

# **BIOMATERIALI METALLICI**

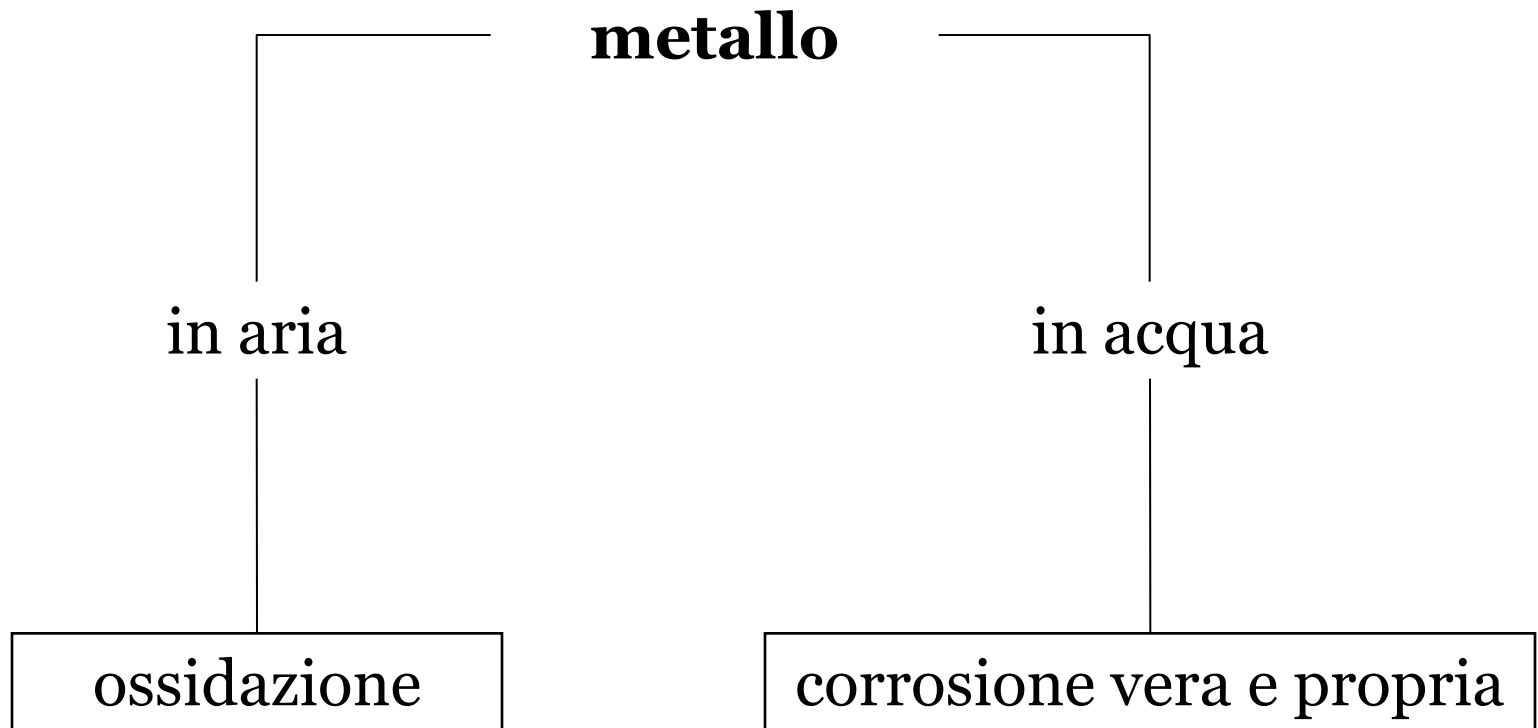
## **Terza parte**

**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 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  
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

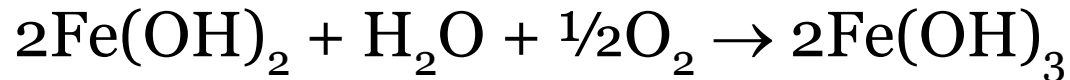
È necessaria la presenza  
combinata di ossigeno e acqua

## **Corrosione del ferro in acqua con ossigeno disciolto**

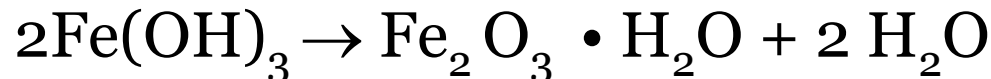
Trasformazione del ferro in idrossido ferroso:



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:

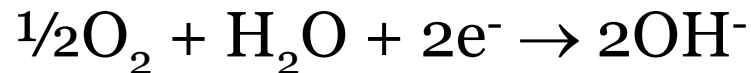
- la reazione di **ossidazione** o **reazione anodica**
- la reazione di **riduzione** o **reazione catodica**

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



l'ossidazione del metallo produce elettroni e ioni metallici

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

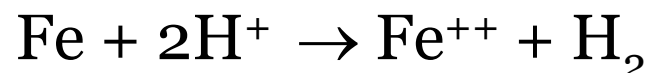


gli elettroni liberati nella reazione di ossidazione vengono acquisiti da una delle specie presenti nell'ambiente (l'ossigeno) che così si riduce



## **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

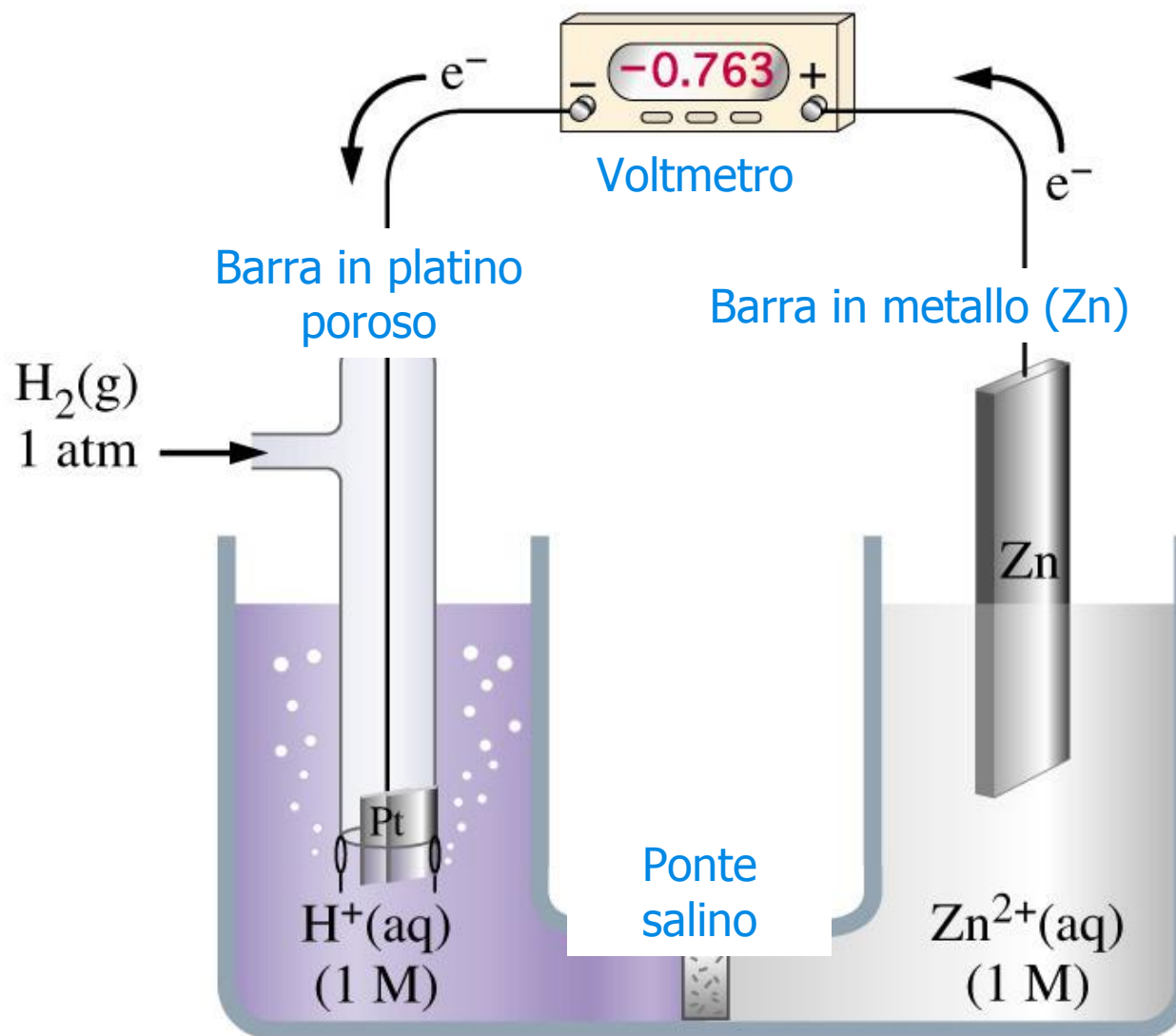
## Potenziali di Nernst

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,  $E^\circ_a$ ) è inferiore a quello dell'ossigeno (catodico,  $E^\circ_c$ ), 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



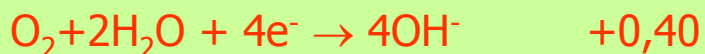
### Riduzione

$E^0$



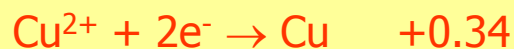
$$E^0_{\text{Metallo}} > E^0_{\text{Ossigeno}}$$

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)

