

ALEACIONES DE MAGNESIO: UNA ALTERNATIVA POTENCIAL EN LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES BIOMÉDICOS

Henry A. Briceño¹, Ludwing F. Cáceres¹, Juan C. Joya², Juan D. Barajas²
Fernando Viejo², Ana E. Coy^{1*}.

1: Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia Materiales, Grupo de Investigación GIMAT, Centro de Investigación CMN, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

2: Escuela de Ingeniería Química, Grupo de Investigación GIMAT, Centro de Investigación CMN, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

* Contacto: anaecoy@uis.edu.co

RESUMEN

El presente trabajo muestra los primeros resultados obtenidos de un estudio realizado sobre tres aleaciones de magnesio comerciales con potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Sobre estas aleaciones se sintetizaron recubrimientos de fluoruro de magnesio mediante tratamiento por conversión química, usando un baño de ácido fluorhídrico (HF) al 4% v/v. Las aleaciones y los recubrimientos obtenidos se caracterizaron microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido (MEB-EDX), mientras que su resistencia a la corrosión se evaluó mediante medidas electroquímicas en una solución de Hank a 37°C. Los resultados experimentales mostraron que las películas obtenidas de MgF₂ de carácter biodegradable redujeron de manera significativa la velocidad de degradación de las aleaciones estudiadas, en el medio fisiológico simulado. Así mismo, se observó que la microestructura y composición de la aleación base juega un papel fundamental en el mecanismo de formación y degradación de dichos recubrimientos.

Palabras Clave: *Aleaciones de magnesio, Biomateriales, Corrosión, Recubrimientos*

ABSTRACT

The present work shows the first results of a study that was conducted on three commercial magnesium alloys with potential applications in the manufacture of biodegradable orthopedic implants. These alloys were coated by chemical conversion treatment using baths of hydrofluoric acid (4% vol) in order to produce MgF₂ films with biodegradable properties. The characterization of the alloys and coatings was performed by using scanning electron microscopy (SEM-EDX), while the corrosion resistance was evaluated by anodic polarization in Hank's solution at 37°C. The experimental results revealed that the presence of MgF₂ biodegradable films reduced in great extension the corrosion rate of the alloys under study. Also, it was noted that microstructure and composition of the alloys play a fundamental role in the formation/degradation mechanisms of the MgF₂ coatings.

Key words: *Magnesium alloys, Biomaterials, Corrosion, Coatings*

1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un creciente interés en la búsqueda de materiales biodegradables para la

fabricación de implantes ortopédicos que eliminen la necesidad de una segunda cirugía una vez el tejido óseo haya sanado y reduzcan en gran medida las complicaciones que de ella se derivan. En este sentido, se ha postulado al magnesio como una alternativa prometedora debido a sus características especiales [1-7]. El Mg es un elemento no tóxico, esencial en muchas de las funciones biológicas de los seres humanos [3]; tiene un efecto terapéutico aprovechado en el tratamiento de anomalías como hipertensión, depresión, dolor, entre otros, e influye en el factor de crecimiento de nuevo tejido óseo [4,5]. Su degradación da lugar a productos de corrosión que son fácilmente solubles y que pueden ser absorbidos o excretados por el cuerpo humano [6, 7].

Adicionalmente, sus propiedades mecánicas cercanas a las del hueso permitirían reducir el fenómeno denominado “*stress shielding*” o protección del hueso contra la carga, presentado por los materiales utilizados tradicionalmente para la fabricación de implantes de uso temporal como son las aleaciones de titanio y los aceros inoxidable austeníticos [2], y que impide la adecuada regeneración del tejido óseo. Sin embargo, a pesar de su degradabilidad y biocompatibilidad, la alta velocidad de corrosión que presenta el Mg en medios fisiológicos puede traer consecuencias negativas como la pérdida de integridad mecánica antes que el hueso haya sanado. Así mismo, durante su proceso de degradación, existe generación de hidrógeno que puede dar lugar a abultamientos y necrosis del tejido circundante [8].

Con el fin de reducir y controlar su cinética de degradación se han planteado dos líneas de investigación: i) la adición de elementos aleantes que permitan mejorar su estabilidad química y ii) aplicación de recubrimientos y/o tratamientos de modificación superficial, siendo la síntesis de recubrimientos por conversión química la opción más viable por su simplicidad y bajo costo de operación [6]. En lo relacionado con la búsqueda de elementos aleantes, es necesario tener en cuenta que estos elementos y las cantidades a usar no deben causar problemas de toxicidad o tener efectos secundarios para el organismo [9].

