

# EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE PIEZAS DE ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31 RECUBIERTAS CON $\text{TiO}_2$ Y $\text{MgO}$ POR LA TÉCNICA DE PEO PARA POSIBLE IMPLANTE BIODEGRADABLE

Díaz Novoa Ingrid Natalia (1), Hernández Rodríguez Eric Noé (2),

1 [Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Universidad Santo Tomás, Bogotá] | [ingridiaz@usantotomas.edu.co]

2 [Departamento de Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato] | [noe.hernandez@ugto.mx]

## Resumen

En el presente documento, se presenta el PEO (electro oxidación por plasma) como técnica para la elaboración de recubrimientos en piezas de aleación de magnesio AZ31, para la evaluación a la corrosión en medios fisiológicos simulados en la solución salina de Hank. Los recubrimientos realizados, son de Oxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Estos, se caracterizan por ser biodegradables y biocompatibles con el cuerpo humano, actuando en primera instancia como una barrera protectora contra la corrosión. Lo anterior permitirá el desarrollo de piezas para implantes que tengan la duración necesaria para la reconstrucción del hueso y posteriormente continuar con su degradación y eliminación en el cuerpo humano, evitando así una segunda cirugía para la extracción de los mismo.

## Abstract

This document, presents the PEO (electro plasma oxidation) as a technique for the preparation of coatings onto magnesium alloy AZ31 pieces, for evaluating corrosion in simulated physiological media through the Hank's saline solution. Coatings were made of magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ), these oxides, are characterized by being biodegradable and biocompatible with human body, acting in first stay as protective barriers against corrosion. This property allows the development of pieces for implants with the required lifetime for bone reconstruction and then continue with their degradation and elimination in the human body, thus avoiding a second surgery for the removal of the implant.

## Palabras Clave

Corrosión, electro oxidación por plasma, solución salina de Hank, implante, degradación.

## INTRODUCCIÓN

La industria de los biomateriales ha presenciado un cambio significativo en los últimos años, los avances tecnológicos que se han presentado en la industria han impulsado la investigación de diversos materiales biodegradables y reabsorbibles para la sustitución y regeneración de tejidos. En consecuencia, los materiales seleccionados para dichas aplicaciones, deben ser materiales caracterizados por su biocompatibilidad y biodegradación, de tal manera que una vez el implante haya cumplido su función dentro del cuerpo, la reabsorción del mismo sea completa evitando posteriores cirugías para la extracción del mismo. [1]

Los primeros materiales desarrollados para la fabricación de implantes biodegradables han sido en su gran mayoría polímeros, sin embargo, pese a su gran utilidad en la biomédica, los materiales de tipo poliméricos restringen su uso en aplicaciones en donde las cargas superan los esfuerzos máximos del material. Las principales características que se buscan en los materiales para implantación, son el bajo módulo de elasticidad, buena biocompatibilidad y alta resistencia al desgaste y a la corrosión, con el fin de ayudar a la regeneración de los tejidos. [2] Debido a las exigencias en las propiedades mecánicas de los materiales, los metales y sus aleaciones están siendo ampliamente utilizados como materiales biomédicos

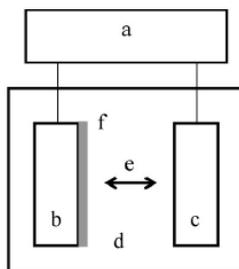
Los biomateriales metálicos por su tenacidad y resistencia mecánica son los materiales que mayor desarrollo han tenido, el acero inoxidable, aleaciones de cobalto, cromo y titanio están siendo ampliamente utilizados gracias a sus propiedades mecánicas.[2] Sin embargo, la limitación de estos materiales se debe a la posible liberación de iones o partículas metálicas que pueden ser tóxicas a través de los procesos de corrosión y desgaste de los biomateriales, [3] estas partículas conducen a cascadas inflamatorias, la liberación de partículas de metal activan mecanismos pre inflamatorios como la prostaglandinas o ciclooxigenasa [4,5] Las prostaglandinas realizan funciones relacionadas con la homeostasis de diversos órganos como con el dolor, la inflamación y el desarrollo de neoplasias.[6] generando metalosis, que es la corrosión debido a la erosión de los componentes metálicos produciendo partículas que inducen a reacciones de hipersensibilidad.[7]