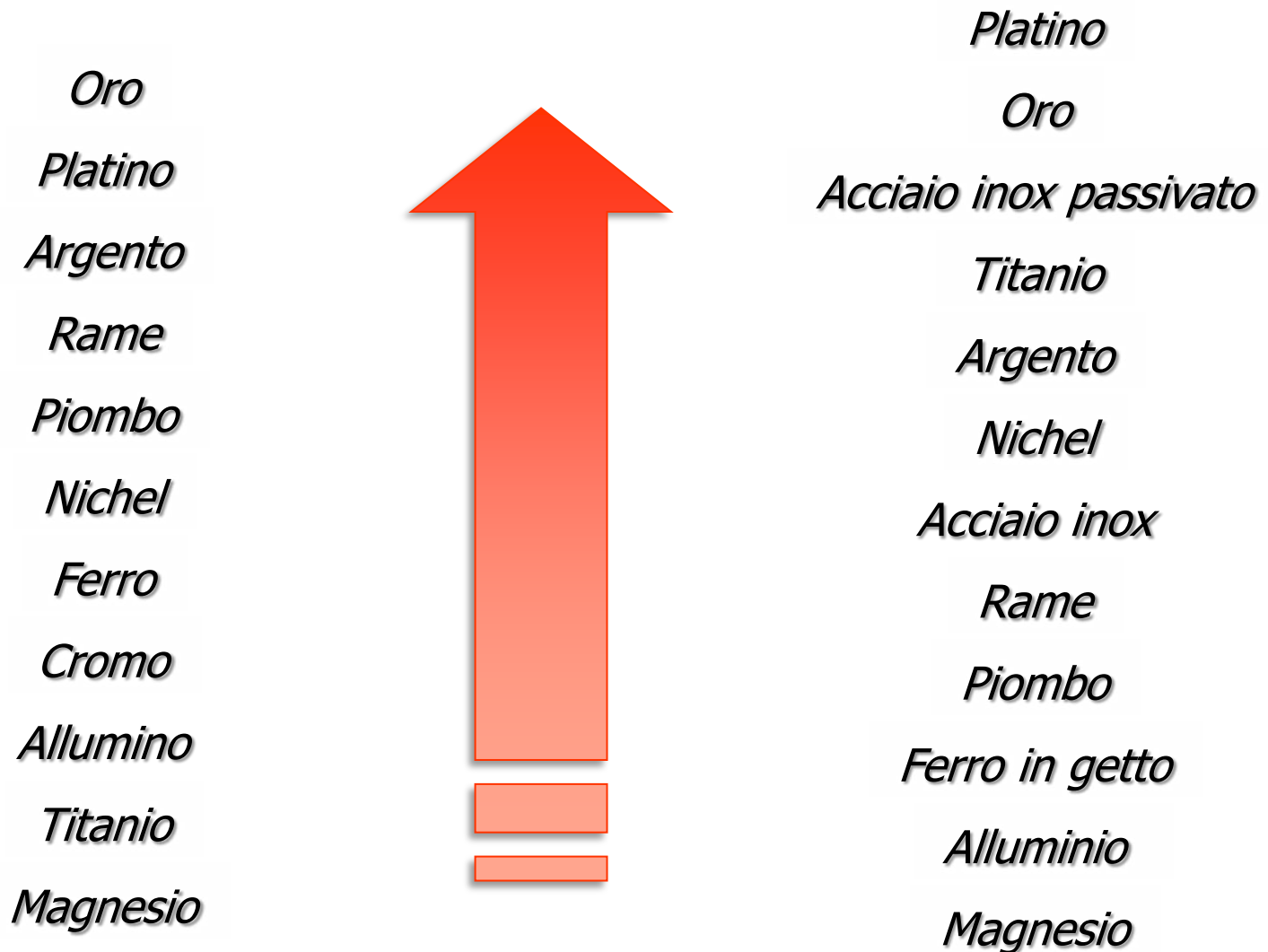
**L'ossido ha tipicamente un'elevata resistività elettrica e costituisce così uno strato protettivo ed isolante**

Si spiega in tale modo il fatto che esistono metalli con  $E^\circ$  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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) che aderisce perfettamente sulla superficie metallica**

Nel caso del Fe l'ossido che si forma ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 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

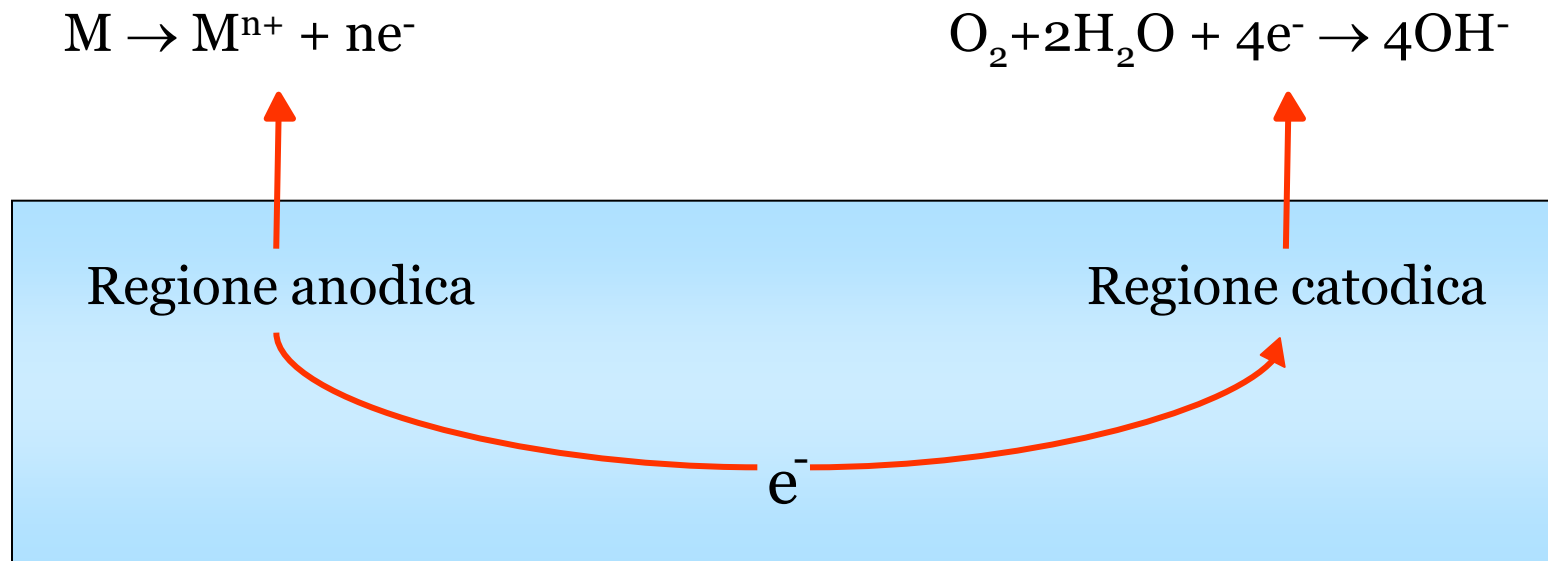
## **Corrosione generalizzata**

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

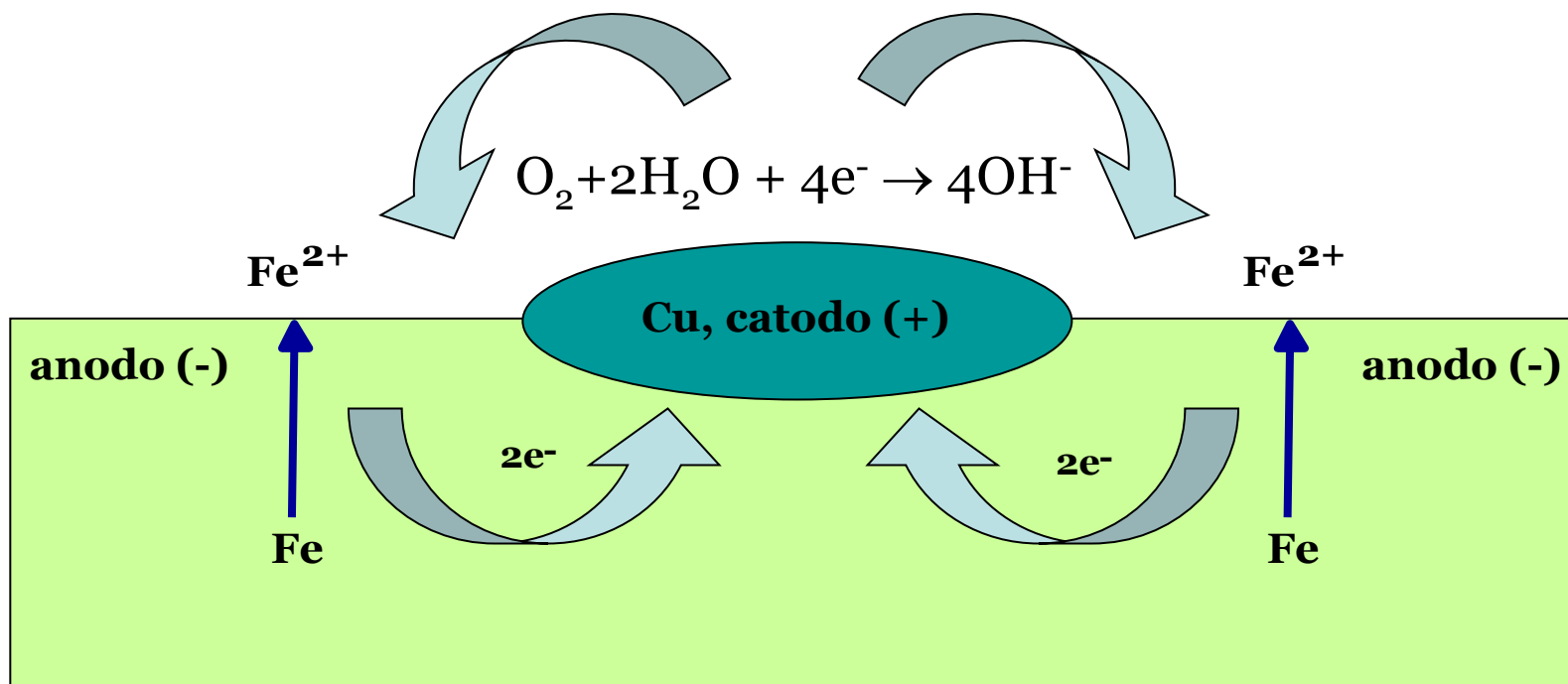
## Corrosione galvanica o bimetallica

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  $\text{Fe}^{++}$  ;
- ❑ 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  $\text{Fe}^{++}$  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

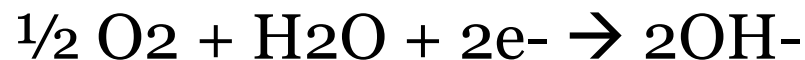
## **Corrosione per aerazione differenziale**

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:



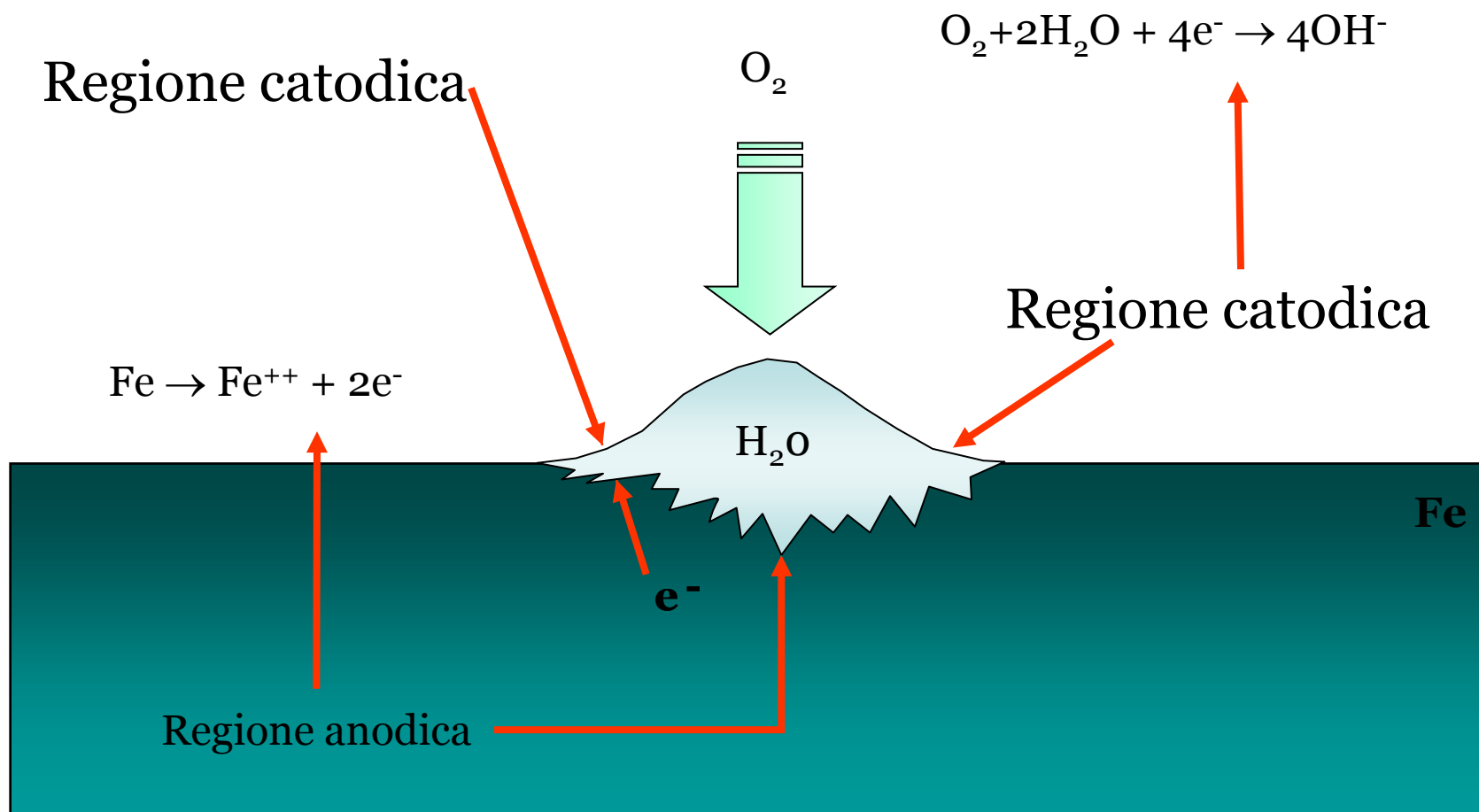
La zona a più elevata concentrazione di ossigeno possiede un potenziale elettrochimico maggiore e si comporta così da catodo; quella in cui la minore concentrazione costituisce l'anodo

