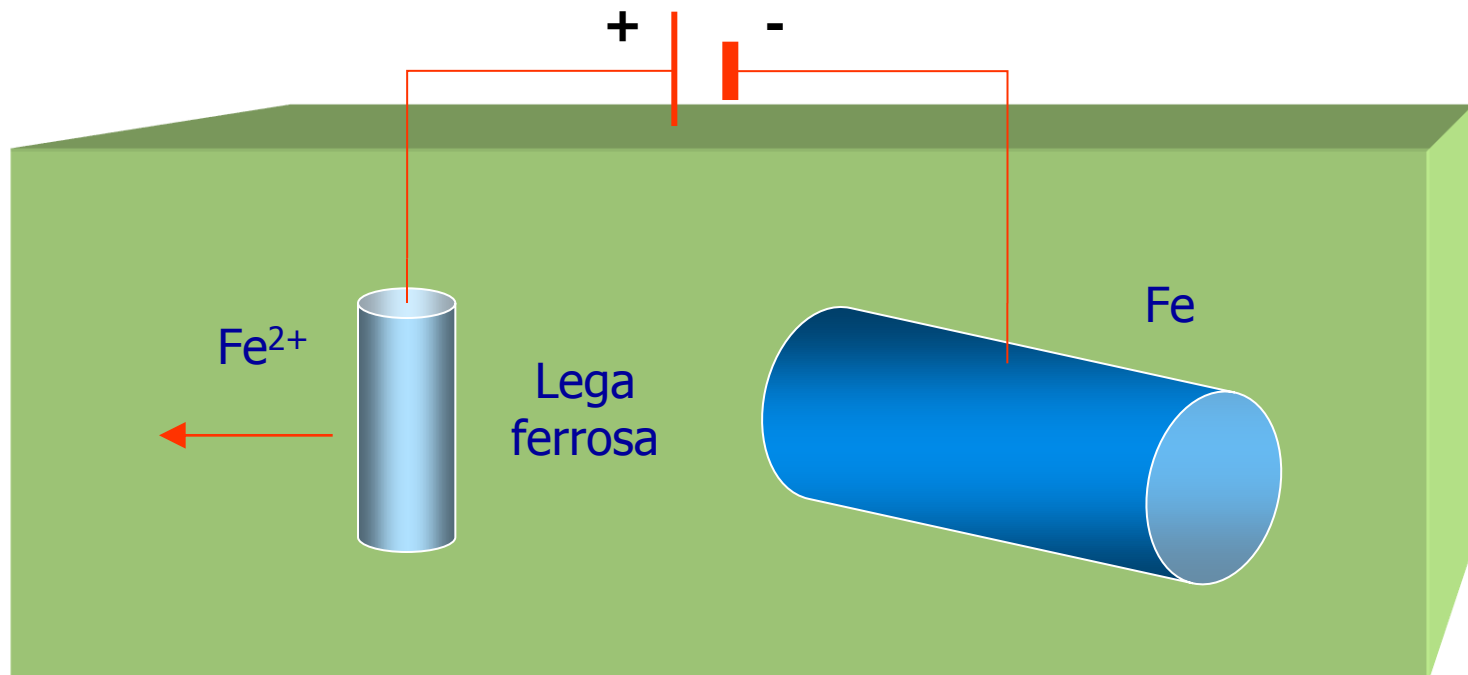
La protezione catodica può essere anche a corrente impressa

In questo caso la struttura metallica da proteggere è collegata al polo negativo di una sorgente esterna di corrente continua

Mentre uno o più blocchi di lega ferrosa sono collegati al polo positivo

Si crea così una cella elettrolitica, in cui l'oggetto da proteggere rappresenta il catodo e quindi non si ossida