Recientemente el magnesio y sus aleaciones han generado gran atención como un nuevo tipo de biomaterial degradable. Las ventajas del magnesio al igual que sus aleaciones se deben a sus buenas propiedades mecánicas y su biocompatibilidad, son metales livianos con densidades que varían de 1,74 a 2,0 g/cm<sup>3</sup>, en comparación con las densidades de las aleaciones de titanio que se usan actualmente en biomédica, las cuales varían entre 4,4 y 4,5 g/cm<sup>3</sup> La implementación de biomateriales como placas óseas se utilizan para sustituir el tejido humano, esto quiere decir que las propiedades del biomaterial utilizado deben coincidir con las propiedades mecánicas del tejido.[8]

A pesar de ello, la principal limitación para el uso del magnesio y sus aleaciones como biomaterial es su rápida corrosión en un fluido fisiológico, esto genera que la biodegradación del material se acelere y como consecuencia las propiedades mecánicas del mismo se degraden antes que el tejido se regenere por completo.[9] Por esta razón es necesario retardar el proceso manteniendo la integridad de las propiedades mecánicas del material hasta que su función como implante se cumpla y el tejido haya sanado completamente. La solución más viable para la preservación de las propiedades, es la aplicación de un recubrimiento en la superficie del magnesio o sus aleaciones, evitando el contacto directo entre el fluido y el material.[10]

La anodización proporciona una importante gama de tecnologías de recubrimiento, la producción electrolítica de película de óxido en la superficie del metal, genera una mayor resistencia eléctrica al desgaste y a la corrosión. La oxidación electrolítica de plasma(PEO, por sus siglas en inglés) usando condiciones de alta tensión, es una técnica que se ha desarrollado recientemente [11], La formación de recubrimientos de PEO en superficies metálicas consiste en la generación de un óxido cerámico, producido por polarización anódica a alto voltaje en un electrolito no agresivo, en el que se desarrolla la película de óxido con el inicio de chispas eléctricas entre un sustrato (material de interés y que se desea recubrir) y un electrodo de conteo.

Los recubrimientos de oxidación electrolítica por plasma, generalmente se producen mediante una forma de onda de corriente alterna que contiene componentes anódicos y catódicos. Durante el componente anódico, la reacción principal en la superficie de la pieza de trabajo será la formación de óxido. Son generalmente compactos, gruesos, duros y, eléctricamente y térmicamente aislantes.[11] Durante los procesos de PEO, las reacciones electroquímicas, las cuales implican la transferencia de carga de la interfaz electrodo/electrolito, se combinan con la fuerte ionización y los efectos de transferencia de carga a través de una película de plasma de gas húmedo entre la superficie del electrodo y el electrolito [12].



**IMAGEN 1: Montaje para llevar a cabo la técnica de Plasma electrolítico por plasma. a. Fuente de voltaje AC; b. Sustrato; c. Electrodo de conteo (counter); d. Solución electrolítica acuosa; e. Transporte iónico. [11]**

A través de esta técnica se garantiza una capa de óxido cerámico sin dañar el sustrato, retrasando el efecto de la corrosión en el material, de esta manera el magnesio y sus aleaciones pueden ser usados como materiales para implantes. Para la evaluación de la corrosión del material se realizan pruebas electroquímicas en un fluido fisiológico simulado.

## MATERIALES Y MÉTODOS

El material usado como sustrato para llevar a cabo el proceso de PEO fue la aleación de magnesio AZ31, el cual fue previamente cortado en piezas de 1 in de largo por 0.5 in de ancho y preparado superficialmente mediante un proceso de lijado con la ayuda de lijas de 220 a 1200 granos por in<sup>2</sup>, esto con el fin de disminuir la rugosidad del material. Para la limpieza del material se llevó a cabo un proceso de limpieza ultrasónica, para dicho proceso se utilizó acetona y un Limpiador ultrasónico Baku Bk-3550 como medio para efectuar el proceso. Cada muestra fue introducida en acetona por un lapso de 5 minutos a una potencia de 50 W, como se muestra en la IMAGEN 3. Posteriormente se realizó el secado de piezas mediante una pistola de aire caliente, para acelerar el proceso de evaporación de residuos de solvente sobre la muestra.