Por otro lado, en el caso de los recubrimientos, éstos debe tener como requisito una elevada resistencia a la corrosión, uniformidad, adherencia y, además, dado que su aplicación potencial es de carácter biomédico, éstos deben ser no tóxicos para el cuerpo humano, biocompatibles y ser de naturaleza biodegradable. En este sentido, varios recubrimientos han sido estudiados usando diferentes precursores para su síntesis, como por ejemplo el ácido fítico, ácido esteárico, fosfato de Zn y ácido fluorhídrico, entre otros [6]. Dentro de todos estos, los recubrimientos por conversión química de fluoruro de magnesio (MgF_2) se postulan como buenos candidatos. Su carácter biodegradable resulta de la acción competitiva entre los iones fluoruro (F^-) y los iones presentes en el medio fisiológico, por los sitios de adsorción del recubrimiento; así que, en cuanto avanza el proceso de corrosión, la película de MgF_2 se va disolviendo progresivamente hasta desaparecer por completo, momento en el cual se comienza a observar la respuesta de la aleación base [9,10]. Sin embargo, aunque se han obtenido resultados prometedores, se hace necesario estudiar el efecto de la microestructura de la aleación sobre el mecanismo de formación y degradación del recubrimiento, y, además, sintetizar recubrimientos con menores concentraciones de HF, ya que para su síntesis han sido empleadas concentraciones muy elevadas (48%v/v) [8].

En este sentido, el objetivo del presente trabajo fue sintetizar recubrimientos biodegradables de MgF_2 por conversión química sobre diferentes aleaciones comerciales de magnesio en una solución acuosa de HF al 4%v/v, y evaluar su comportamiento frente a la corrosión en medios fisiológicos simulados.

2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales objeto de estudio

Las aleaciones de magnesio utilizadas en la presente investigación fueron las aleaciones comerciales AZ31, AZ91D y Electron 21, cuya composición nominal se muestra en la Tabla 1. Estas muestras fueron proporcionadas por la empresa Magnesium Elektron Ltd. (Inglaterra).

Tabla 1. Composición nominal de las aleaciones en % en peso.

Aleación	Al	Zn	Mn	Nd	Gd	Zr	Mg
AZ31	2,5-3,5	0,7-1,3	0,2-1,0	-	-	-	Balance
AZ91D	8,5-9,5	0,45-0,9	0,17-0,3	-	-	-	
Electron 21	-	0,2-0,5	-	2,6-3,1	1,0-1,7	Saturado	

2.2 Obtención del recubrimiento

Las muestras fueron desbastadas previamente con papel abrasivo hasta granulometría P1200. Posteriormente, se limpiaron en baño de ultrasonidos con etanol durante 3 minutos. Para la síntesis del recubrimiento de MgF_2 por conversión química, las muestras fueron inmersas en una solución de HF al 4,0 % v/v, por un tiempo de inmersión de 24 h. y temperatura ambiente (25°C).

2.3 Caracterización de las aleaciones y los recubrimientos obtenidos

La caracterización microestructural de las aleaciones y los recubrimientos obtenidos se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, empleando el microscopio electrónico QUANTA FEG 650, equipado con detectores para el análisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE).

2.4 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Para evaluar la protección frente a la corrosión de los recubrimientos obtenidos se realizaron pruebas de polarización anódica potenciodinámica usando un potenciostato ACM Instruments. Se utilizó una celda de tres electrodos donde se empleó electrodo saturado de calomelanos como electrodo de referencia, platino como electrodo auxiliar y la muestra a evaluar como electrodo de trabajo. Las muestras se sumergieron en la solución de Hank a $37 \pm 0,5^\circ C$ por 30 minutos para permitir la estabilización del sistema. Alcanzado este tiempo, se realizó el ensayo de polarización anódica con un barrido de potencial desde -100 mV (vs OCP) hasta alcanzar una densidad de corriente límite de $1 mA/cm^2$, con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de las aleaciones

La Figura 1 muestra las micrografías electrónicas de barrido de las aleaciones base AZ31, AZ91D y Elektron 21. En el caso de la aleación AZ31 se puede observar que la microestructura está constituida por una matriz α -Mg y la presencia de inclusiones del tipo Al_xMn_y (Fig 1a),

mientras que la aleación AZ91D, con una microestructura típica de moldeo (Fig. 1b), está constituida principalmente por dendritas de α -Mg y la fase eutéctica $Mg_{17}Al_{12}$ (fase β). Por otro lado, en la micrografía de la aleación Elektron 21 (Fig. 1c), se observa una microestructura constituida por granos equiaxiales de α -Mg y la fase intermetálica $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ precipitada en límite de grano. Además, se observan inclusiones de circonio propias de esta aleación.