## **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  $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}$  ( $E^\circ = -0.44 \text{ V}$ ) rispetto a quello della coppia  $\text{O}_2/\text{OH}^-$  ( $E^\circ = 0.401 \text{ V}$ ):

- nella zona centrale si ha il processo di ossidazione del ferro ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$ ) invece dell'ossidazione dello ione  $\text{OH}^-$  a  $\text{O}_2$
- al catodo si ha la riduzione dell'ossigeno e non quella dello ione  $\text{Fe}^{++}$

## **Corrosione per aerazione differenziale**

Gli ioni  $\text{OH}^-$  migrano verso la zona centrale anodica, dove reagiscono con gli ioni  $\text{Fe}^{++}$  con formazione del composto poco solubile  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e, successivamente, della ruggine ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

## **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

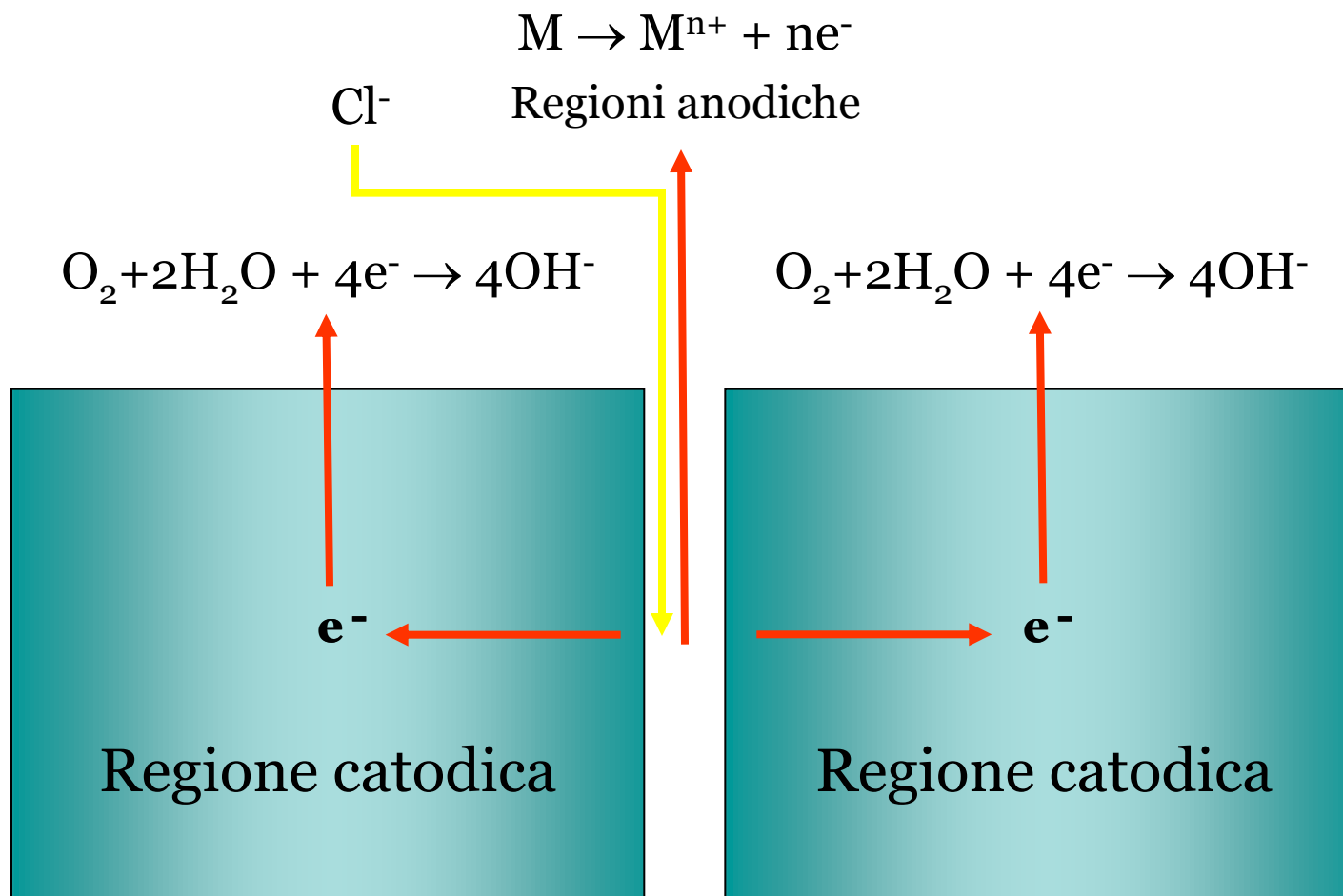
## **Corrosione in fessura o interstiziale**

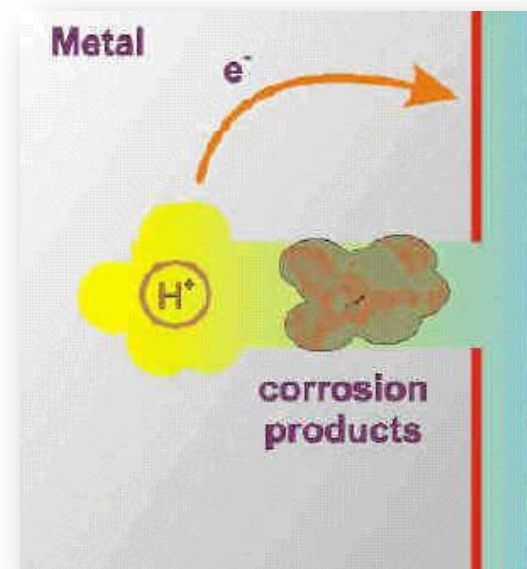
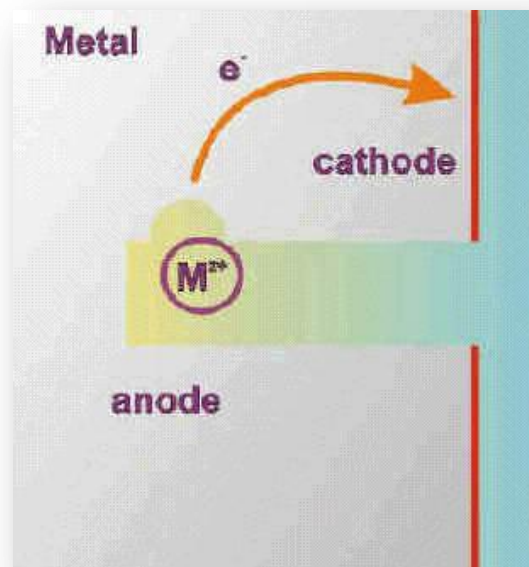
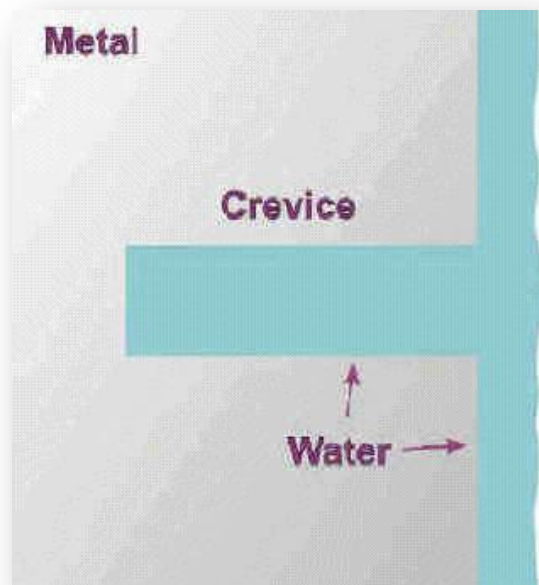
L'elevata concentrazione di ioni metallici creatasi dentro la fessura provoca una migrazione di anioni ( $\text{Cl}^-$ ) con formazione di cloruro metallico