Protezione catodica a corrente impressa



esempi di corrosione nei biomateriali metallici

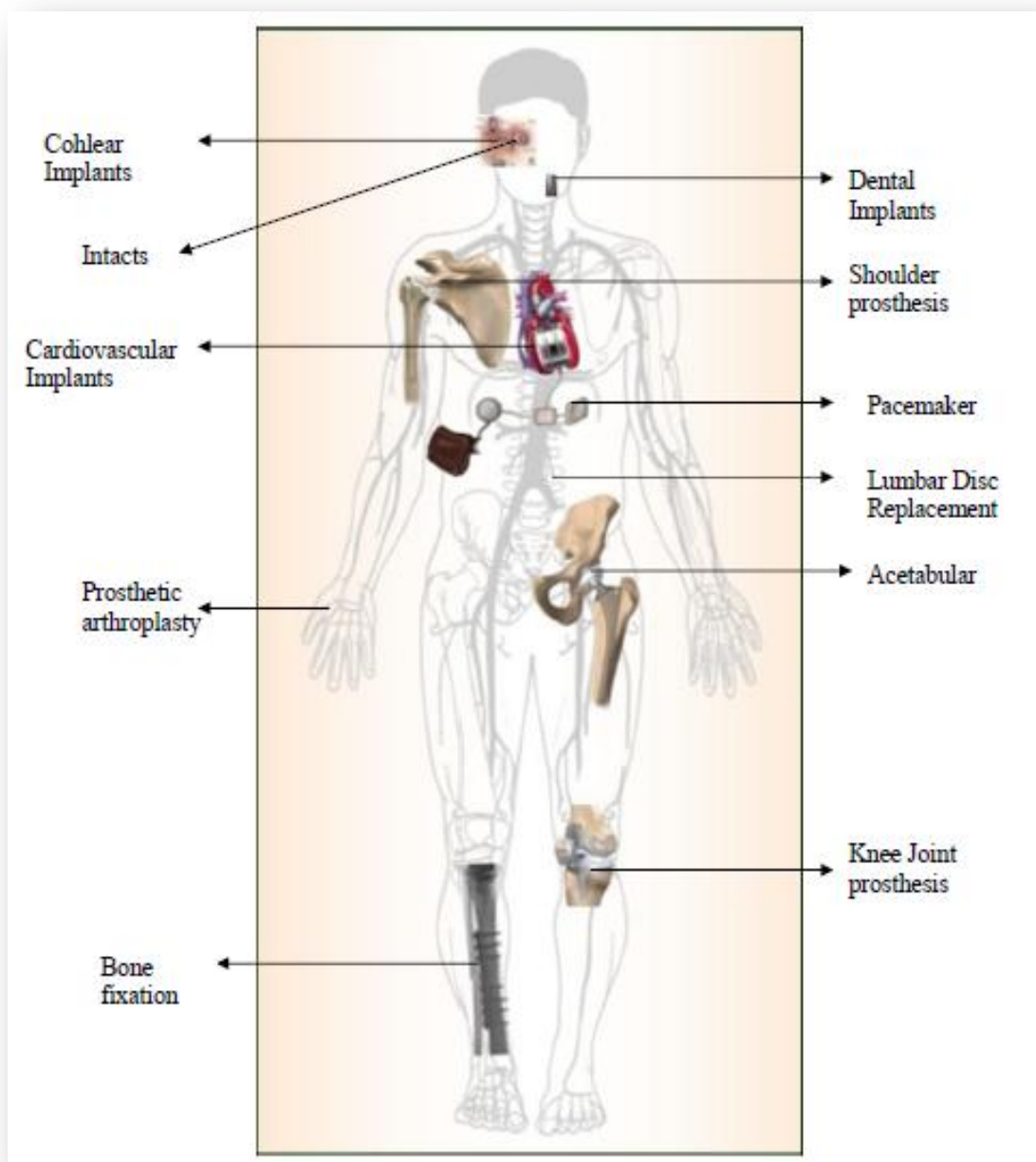




Table 1. Standards for Testing Corrosion Resistance of Biomaterials

ASTM Standards	Specifications
ASTM G 61-86, and ASTM G 5-94	Corrosion performance of metallic biomaterials
ASTM G71-81	Galvanic corrosion in electrolytes
ASTM F746-87	Pitting or crevice corrosion of metallic surgical implant materials
ASTM F2129-01	Cyclic potentiodynamic polarization measurements

Type of Corrosion	Material	Implant Location	Shape of the Implant
vaiolatura	304 SS, Cobalt based alloy	Orthopedic/ Dental alloy	
fessura	316 L stainless steel	Bone plates and screws	

Stress Corrosion cracking	CoCrMo, 316 LSS	Only in <i>in vitro</i>	
<p>fatica</p> <p>Corrosion fatigue</p>	316 SS, CoCrNiFe	Bone cement	
<p>sfregamento</p> <p>Fretting</p>	Ti6Al4V, CoCrSS	Ball Joints	
<p>galvanica</p> <p>Galvanic</p>	304SS/316SS, CoCr+Ti6Al4V, 316SS/Ti6Al4V Or CoCrMo	Oral Implants Screws and nuts	