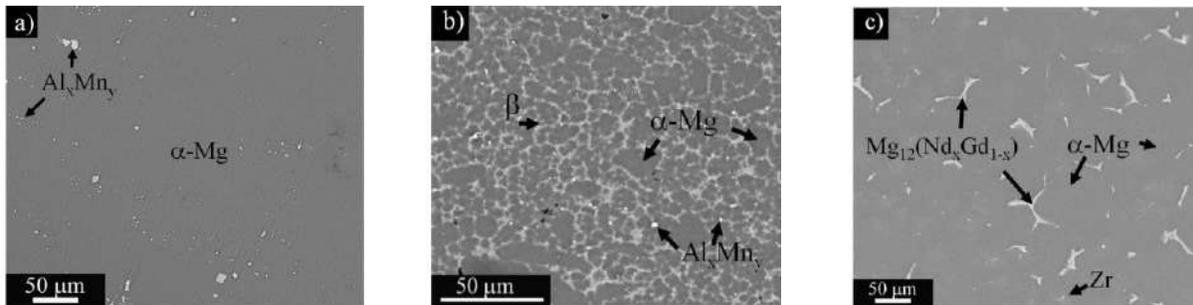


Figura 1. Microestructura de las aleaciones objeto de estudio: a) AZ31, b) AZ91D, c) Electron 21.

3.2 Caracterización de los recubrimientos

La Figura 2 presenta las imágenes de las aleaciones de una muestra sin recubrir y las recubiertas con HF 4% v/v. La muestra de cada aleación sin recubrir muestra un color gris metálico en contraste con las aleaciones recubiertas que adquieren un color bronce de diferentes tonalidades característico de este tipo de recubrimientos, siendo más oscuro en las aleaciones que contienen Al y Zn.



Figura 2. Aspecto superficial de los recubrimientos.

El análisis por MEB de las muestra recubiertas (Fig. 3), permite observar que la homogeneidad del recubrimiento depende de la microestructura del sustrato base. En este sentido, se puede observar que en el caso de la aleación AZ31 (Fig. 3a) la superficie es homogénea, con presencia de pequeños agujeros que evidencian la disolución acentuada de las inclusiones de Al_xMn_y por parte de la acción agresiva del HF, dejando sólo una muy pequeña fracción de este tipo de inclusiones sin disolver. En cuanto a la aleación AZ91D (Fig. 3b), se muestra de igual forma que la solución de HF reaccionó de forma violenta con la superficie de la aleación disolviendo con mayor preferencia la fase β rica en aluminio; este hecho origina recubrimientos de MgF_2 poco uniformes. Por otro lado, los recubrimientos producidos sobre la aleación Elektron 21 son homogéneos sobre la matriz, aunque pierden su continuidad donde existe presencia de la fase

$Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$; en este caso, a diferencia de las aleaciones AZXX, la fase intermetálica de la aleación no se disuelve con la acción agresiva de la solución de HF.

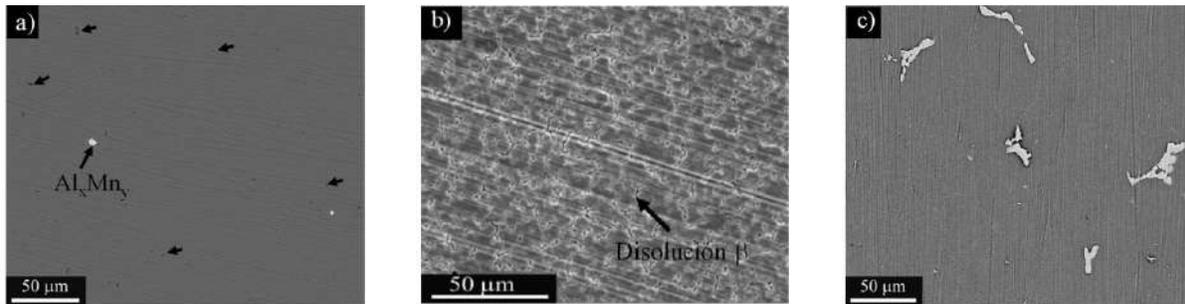


Figura 3. Micrografías electrónicas que revelan el aspecto superficial de los recubrimientos MgF_2 .