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



## Corrosione in fessura o interstiziale



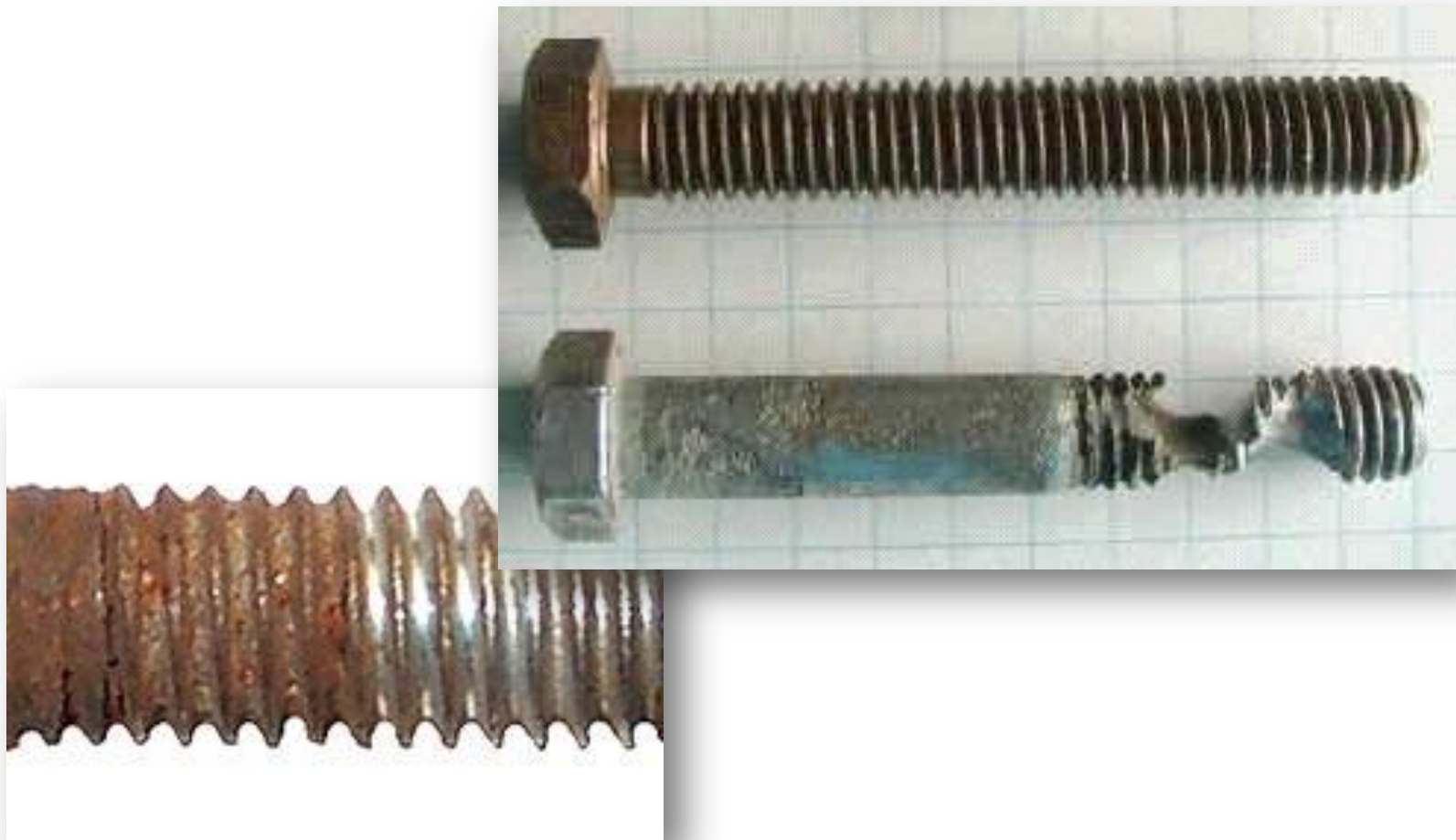


## **Corrosione in fessura o interstiziale**

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

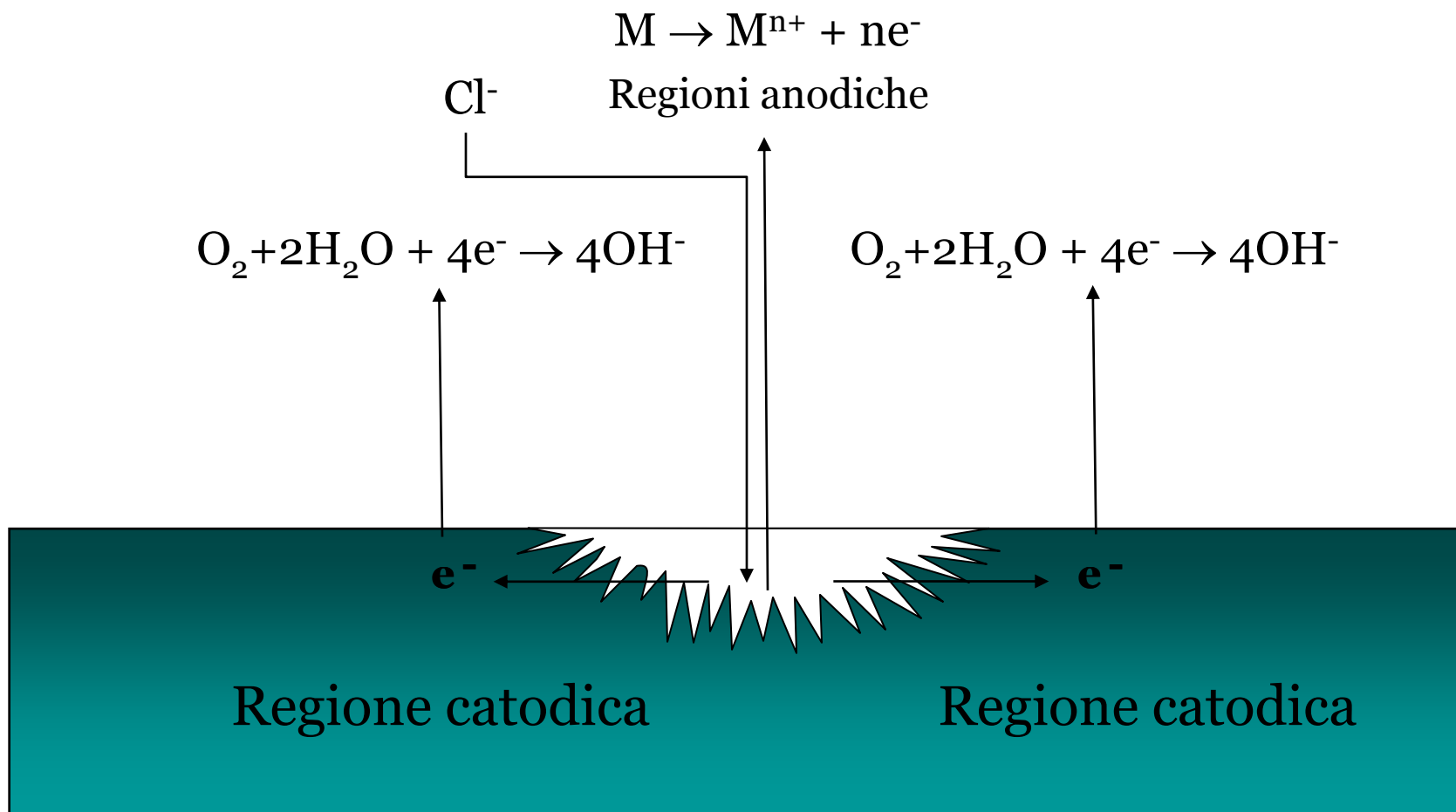
## **Corrosione per vaiolatura**

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  $\text{Cl}^-$  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



