

Corrosion Behaviour of Fe/Co Based Amorphous Metallic Alloys in Saline Solutions: New Materials for GMI Based Biosensors

F.F. Marzo^{a*}, A.R. Pierna^a, J. Barranco^a, G. Vara^a, A. Lorenzo^a,
A. Pérez^b, J.A. García^c

^aChemical Engineering and Environment Dept., University of the Basque Country, UPV-EHU,
Plaza de Europa, 20018 San Sebastián, España

^bGraphical Expression and Engineering Projects Dept., Universidad del País Vasco, UPV-
EHU, La Casilla, nº 3, 48012 Bilbao, España

^cPhysical Dept., Universidad de Oviedo, c/ Calvo Sotelo s/n, 33007 Oviedo, España

Abstract

The objective of this investigation has been the study of corrosion resistance of Fe_{2.5}Co_{64.5}Cr₃Si₁₅B₁₅, Fe₃Co₆₇Cr₃Si₁₅B₁₂ and Fe₅Co₇₀Si₁₅B₁₀ amorphous metallic alloys obtained by the melt spinning technique, used as based materials to create a new type of giant magnetoimpedance (GMI) biosensor. The corrosion behaviour has been studied in phosphate buffered saline (PBS) solutions at pH 7.3 and 37.5 °C. The electrochemical characterization of alloys has been made by means of DC techniques, obtaining the corrosion potential, pitting and protection potentials, as well as the perfect and imperfect passive regions of alloys. In this work, the experimental results obtained are discussed in order to study their corrosion behaviour in artificial biological solutions and thus determine their possible use as GMI-biosensor prototype materials.

Keywords: giant magnetoimpedance (GMI), amorphous metallic alloys, pitting corrosion, biosensors.

Introducción

Las aleaciones metálicas amorfas, presentan propiedades magnéticas adecuadas para ser utilizadas en la tecnología de sensores. Se han propuesto distintos tipos de efectos magnéticos capaces de ser utilizados para crear microsensores en biología, medicina o toxicología, como por ejemplo la magnetorresistencia, el efecto Hall o la resonancia ferromagnética [1,2]. Además de estos, el efecto de magnetoimpedancia gigante, GMI, se ha utilizado recientemente como base para

* Corresponding author. E-mail address: iapfemaf@sp.ehu.es

la creación de un nuevo tipo de biosensor en sistemas de reconocimiento molecular y detección selectiva. Estos nuevos prototipos están basados en aleaciones metálicas amorfas de base CoFeMoSiB obtenidas por solidificación ultrarrápida. Desde el descubrimiento por Yoshizawa et al. [3] de la aleación de tipo FINEMET, $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$, como material magnético blando de excelentes propiedades (elevada magnetización de saturación, muy baja coercitividad, elevada permeabilidad), los materiales magnéticos amorfos obtenidos por esta técnica, han sido objeto de numerosas investigaciones en este campo, y en especial las aleaciones metálicas amorfas de base Co.

Algunos de los requerimientos de esta nueva generación de biosensores, son una alta sensibilidad, pequeño tamaño, bajo consumo energético, estabilidad de operación, rápida respuesta y resistencia a la corrosión en medios agresivos. Las aleaciones metálicas amorfas que muestran efectos de magnetoimpedancia gigante, son materiales que pueden ser utilizados como elementos magnéticos sensibles para biosensores, ya que presentan una elevada sensibilidad frente a un campo magnético, como es el caso de la aleación $\text{Co}_{67}\text{Fe}_4\text{Mo}_{1.5}\text{Si}_{16.5}\text{B}_{11}$. El objetivo de esta investigación es comprobar la estabilidad en medios agresivos de las aleaciones metálicas amorfas obtenidas por solidificación ultrarrápida de composición $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ y $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, materiales magnéticos potencialmente utilizables en la fabricación de biosensores de efecto GMI [4,5].