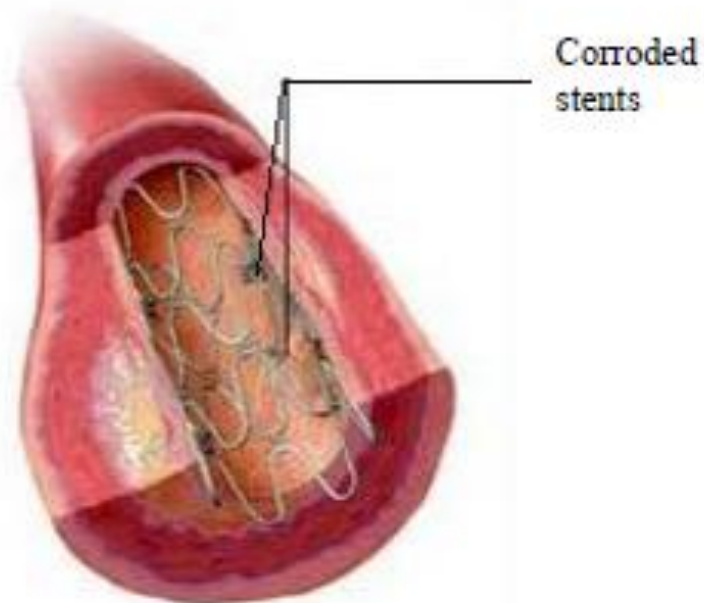
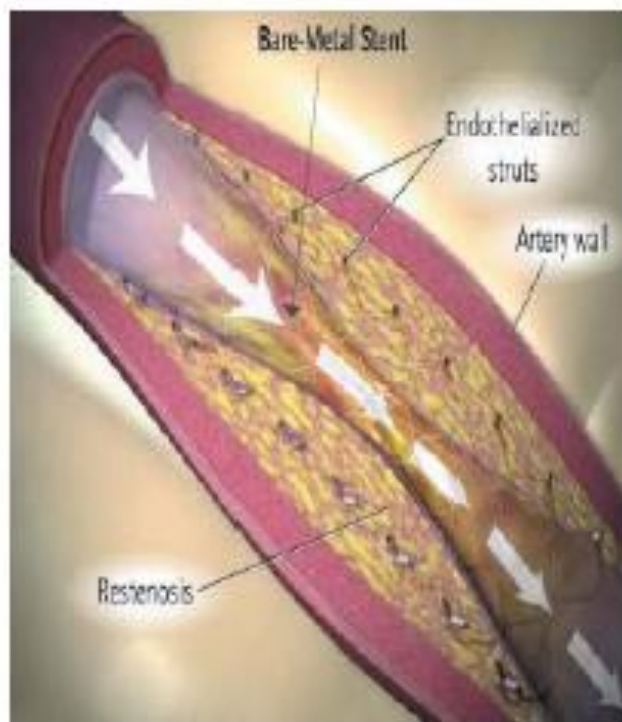