**Profonde vaiolature su una tubatura  
di un impianto di ammoniaca  
dopo 10 anni di utilizzo**

## Vaiolature di diversa profondità

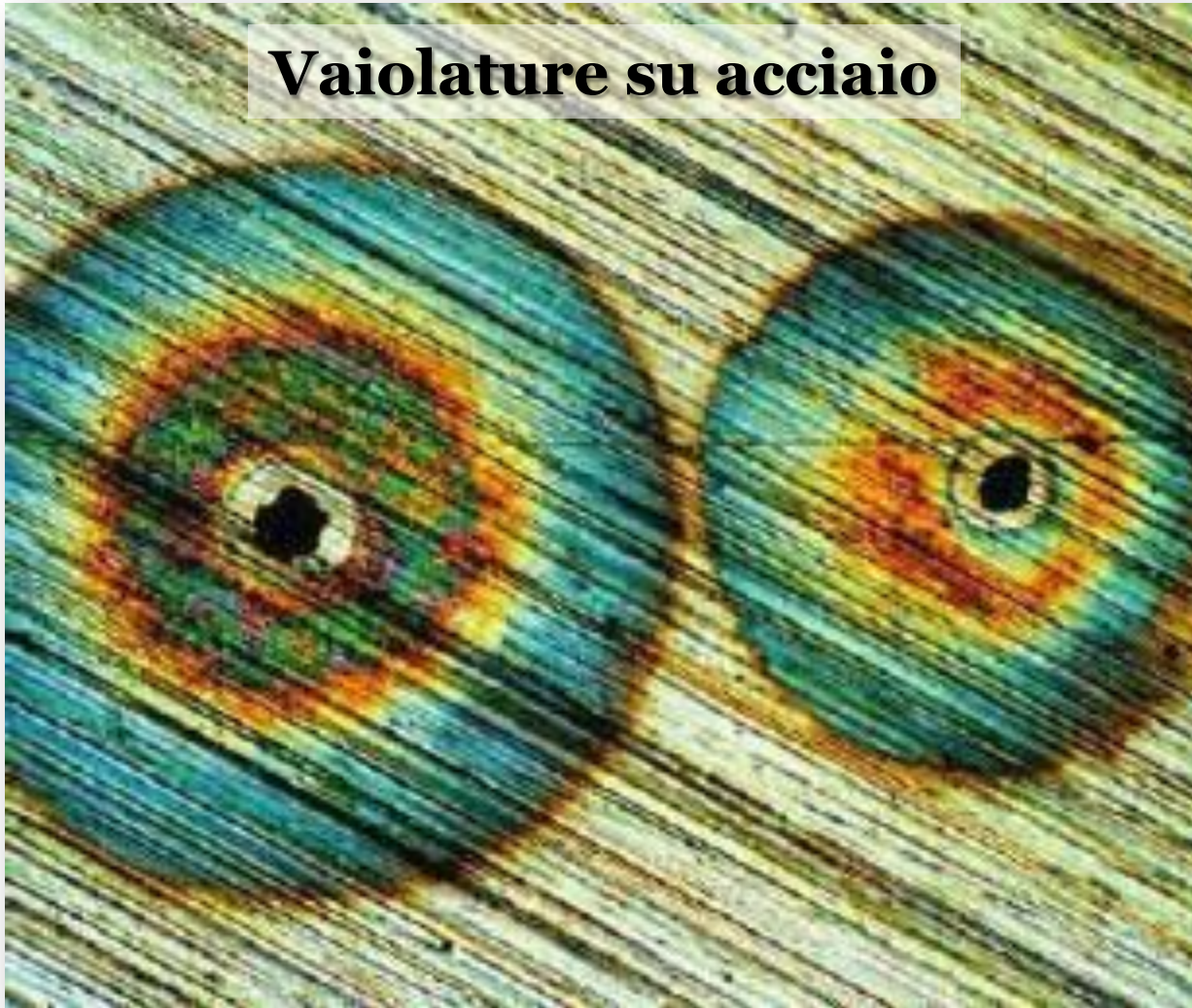


**Corrosione di un campione di alluminio  
esposto per 7 giorni  
ad una soluzione acquosa al 3.5% di NaCl**





## **Vaiolature su acciaio**

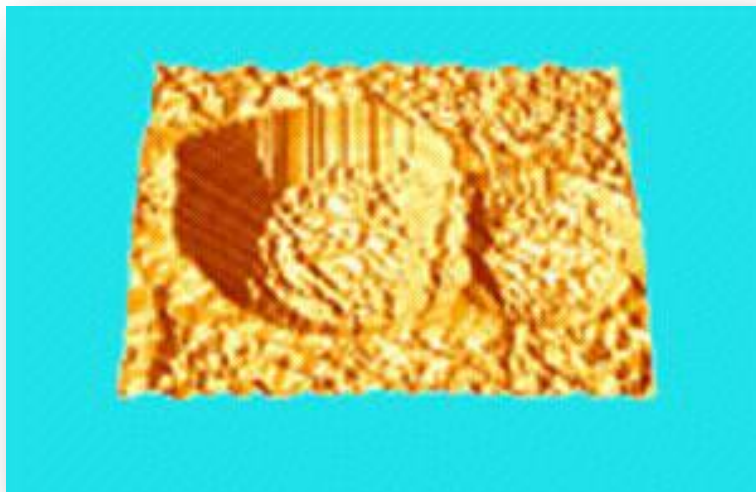


**Corrosione per vaiolatura di saldature  
su acciaio 316 esposto  
ad acqua di fiume tropicale**





## 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

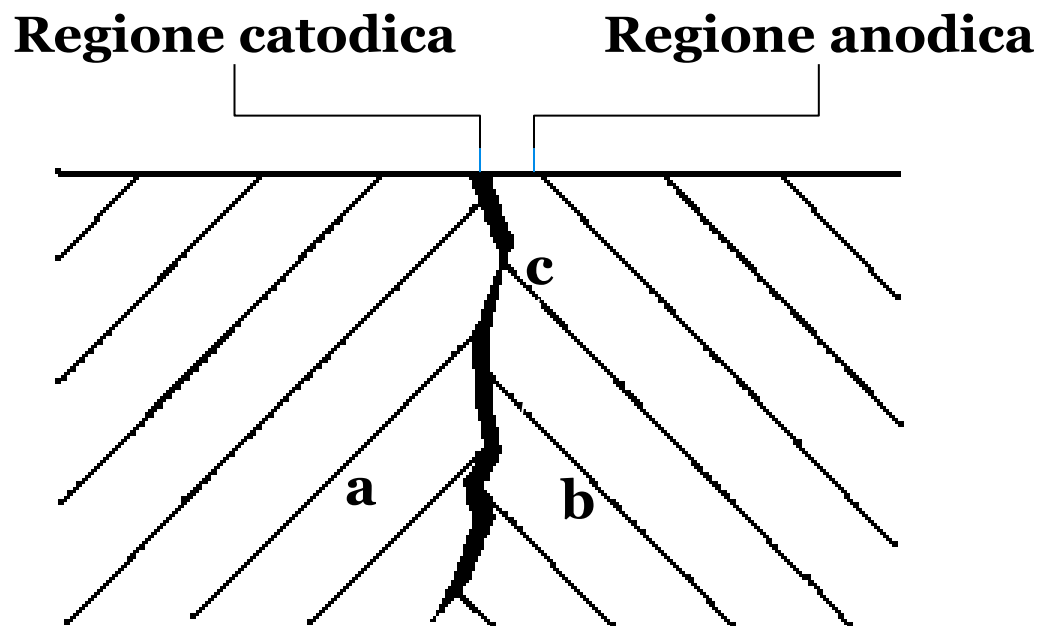
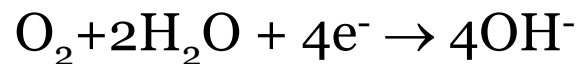
## **Corrosione intergranulare**

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

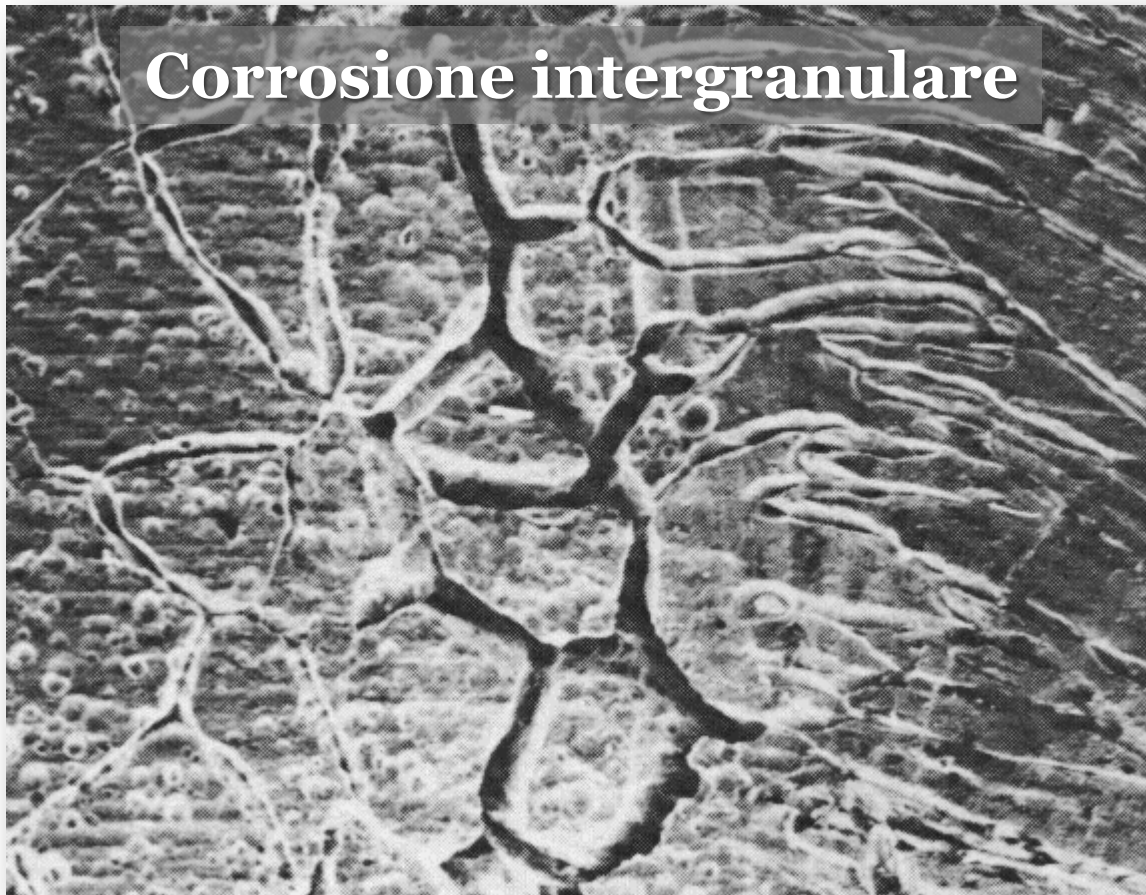
c = inclusione al bordo di grano

## **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



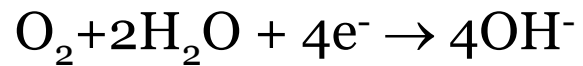
## **Corrosione intragranulare**

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**

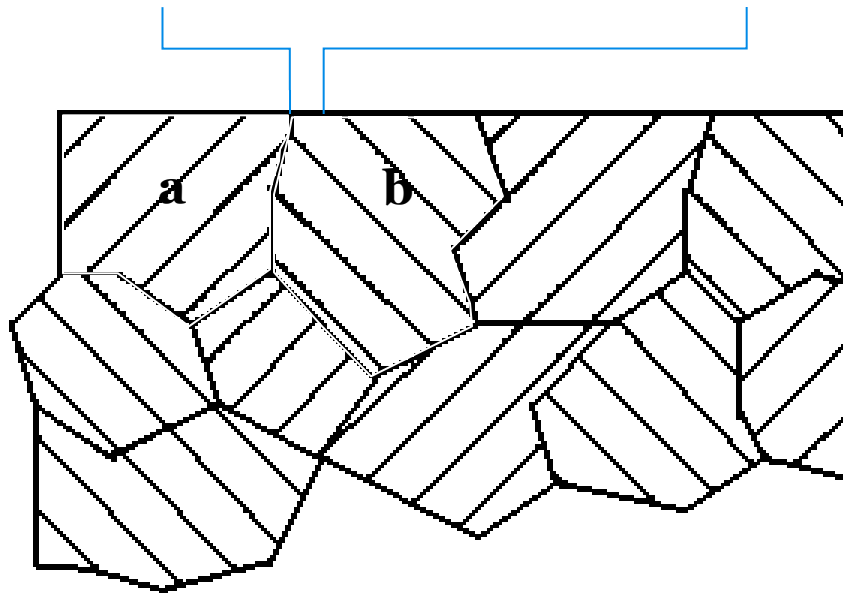
Per tale motivo è sempre opportuno evitare assolutamente l'uso di leghe multifase quando è necessario prevenire i fenomeni corrosivi