Experimental

Se prepararon tres aleaciones de composición $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ (muestra A1), $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ (muestra A2) y $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (muestra B). A partir de estas aleaciones, y mediante la técnica de solidificación ultrarrápida, se obtuvieron aleaciones metálicas amorfas de aproximadamente 10 mm de ancho y 20-30 μm de espesor. Su carácter amorfo se comprobó mediante difracción de rayos X (XRD).

Con el fin de determinar la resistencia a la corrosión de las aleaciones metálicas amorfas A1, A2 y B, se utilizó como electrolito una disolución salina tamponada de fosfato (PBS, SIGMA; producto en polvo suministrado en sobres). La composición de las disoluciones utilizadas fue la siguiente (por disolución de un sobre de reactivo preparado en 1 L de agua destilada): solución tampón fosfato de 0.01 M; 0.138 M de NaCl; 0.0027 M de KCl. Las disoluciones de PBS se utilizan frecuentemente en estudios de corrosión de biomateriales destinados a ser utilizados como implantes metálicos [6,7]. Se utilizó una temperatura de trabajo de 37 °C a un pH de 7.3. Los ensayos se realizaron en disoluciones no desaireadas.

Los ensayos de corrosión se realizaron en una celda convencional termostatazada de tres electrodos de 1 L de capacidad. Las aleaciones metálicas amorfas obtenidas por solidificación rápida en forma de cintas, se utilizaron como electrodos de trabajo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo Ag/AgCl de doble compartimiento (Ingold). Todos los potenciales están referidos a este electrodo. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino.

Antes de la realización de los ensayos, las muestras se desengrasaron con acetona y se limpiaron repetidamente con agua desionizada (millipore elix 3).

Para establecer y controlar los ensayos electroquímicos se utilizó un potenciostato-galvanostato Multistat 1480 (Solartron), controlado por ordenador mediante el software Corrware (Scribner Association Inc.). Los ensayos de polarización potenciodinámica comenzaron llevando al electrodo de trabajo hasta -250 mV respecto del potencial de corrosión de la aleación, y barriendo posteriormente el potencial en dirección anódica a 0.5 mV s^{-1} . La condición de vuelta en el barrido de potencial se estableció en función de una densidad de corriente de corrosión máxima, establecida en valor de aproximadamente 0.01 A cm^{-2} . De las curvas de polarización potenciodinámica se obtuvieron los parámetros electroquímicos característicos del proceso de corrosión, es decir, valores de potencial de corrosión, E_{corr} , potencial de picadura, E_{pit} , potencial de protección, E_p , densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , densidad de corriente de pasivación, i_{pas} , y resistencia de polarización, R_p .

Resultados y discusión

En las Fig. 1 a 3 se muestran las curvas de polarización anódica cíclica de las aleaciones metálicas amorfas A1, A2 y B obtenidas en soluciones aireadas de fosfato tamponadas, PBS, de pH 7.3, a $37 \text{ }^\circ\text{C}$, y a una velocidad de barrido de 0.5 mV s^{-1} . Se puede observar, que los resultados obtenidos en las Fig. 1 y 2, son representativas de sistemas pasivos, si tenemos en cuenta las densidades de corriente que se obtienen en la región de pasivación próxima a los potenciales de corrosión, obteniéndose valores de densidades de corriente de pasivación del orden de aproximadamente 1 y $3 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ para las muestras A y B respectivamente.

En la muestra A1, y cuando se alcanzan aproximadamente 0.7 V , se observa un hombro asociado probablemente a procesos de transpasivación del cromo, y a partir de 0.9 V , el inicio de la corrosión por picaduras. Posteriormente, y durante el barrido de vuelta, la aleación consigue repasivarse, cortando a la curva de ida en un potencial de 0.79 V . Estos resultados indican que la muestra A1 tiene la propiedad de repasivarse en el medio electrolítico estudiado, mostrando además el mayor rango de potenciales de pasividad estable de las tres muestras analizadas.