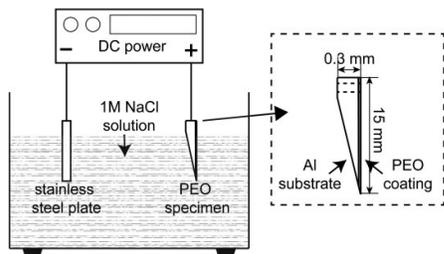
La técnica de acabado superficial utilizada (PEO) requiere que el área de concentración de la corriente sea lo suficientemente pequeña para garantizar el éxito del proceso. Por lo tanto, se encapsularon las muestras en resina poliéster. Para llevar a cabo este proceso, fue necesario el uso de una prensa manual, un molde fabricado previamente en teflón, resina poliéster y catalizador. Para el encapsulado de las muestras se utilizó 10 g de resina y 4 gotas de catalizador para cada una de las piezas de aleación de magnesio. El encapsulado de las muestras se muestra en la IMAGEN 2.



**IMAGEN 3: Limpieza ultrasónica de las muestras de aleación de magnesio AZ31.**

**IMAGEN 2: Muestras encapsuladas en resina poliéster.**

Para llevar a cabo la técnica de PEO se requiere de una fuente de poder Keithley 2450, un electrodo de conteo de platino; llamado counter, el sustrato al cual se le requiere realizar el recubrimiento, y la solución. El montaje para realizar la prueba se puede observar en la IMAGEN 4. La técnica de PEO se llevó a cabo con una corriente de 75 mA, el voltaje necesario para mantener la corriente varía entre 70 y 210 V, dependiendo de la solución en la cual se genere la técnica.



**IMAGEN 4: Montaje necesario para la técnica de PEO.**

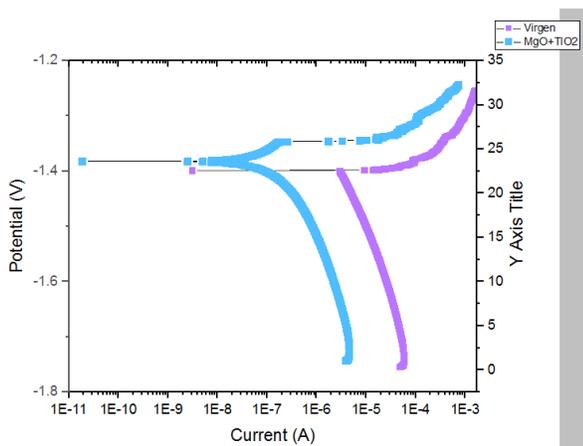
**IMAGEN 5: Posición del electrodo y sustrato en la técnica de PEO**

Para realizar las pruebas de corrosión se generaron dos tipos de recubrimientos en los sustratos, el primero con hidróxido de potasio (KOH) y el segundo una mezcla de hidróxido de potasio y polvos de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). De acuerdo con reportes previos, en el primer caso se forma un recubrimiento de MgO y en el segundo de MgO +  $\text{TiO}_2$ . Para el primer recubrimiento, se utilizó un vaso de precipitado para hacer la solución, esta contenía: 60 ml de agua des ionizada y 0,08 g de KOH, para el segundo recubrimiento se utilizó la misma cantidad de agua, 0,04 g de KOH y 0.08 g de  $\text{TiO}_2$ . Dentro de la solución se puso el sustrato y el counter uno frente a otro para llevar a cabo la técnica: IMAGEN 5. El proceso duro 15 minutos, al finalizar el tiempo se apaga el equipo se retira el sustrato y se observa su acabado superficial.

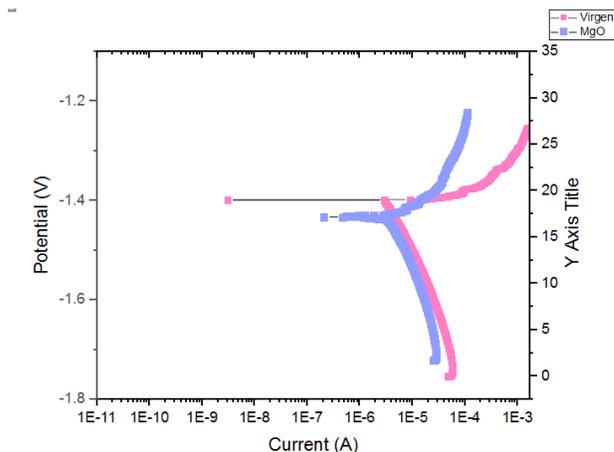
Una vez que se realizaron los recubrimientos, se procede con la evaluación de corrosión de cada una de las muestras. Para esto se realizaron pruebas mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en ingles) y curvas de Tafel. Para realizar estas pruebas se utilizó un potenciostato Princeton Applied Research, y VersaStudio como software para la obtención de los datos, una celda electroquímica con dos electrodos, uno de referencia y el segundo de conteo y como medio corrosivo solución de Hank, para simular el fluido fisiológico. Para llevar a cabo las pruebas es necesario tener en la celda 50 ml de solución de Hank. Se configuró un periodo de 1 hora para estabilizar la muestra a la cual se le realizó la evaluación de la corrosión, esta prueba es nombrada como opencircuit, luego se procede a realizar la prueba de EIS y para finalizar la prueba Tafel.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestran las gráficas obtenidas mediante el software VersaStudio y posteriormente comparadas con el software Origin para analizar y determinar la diferencia entre la corriente de corrosión de cada uno de los sustratos. Las comparaciones se realizaron entre la muestra virgen, la muestra con recubrimiento de óxido de magnesio MgO y la muestra con recubrimiento de MgO +  $\text{TiO}_2$ .