## Corrosione intragranulare



**Regione catodica**

**Regione anodica**

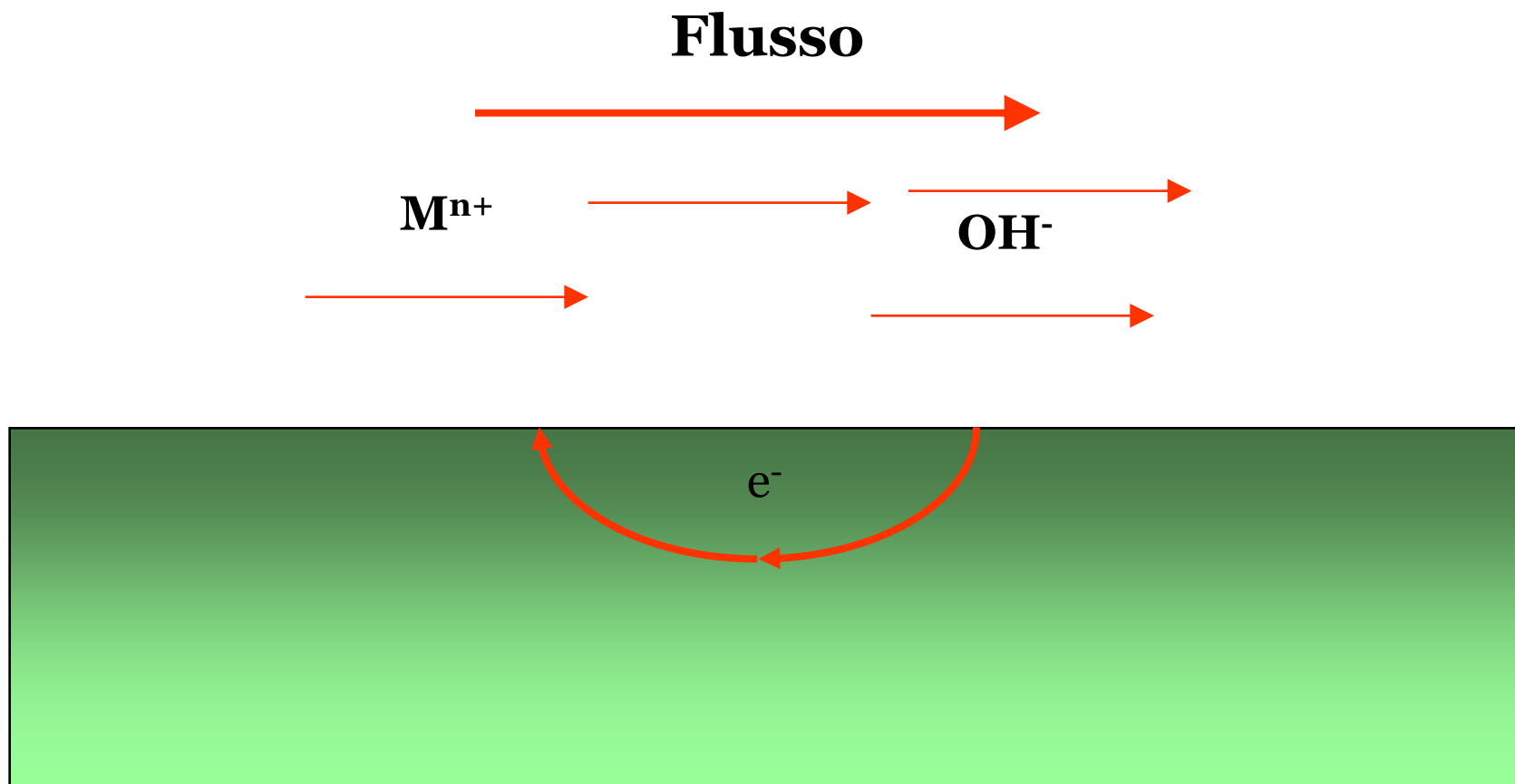


a e b: grani metallici

## **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

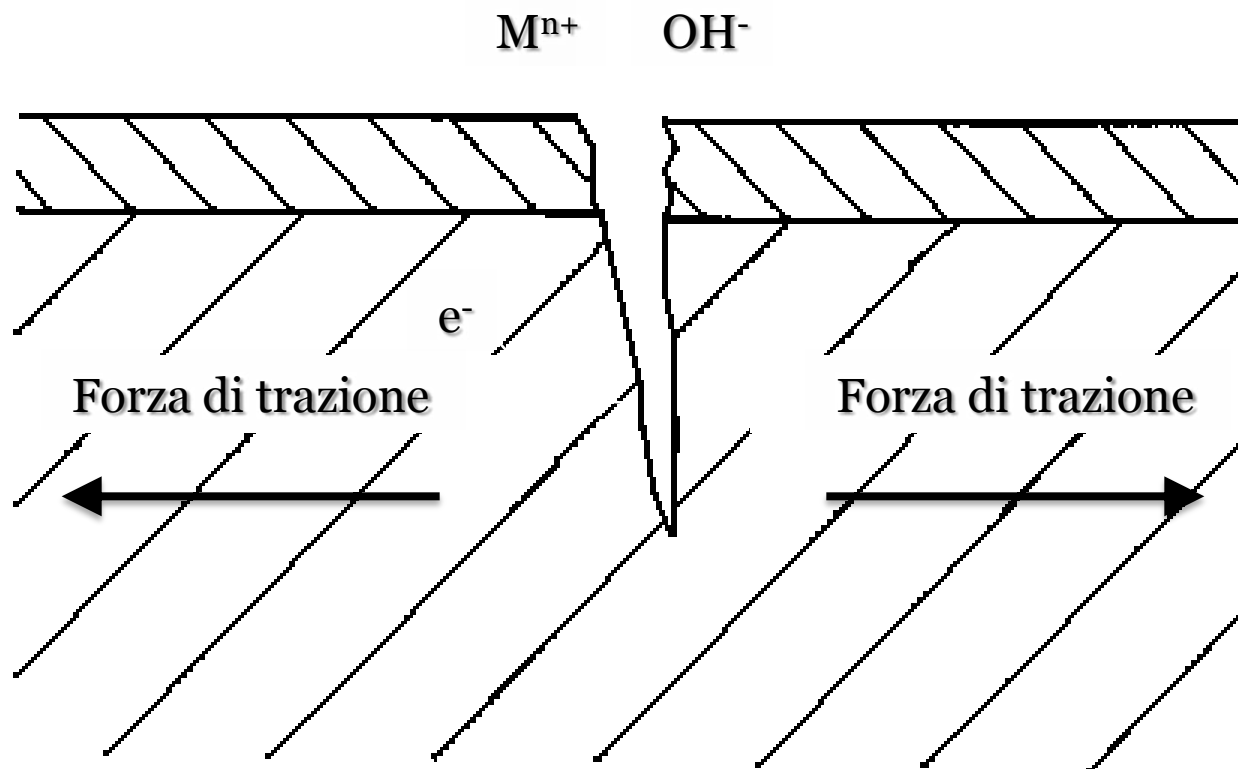
L'azione corrosiva progressiva rende sempre più profonde le nicchie, sino a provocare la rottura del pezzo

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**

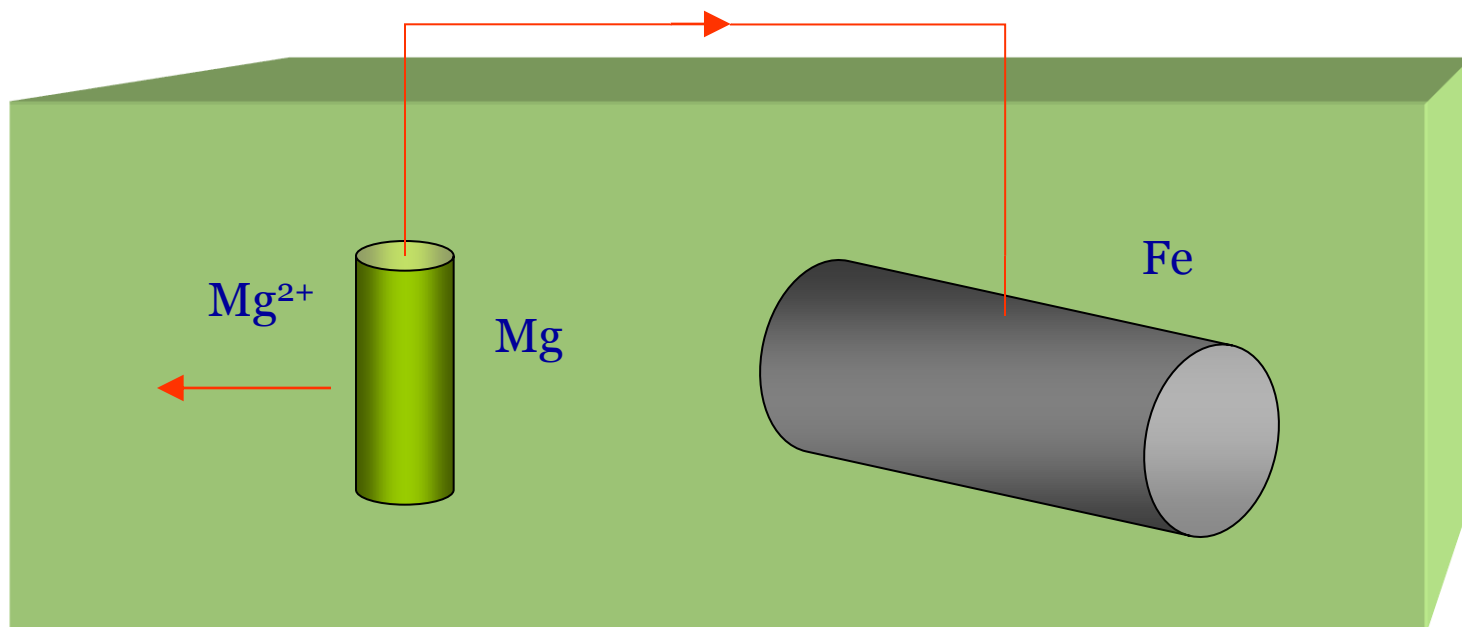
Un altro metodo di protezione consiste nella cosiddetta protezione catodica

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**

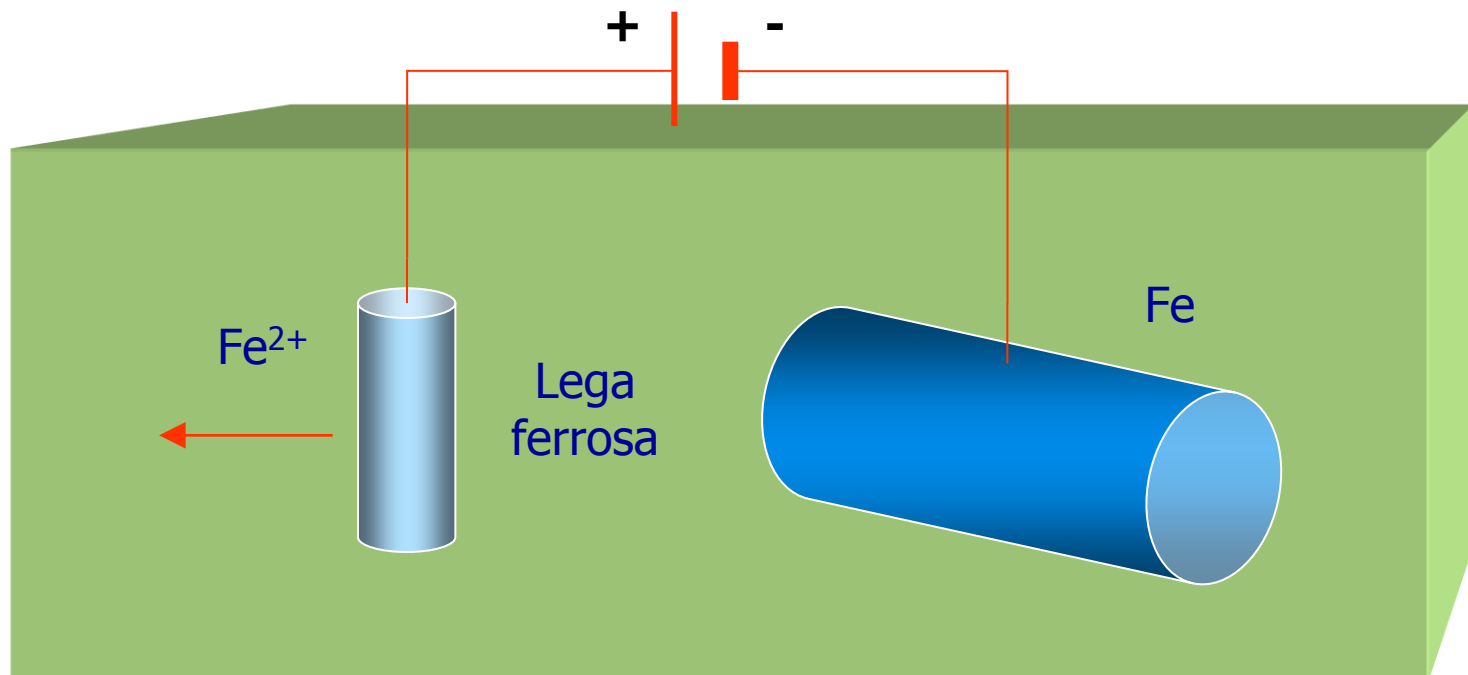
La protezione catodica può essere anche a corrente impressa