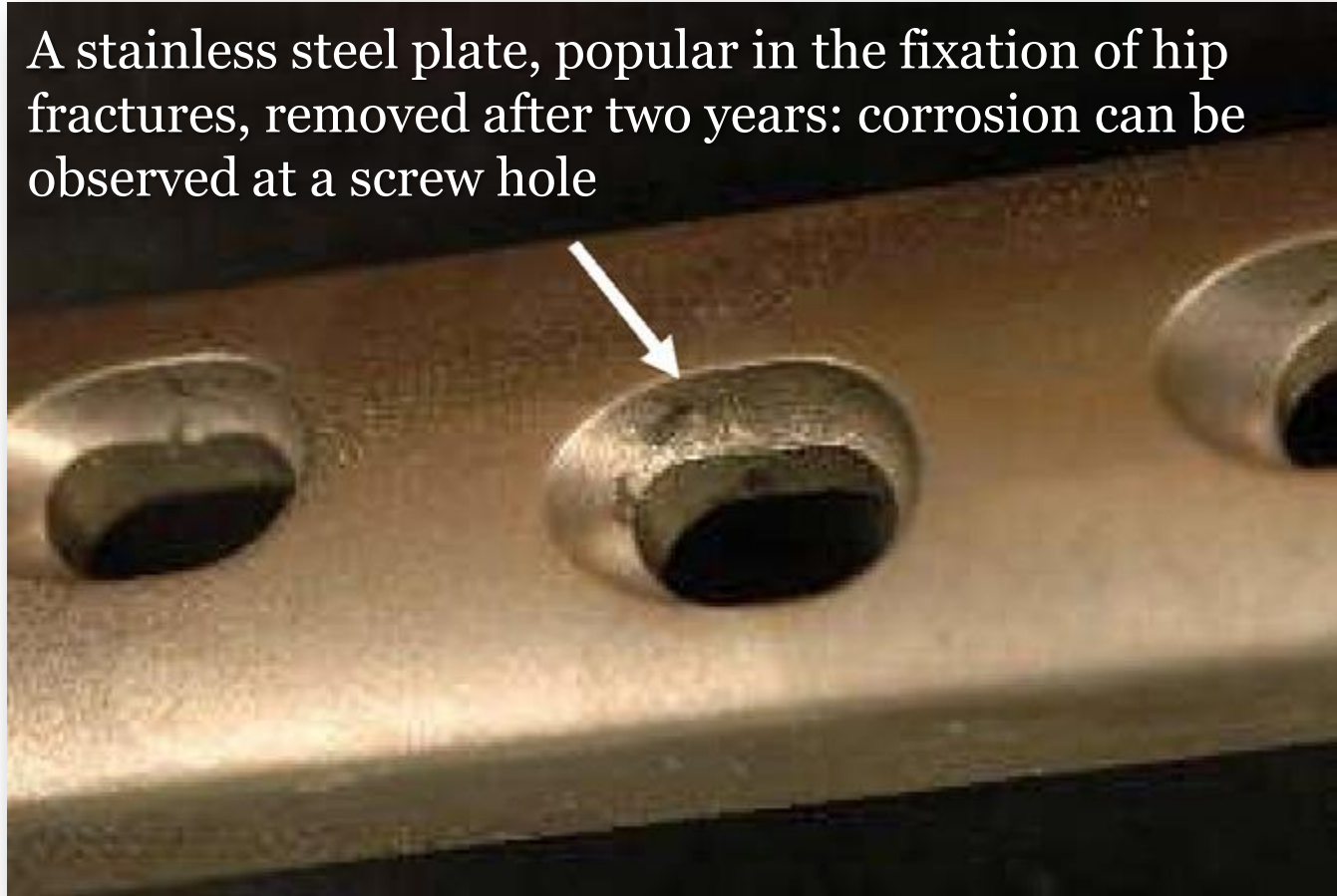
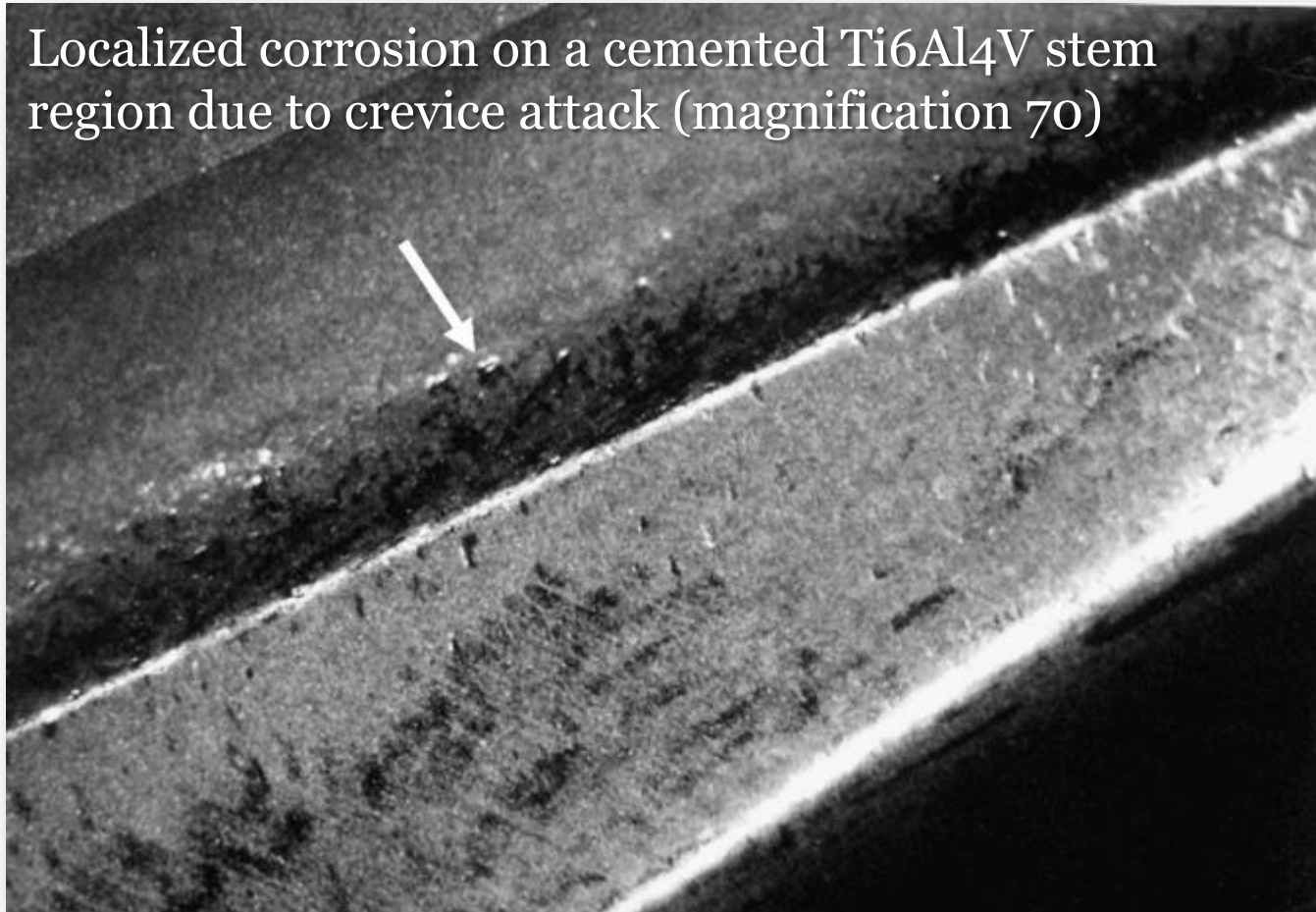