**IMAGEN 6: Comparación entre muestra virgen y muestra recubierta con MgO + TiO<sub>2</sub>**



**IMAGEN 7: Comparación entre muestra virgen y muestra recubierta con MgO.**

En la imagen 6 se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión que presenta la muestra, a medida que la corriente va incrementando, se va incrementando la corrosión, además se puede observar que la corriente de corrosión de la muestra virgen es mucho mayor que la corriente de corrosión de la muestra recubierta con MgO+ TiO<sub>2</sub>.

A continuación se muestran los resultados de las pruebas para la evaluación de corrosión en cada una de las muestras, observar IMAGEN 8, 9 Y 10

**IMAGEN 8: Muestra virgen corroída.**

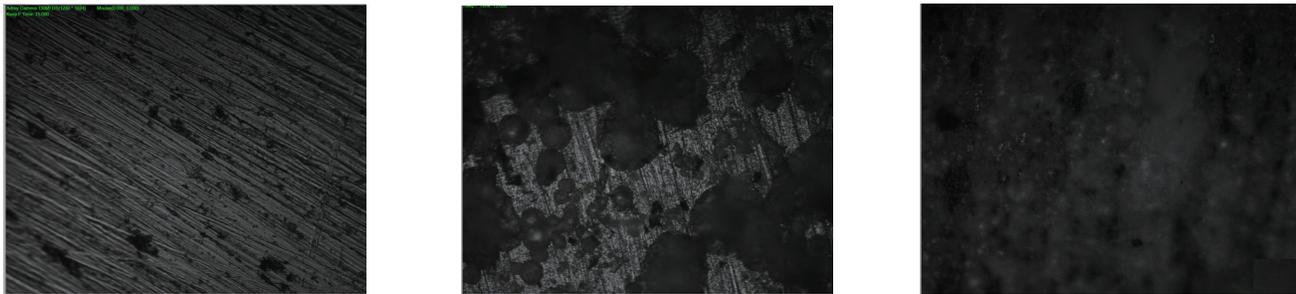
**IMAGEN 9: Muestra recubierta con MgO + TiO<sub>2</sub> con la menor corrosión.**

**IMAGEN 10: Muestra recubierta con MgO corroída.**

Como se puede observar en cada una de las muestras, la virgen fue la muestra más afectada por la corrosión mientras que las muestras recubiertas mediante la técnica de PEO se ven menos afectadas por la corrosión, en especial la recubierta con los dos óxidos MgO y TiO<sub>2</sub>. Mediante el software VersaStudio se determina la corriente anódica total (I<sub>corr</sub>) por método gráfico. Según la norma ASTM G102 sobre el cálculo de tasas de corrosión, se determina la densidad de corriente de corrosión.

Muestra	I <sub>corr</sub>	E (I=0)
Muestra Virgen	10,443 μA	-1,398 V
Muestra recubierta con MgO + TiO <sub>2</sub>	325,411 nA	-1,379 V
Muestra recubierta con MgO	10,19 μA	-1,433 V

**Tabla 1: Valores de corriente total anódica.**



**IMAGEN 11:** Superficie de las muestras vistas con una magnificación de 40x: a) muestra virgen; b) muestra recubierta con MgO y c) muestra recubierta con MgO + TiO<sub>2</sub>

## CONCLUSIONES

Dentro de los resultados, se demuestra que los recubrimientos realizados ayudan a reducir la velocidad de corrosión de las piezas de aleación de magnesio AZ31.