3.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión

La Figura 4 muestra los resultados de los ensayos electroquímicos donde se observa que en todos los casos las curvas de polarización de los recubrimientos se desplazan a densidades de corrientes menores (hasta 4 órdenes de magnitud), con potenciales de corrosión más nobles y se amplía significativamente el rango de pasivación (entre 100 y 250 mV), indicando que el recubrimiento ofrece características protectoras, siendo este comportamiento más evidente en el recubrimiento sintetizado sobre la aleación AZ31. Por otro lado, la mejora de resistencia a la corrosión en la aleación AZ91D no es tan significativa posiblemente asociado a la disolución masiva de fase β que origina recubrimientos irregulares y discontinuos con menor grado de protección.

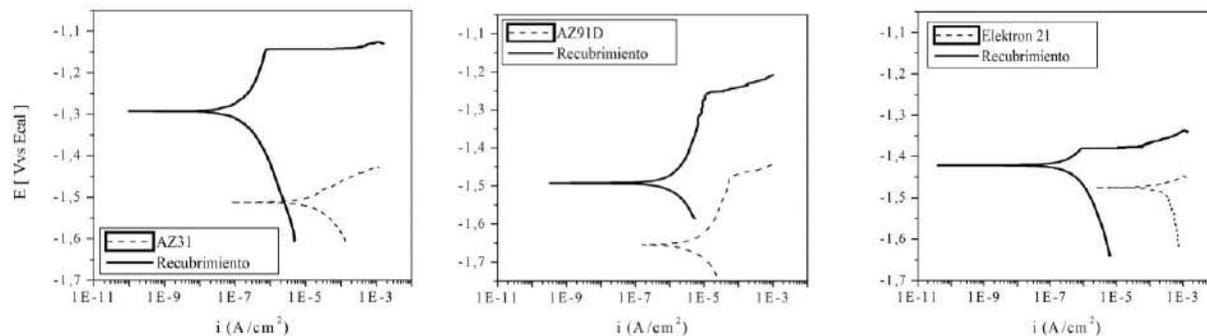


Figura 4. Curvas de polarización anódica para las aleaciones sin y con recubrimiento después de inmersión en solución Hank a 37°C por 30 minutos.

4 CONCLUSIONES

La homogeneidad de los recubrimientos de MgF_2 obtenidos sobre las aleaciones AZ31, AZ91D y Elektron 21 dependió en gran medida de su microestructura y de los elementos de aleación que componen las aleaciones. Las fases que presentan aluminio en su composición (aleaciones AZXX) sufrieron disolución preferencial, mientras que las fases ricas en tierras raras (aleación Elektron 21) no mostraron signos de deterioro.

El análisis electroquímico evidenció el efecto protector de estos recubrimientos para todas las aleaciones, siendo más evidente en el caso de las aleaciones AZ31 y Elektron 21, comportamiento que se encuentra directamente relacionado con la uniformidad del recubrimiento obtenido.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander, Colombia (Proyecto 5456) por el apoyo financiero para el desarrollo de la investigación y a Mario Aparicio Ambrós, Mark Turski y Justyna Anwar por el suministro de las aleaciones.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Witte, F., "The history of biodegradable magnesium implants: a review", *Acta Biomater.* 6, p1680 (2010).
2. Witte, F., et al. "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion" *Current opinion in solid state and material science* 12 p. 63, 2008.
3. Hort, N., et al., "Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg–RE alloys", *Acta Biomater.* 6, p. 1714, 2010.
4. Xin, Y., et al. "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review", *Acta biomater.* 7, p.1452, 2011.
5. Speich, M., et al. *Clin Chem* . "Reference values for ionized, complexed, and protein-bound plasma magnesium in men and women" 27, p. 246, 1981.
6. Ng, W.F., et al. "Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution" *Surf. & Coat. Tech.* 204 p. 1823, 2010.
7. Feyerabend, F., et al. "Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines", *Acta Biomater.* 6 p. 1834, 2010.
8. Carboneras, M., et al. "Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium", *Corros. Sci.* 53, p.1433, 2011.
9. Gu, X.N, Zheng, Y.F. "A review on magnesium alloys as biodegradable materials", *Front mater. sci.* 4, p 111, 2010.
10. Pereda M.D., et al. "Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level", *Mater. Sci. and Eng. C* 31 p. 858, 2011.