Fig. (6). Corrosion of stent in bare metal.

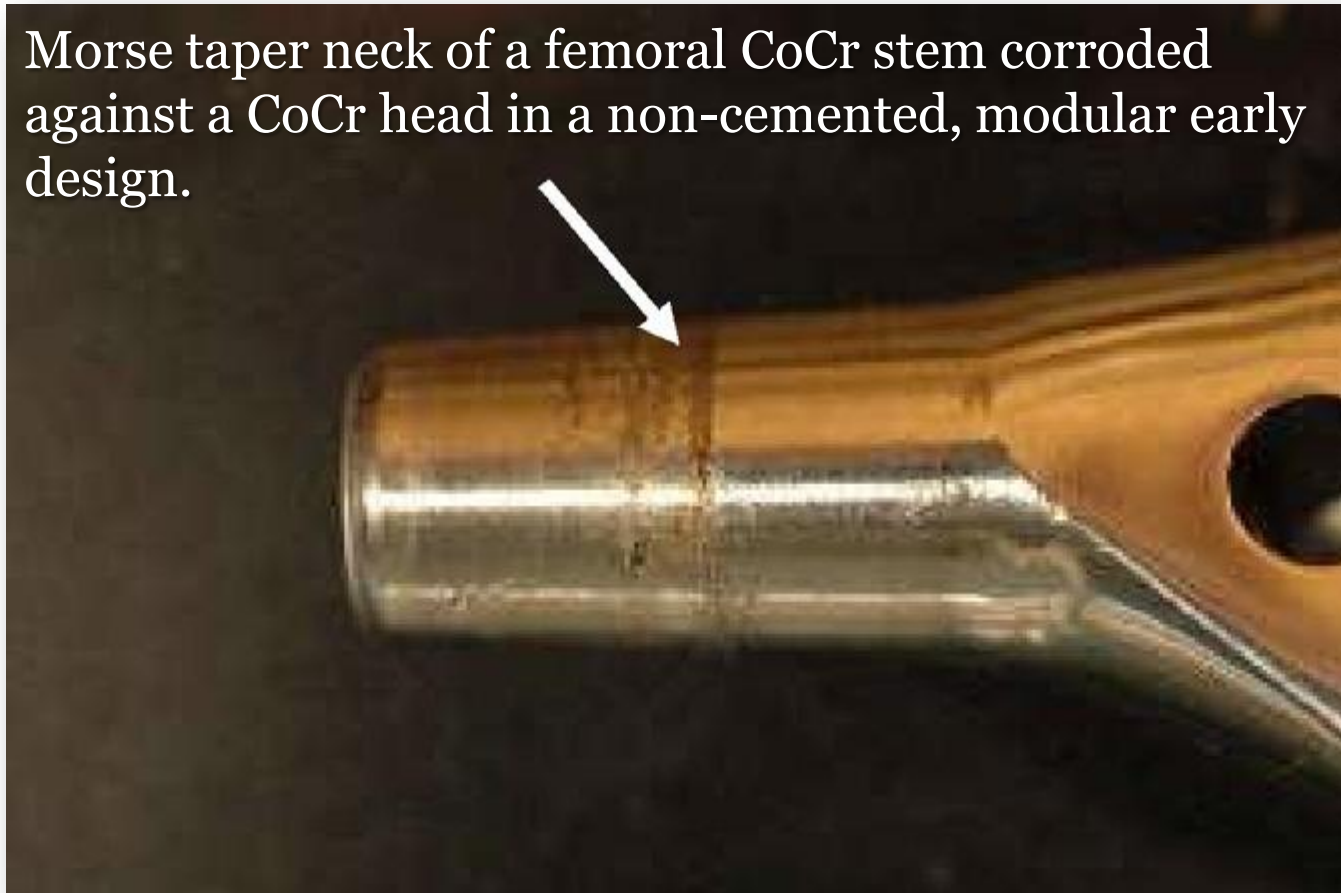
A stainless steel plate, popular in the fixation of hip fractures, removed after two years: corrosion can be observed at a screw hole