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

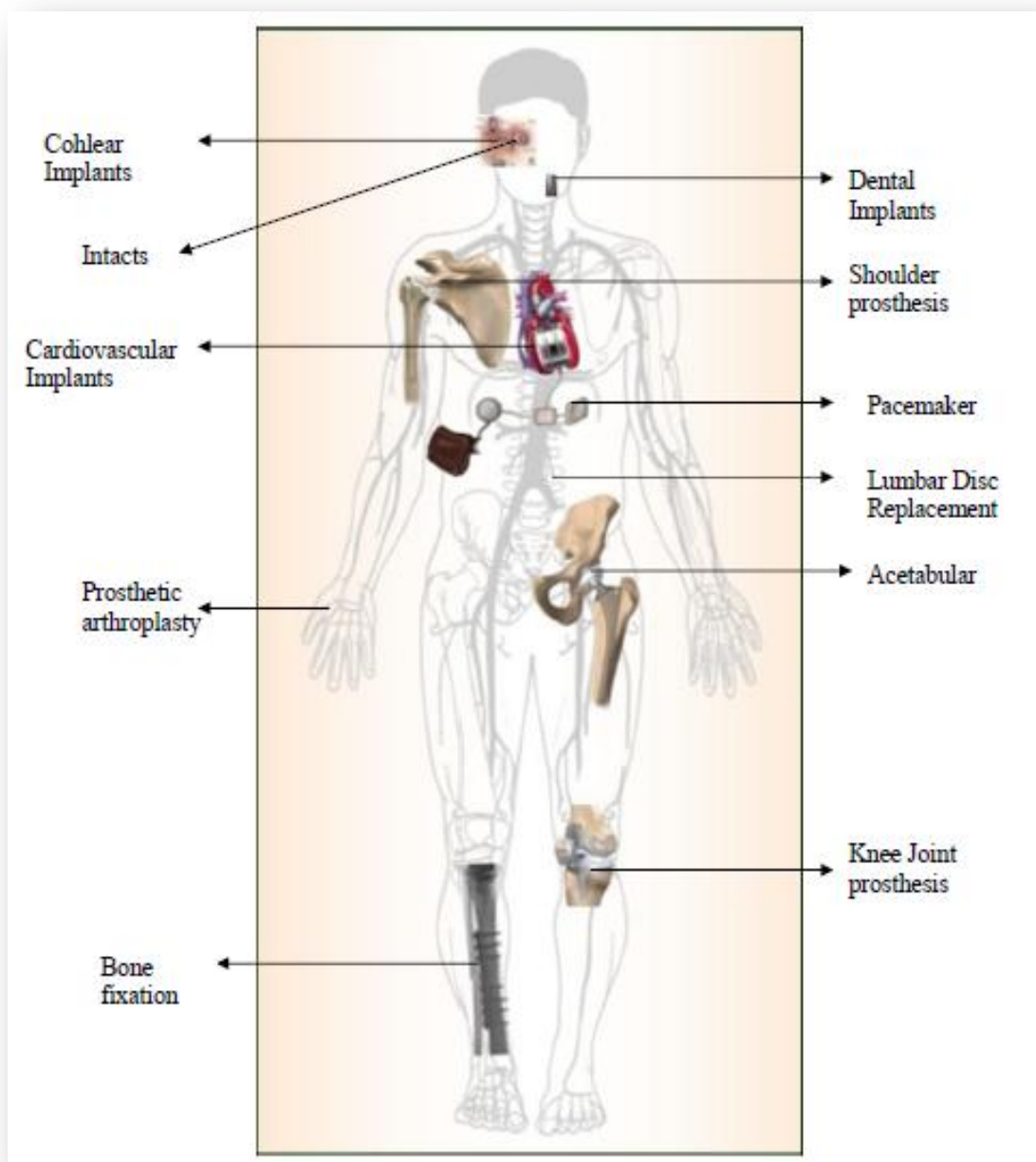
Si crea così una cella elettrolitica, in cui l'oggetto da proteggere rappresenta il catodo e quindi non si ossida

## 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	

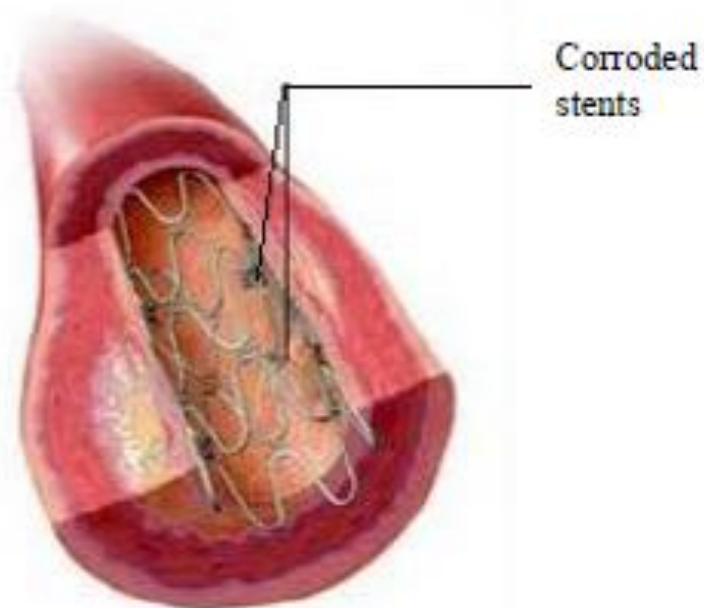
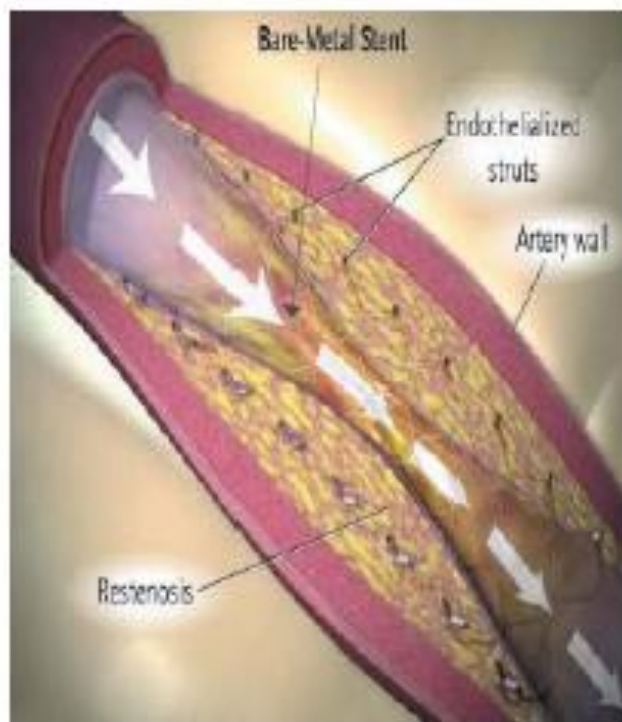
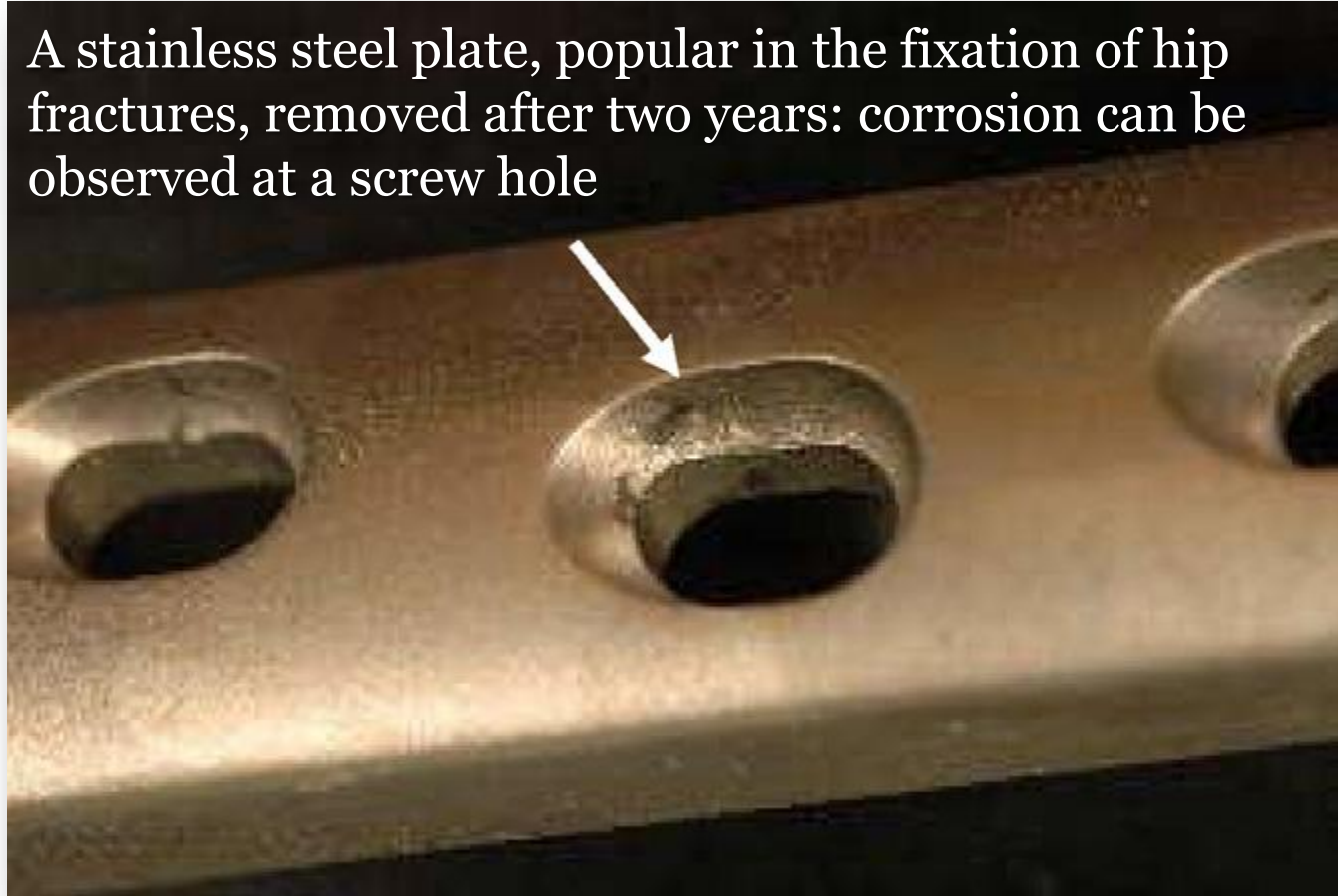
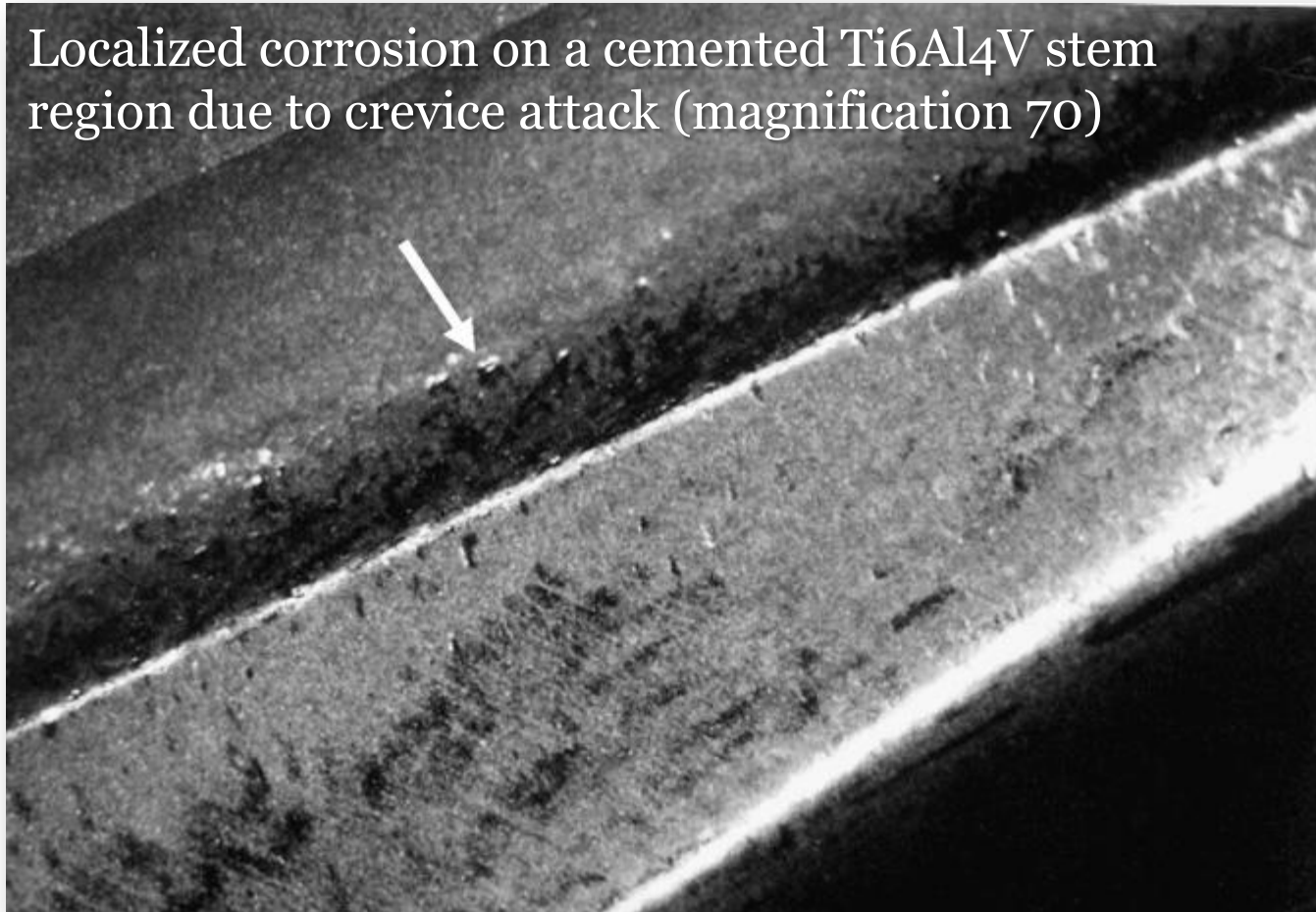