La muestra A2 tiene un comportamiento diferente al de la muestra A1, ya que a un potencial de 0.045 V se produce un incremento de la densidad de corriente de pasivación, alcanzándose una nueva zona de pasivación con un valor de $500 \text{ } \mu\text{A}$. Al alcanzar aproximadamente 1 V , se inicia el proceso de corrosión por picaduras. Durante el barrido de vuelta, la aleación no logra repasivarse a ningún potencial.

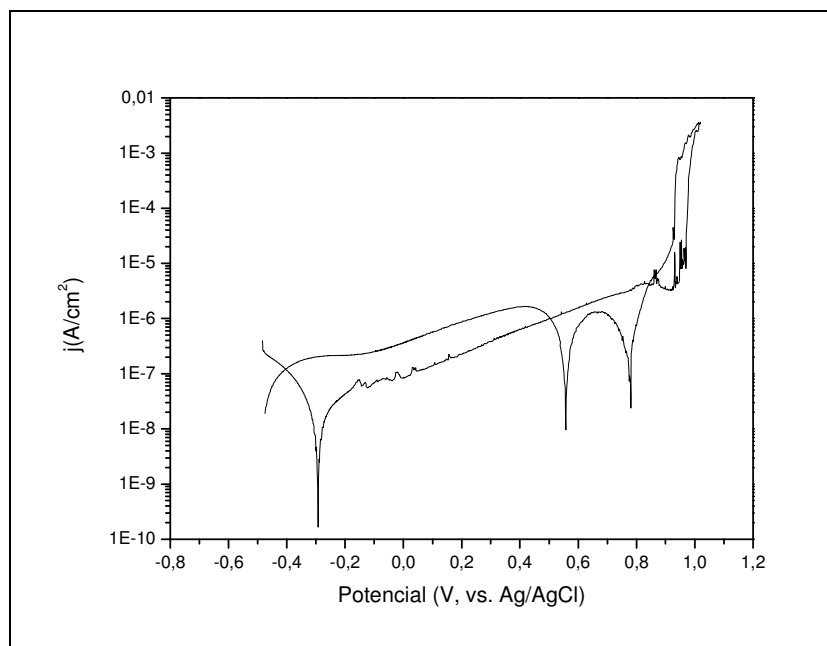


Figura 1. Ensayo de polarización anódica cíclica representativa de la aleación metálica amorfa de composición $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ (A1), en medio PBS (solución fosfato tampón de 0.01 M; 0.138 M de NaCl; 0.0027 M de KCl) de pH 7.3, a una velocidad de barrido de 0.5 mV s^{-1} , en solución aireada a $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

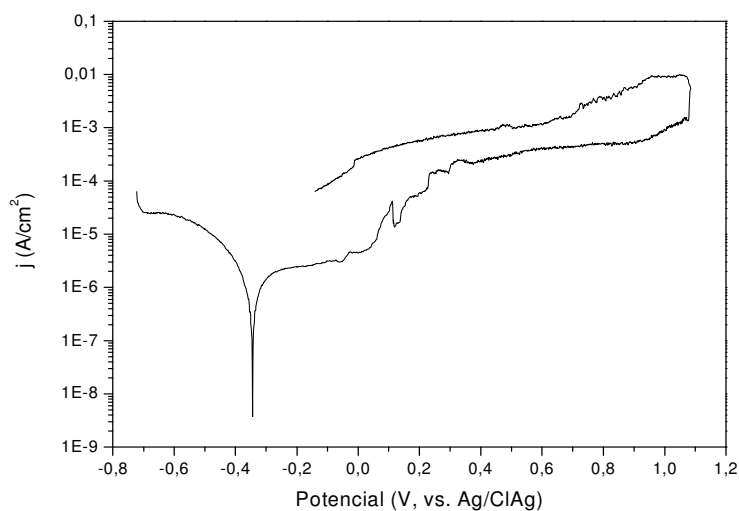


Figura 2. Ensayo de polarización anódica cíclica representativa de la aleación metálica amorfa de composición $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ (A2), en medio PBS (solución fosfato tampón de 0.01 M; 0.138 M de NaCl; 0.0027 M de KCl de pH 7.3), a una velocidad de barrido de 0.5 mV s^{-1} , en solución aireada a $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