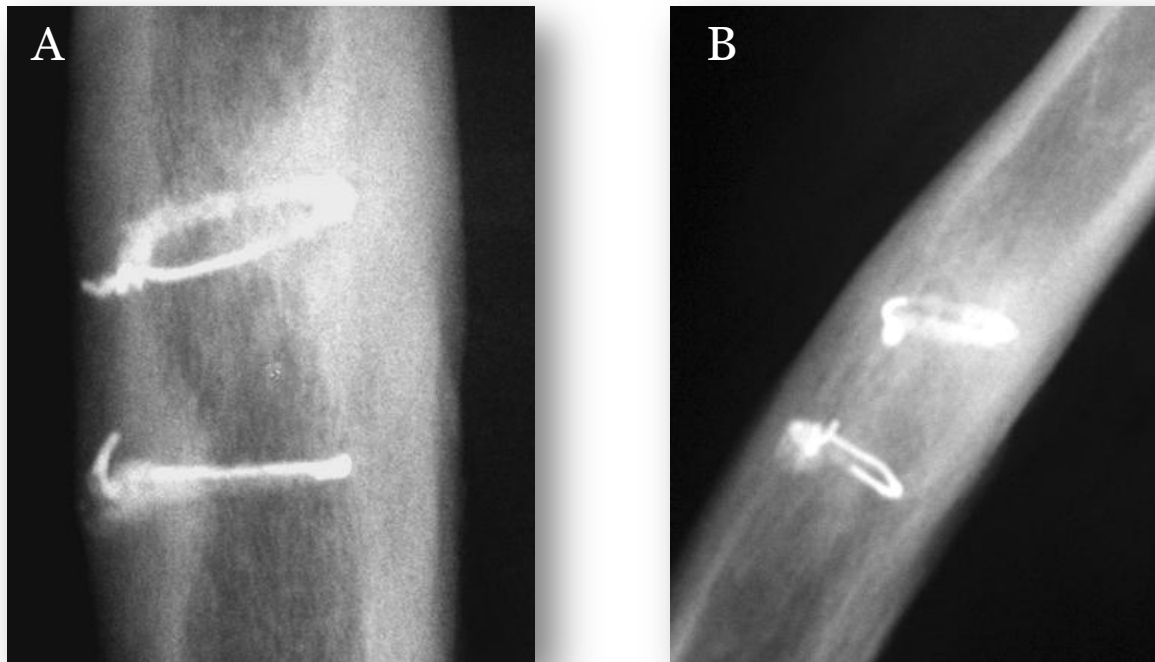


Localized corrosion on a cemented Ti6Al4V stem region due to crevice attack (magnification 70)



Morse taper neck of a femoral CoCr stem corroded against a CoCr head in a non-cemented, modular early design.