Fig. (6). Corrosion of stent in bare metal.

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

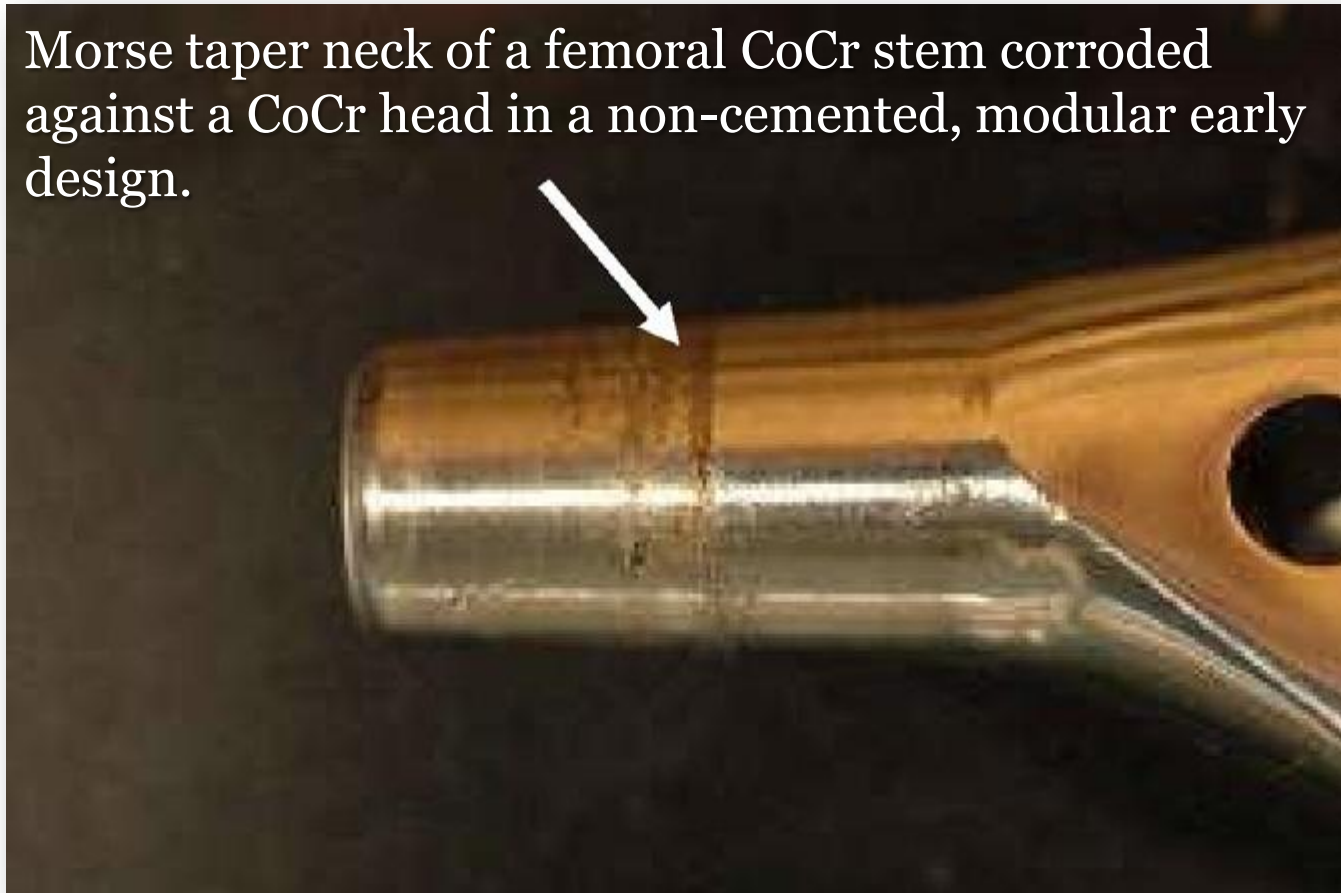


Localized corrosion on a cemented Ti6Al4V stem region due to crevice attack (magnification 70)

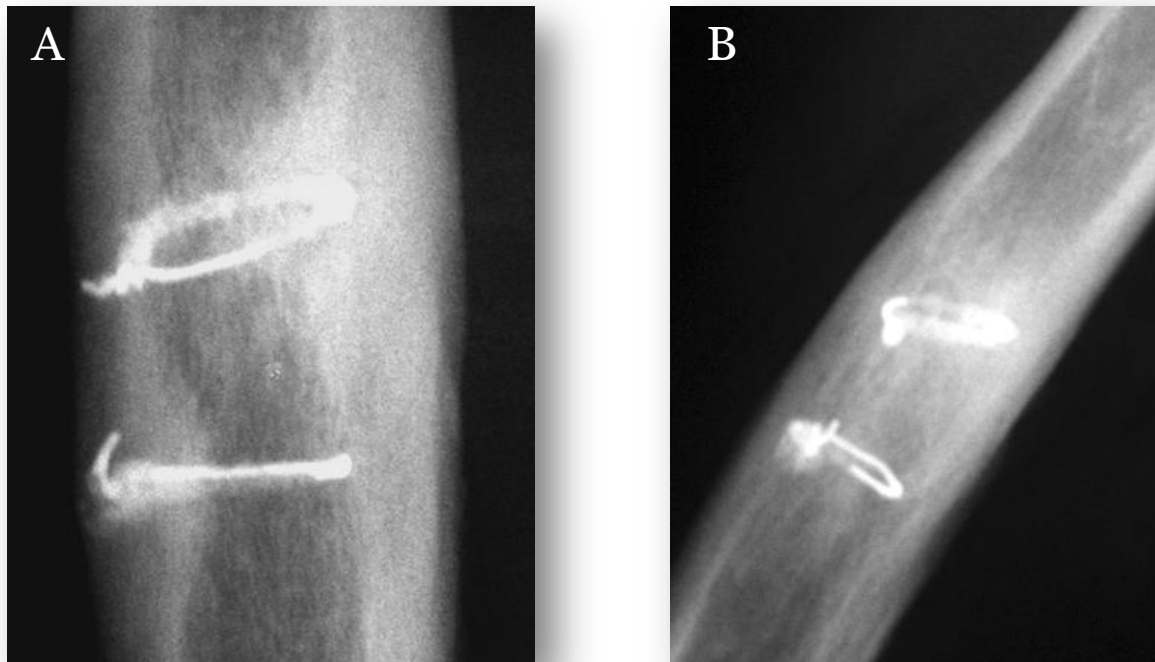




Morse taper neck of a femoral CoCr stem corroded against a CoCr head in a non-cemented, modular early design.







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



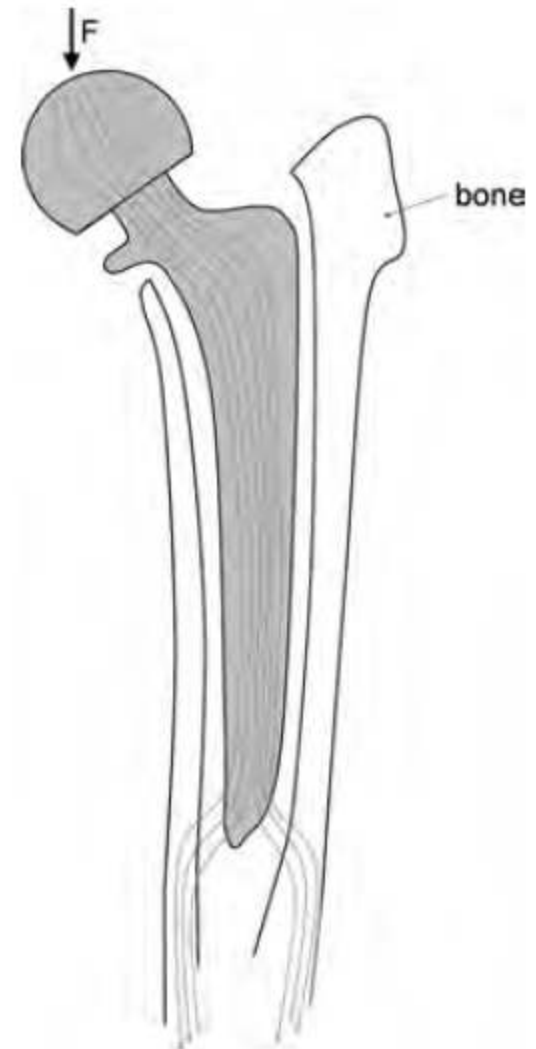
80-year-old woman  
with hip pain after fall:  
radiograph shows  
significant dissolution  
and corrosion of  
surgical nail placed 30  
years earlier to repair a  
fracture



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)	$\sigma_{\text{yield}}$ (MPa)	$\sigma_{\text{ult}}$ (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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350–380	–	400 (flexural)	–
PS-ZrO <sub>2</sub>	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)