En la imagen 14, donde se presentan las muestras por medio de imágenes obtenidas en el microscopio se puede observar como la técnica de PEO favorece a que la superficie del metal no este directamente en contacto con el fluido, de esta forma se disminuye la velocidad de corrosión del material, permitiendo que las muestras sean aptas para la implementación de las mismas en aplicaciones biomédicas.

La técnica PEO requiere de altas densidades de corriente y voltaje para llevar a cabo el proceso de recubrimiento, si no se cuenta con los elementos necesarios para realizar el adecuado recubrimiento, las propiedades mecánicas del material pueden variar provocando que el recubrimiento genere un efecto contrario al requerido y la velocidad de corrosión aumente.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al programa de verano UG por brindar el apoyo financiero y personal para poder llevar a cabo mi estancia en el campus Irapuato Salamanca. Al Dr. Eric Noé Hernández Rodríguez por aceptarme en su proyecto y brindarme su apoyo incondicional para el desarrollo del mismo y al ingeniero Ricardo Forero de la facultad de ingeniería mecánica de la universidad Santo Tomás por postularme y permitir que pudiese tener tan magnífica experiencia.

## REFERENCIAS

- [1] F. Witte, N. Hort, C. Vogt, S. Cohen, K. U. Kainer, R. Willumeit, and F. Feyerabend, *Degradable biomaterials based on magnesium corrosion*, vol. 12, no. 5–6. 2008.
- [2] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, "New developments of ti-based alloys for biomedical applications," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 3, pp. 1709–1800, 2014.
- [3] N. V.S., P. A., D. K., H. O.L., Z. D.J., A. J., V. S. Nikolaou, A. Petit, K. Debiparshad, O. L. Huk, D. J. Zukor, J. Antoniou, N. V.S., P. A., D. K., H. O.L., Z. D.J., and A. J., "Metal-on-metal total hip arthroplasty - five- to 11-year follow-up.," *Bull. NYU Hosp. Jt. Dis.*, vol. 69 Suppl 1, no. SUPPL. 1, pp. S77-83, 2011.
- [4] A. Martínez-Canabal and S. Rivas-Arancibia, "Funciones de las prostaglandinas en el sistema nervioso central," *Rev Fac Med UNAM*, vol. 1, 2005.
- [5] A. Pérez, L. Cartaya, V. Valencia, V. Sanjurjo, and T. Iliástigui, "Biosíntesis De Los Productos Del Ácido Araquidónico Y Su Repercusión Sobre La Inflamación," *Rev Cuba. Estomatol*, vol. 35, no. 2, pp. 56–61, 1998.
- [6] G. Meijide, J. A. Gómez-Reino, and J. J. Carnota, "Fisiopatología de la ciclooxigenasa-1 y ciclooxigenasa-2 Texto completo," *Publ. en Rev*

- Esp Reum.*, vol. 2727, pp. 33–5, 2000.
- [7] D. Pescador, I. Calero-Paniagua, M. D. Sanchez-Gonzalez, and C. Montilla, “Metallosis as a cause of pain and inflammation in a patient with a knee replacement: A case description.,” *Reumatol. Clin.*, vol. 12, no. 2, pp. 112–113, 2016.
- [8] X. N. Gu and Y. F. Zheng, “A review on magnesium alloys as biodegradable materials,” *Front. Mater. Sci. China*, vol. 4, no. 2, pp. 111–115, 2010.
- [9] Z. Li, X. Gu, S. Lou, and Y. Zheng, “The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone,” *Biomaterials*, vol. 29, no. 10, pp. 1329–1344, 2008.
- [10] R. L. Xin, M. Y. Wang, J. C. Gao, P. Liu, and Q. Liu, “Effect of Microstructure and Texture on Corrosion Resistance of Magnesium Alloy,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 610–613, no. May 2014, pp. 1160–1163, 2009.
- [11] F. C. Walsh, C. T. J. Low, R. J. K. Wood, K. T. Stevens, J. Archer, A. R. Poeton, and A. Ryder, “Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys,” *Trans. IMF*, vol. 87, no. 3, pp. 122–135, 2009.
- [12] A. Yerokhin and E. V. Parfenov, *Methodology of Data Acquisition and Signal Processing for Frequency Response Evaluation During Plasma Electrolytic Surface Treatments*, no. january. 2012.