68-year-old woman with history of breast carcinoma. History revealed cerclage wires placed 20 years earlier for femur fracture. Frontal (**A**) and lateral (**B**) radiographs show fuzziness of margins of wires indicating electrolytic corrosion



80-year-old woman
with hip pain after fall:
radiograph shows
significant dissolution
and corrosion of
surgical nail placed 30
years earlier to repair a
fracture



68-year-old woman with thigh pain after fall. Frontal (**A**) and lateral (**B**) radiographs show corrosion and dissolution of retained plate and screws, placed 60 years earlier when patient was child

Table 2.1 Mechanical properties of metallic biomaterials. Small variations in E may be attributable to different measuring methods. The large range of strength and % elongation to failure properties are due to different material processing. Some polymer and ceramic, as well as cortical bone properties are shown for comparison

Material	E (GPa)	σ_{yield} (MPa)	σ_{ult} (MPa)	% elong
Fe-based	200–205	170–690	540–1000	12–40
Co-based	220–230	450–1500	655–1900	5–30
CP Ti	100–115	170–480	240–550	15–24
Ti-based	100–110	585–1050	690–1150	10–15
Ta	188	140–345	205–480	1–30
Ni-Ti (Ms)	28–41	70–140	895	~9
UHMWPE	0.5	–	~3	800
Al ₂ O ₃	350–380	–	400 (flexural)	–
PS-ZrO ₂	200	–	800 (flexural)	–
Bone (cortical)	10–20	–	100–300	1–2

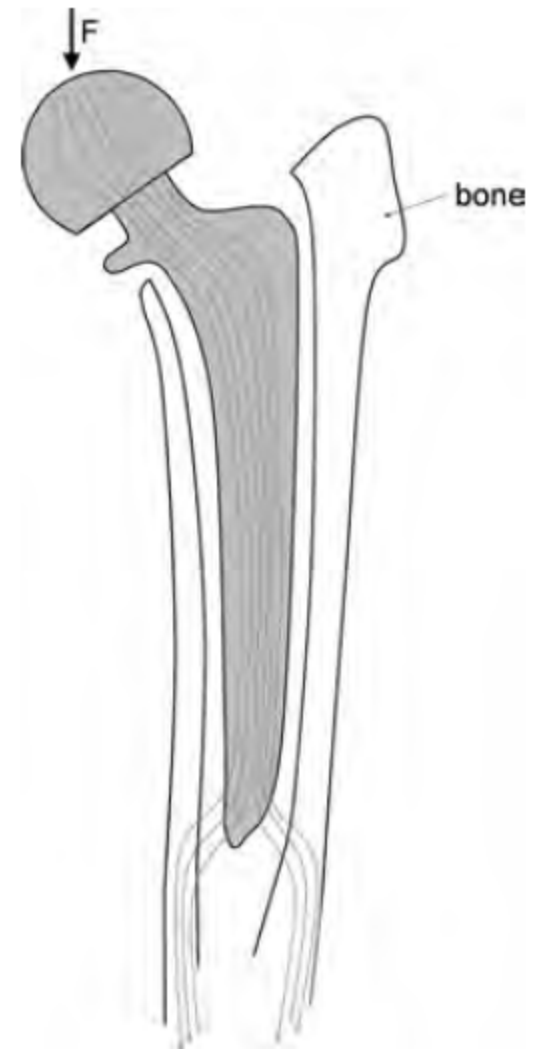


Fig. 2.6 Schematic illustration of a securely fixed metallic femoral hip implant component in the femur showing the direction and concentration of lines of force acting during loading. The stiffer implant component acts to shield the bone next to the proximal stem portion thereby promoting bone disuse atrophy (a stress shielding effect). Note also the concentration of forces resulting in stress concentration within bone at the distal stem region (Courtesy of Scott Ramsay, Adjunct Professor, University of Toronto)