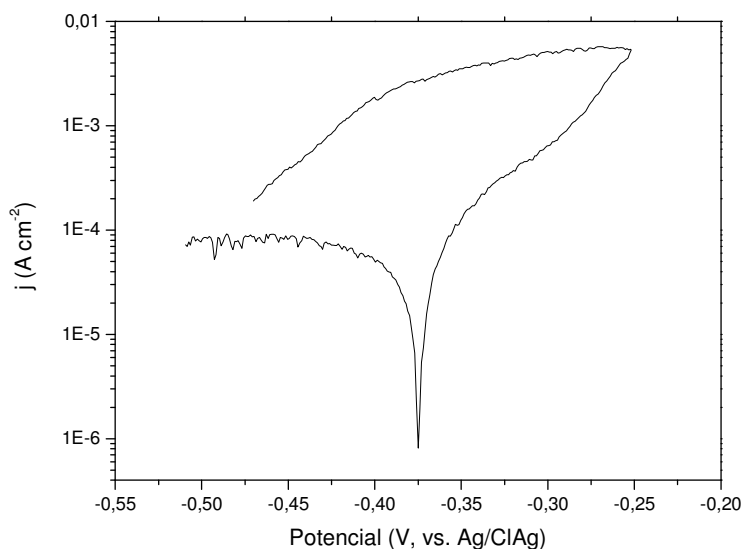


Figura 3. Ensayo de polarización anódica cíclica representativa de la aleación metálica amorfa de composición $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (B), en medio PBS (solución fosfato tampón de 0.01 M; 0.138 M de NaCl; 0.0027 M de KCl de pH 7.3), a una velocidad de barrido de 0.5 mV s^{-1} , en solución aireada a $37 \text{ }^\circ\text{C}$.

Por último, el resultado obtenido en la Fig. 3, indica que la muestra B no presenta ninguna zona de pasivación. En este caso la densidad de corriente se incrementa de forma progresiva hasta alcanzar el potencial de vuelta establecido en el ensayo. Durante el barrido de vuelta, al igual que la muestra B, la aleación no logra repasivarse.

Los parámetros electroquímicos característicos del proceso de corrosión obtenidos de las curvas de polarización se representan en la Tabla 1. El efecto de la presencia del Cr como aleante en las aleaciones de base FeCoSiB estudiadas, hace que los potenciales de corrosión, E_{corr} de las muestras A1 y A2 se desplacen hacia valores más anódicos respecto a la aleación B, como era de esperar, debido a la presencia del Cr. Además, se produce también una considerable disminución de la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} .

De las muestras con Cr en su composición (A1 y A2), el material que presenta un mejor comportamiento en PBS a $37 \text{ }^\circ\text{C}$, es la aleación A1, ya que presenta el mayor valor de R_p , menor i_{corr} y una región de pasividad estable de aproximadamente 1V, con valores de densidad de corriente de pasivación en el rango de unidades de microamperios. Además, el incremento de Co en las muestras de tipo A, para una misma cantidad de Cr, parece tener un efecto perjudicial en el comportamiento frente a la corrosión de la aleación en medio PBS.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos característicos del proceso de corrosión de las aleaciones metálicas amorfas de composición $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ (A1), $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ (A2) y $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (B), obtenidos de los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica en PBS a 37 °C y pH 7.3, a una velocidad de barrido de 0.5 V s⁻¹.

	$R_p \cdot 10^3$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-6}$ (A/cm ²)	E_{corr} (V)	$(E_{\text{pit}}-E_p)$ (V)	(E_p-E_{corr}) (V)	E_{pit}/E_p (V)
A1	201±33	0.13±0.02	-0.27± 0.04	0.08±0.05	1.04±0.0 7	0.88±0.02/ 0.80±0.04
A2	57±25	0.4±0.09	-0.30±0.04	*	*	0.92±0.15/*
B	0.41±0.13	69.30±24	-0.40±0.02	*	*	*/*

Si tenemos en cuenta los datos referenciados en bibliografía para las aleaciones que habitualmente se utilizan en implantes como es el caso de la aleación Ti-6Al-4V, podemos comprobar que trabajando en condiciones muy similares de ensayo, PBS a 37 °C, el valor que se obtiene de i_{corr} en las aleaciones de Ti es del orden de 1.88 $\mu\text{A cm}^{-2}$ [8], valores superiores a los obtenidos para las aleaciones metálicas amorfas de tipo A, lo que confirma sus excelentes propiedades frente a la corrosión en medio PBS.

Conclusiones

Los ensayos de polarización potenciodinámica cíclica, obtenidos en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones metálicas amorfas de composición $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ (A1), $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ (A2) y $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ (B), han demostrado que de las tres muestras, la aleación A1 es la que exhibe las mejores propiedades frente a la corrosión en medio PBS a 37 °C. Su elevada resistencia de polarización, baja densidad de corriente de pasivación, un amplio rango de potenciales de pasividad estable, y poder de repasivación, así lo demuestran. La muestra A2, aunque también presenta valores de densidades de corriente de corrosión muy bajos, sin embargo carece de poder de repasivación en este medio.

Estos resultados, indican que de las tres composiciones estudiadas (A1, A2 y B), la aleación $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$ (A1) es la aleación que presentaría mejores propiedades de estabilidad química en medios biológicos para poder ser utilizada como elemento magnético sensible en biosensores basados en el efecto de magnetoimpedancia gigante, efecto GMI.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Gobierno Vasco la financiación recibida para la realización del presente trabajo (Programa SAIOTEK 2005-2006, BIOSENAN SA-2005/00238).

Comportamiento Frente a la Corrosión de Aleaciones Metálicas Amorphas de Base Fe/Co en Soluciones Salinas. Nuevos Materiales para Biosensores de Efecto GMI

Resumen

En este trabajo se ha estudiado la resistencia a la corrosión de aleaciones metálicas amorfas obtenidas por solidificación ultrarrápida de composición $\text{Fe}_{2.5}\text{Co}_{64.5}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{15}$, $\text{Fe}_3\text{Co}_{67}\text{Cr}_3\text{Si}_{15}\text{B}_{12}$ y $\text{Fe}_5\text{Co}_{70}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$, utilizadas como materiales base para la creación de biosensores basados en el efecto de magnetoimpedancia gigante, efecto GMI. El comportamiento frente a la corrosión se ha estudiado en soluciones salinas tamponadas de fosfato a pH 7.3 y 37.5 °C. La caracterización electroquímica de las aleaciones se ha realizado mediante técnicas de corriente continua, obteniéndose los potenciales de corrosión, picadura y protección, así como las regiones de pasividad perfecta e imperfecta de las aleaciones. En el trabajo se discuten los resultados experimentales obtenidos, con el fin de predecir su comportamiento frente a la corrosión en medios biológicos artificiales, y determinar su posible utilización como materiales prototipo para biosensores de efecto GMI.

Palabras clave: magnetoimpedancia gigante (GMI), aleaciones metálicas amorfas, corrosión por picaduras, biosensores.

Referencias

1. G.V. Kurlyandskaya and V.I. Levit, *Biosen. Bioelect.* 20 (2005) 1611.
2. G.V. Kurlyandskaya, M.L. Sánchez, B. Hernando, V.M. Prida, P. Gorria and M. Tejedor, *Appl. Phys. Lett.* 82 - 18 (2003) 3053.
3. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044.
4. Galina V. Kurlyandskaya, Vanessa Fal Miyar, *Biosensors and Bioelectronics* (2006), doi:10.1016/j.bios.2006.07.011.
5. Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter (2006), 1-22.
6. M. Aziz-Kerrzo, K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrel, C.B. Breslin, *Biomaterials* 22 (2001) 1531-1539.
7. Y. Okazaki, E. Gotoh, *Biomaterials* 26 (2005) 11-21.
8. R.W.-W. Hsu, C.-C. Yang, C.-A. Huang, Y.-S. Chen, *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 269-278.