

DEGRADACIÓN CONTROLADA DE MAGNESIO CON RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR OXIDACIÓN ELECTROLÍTICA CON PLASMA

María D. Martín¹, E. Matykina²

¹ Graduada en Ingeniería de Materiales por la Universidad Complutense de Madrid, mariad39@ucm.es

² Departamento de Química e Ingeniería de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

Resumen: En el presente trabajo se realiza una revisión de las características y propiedades que adquieren ciertas aleaciones de Magnesio tras someterlas a un tratamiento de oxidación electrolítica con plasma (PEO). Se trata de un reciente método de tratamiento superficial que permite crear recubrimientos cerámicos de elevado interés sobre una gran variedad de sustratos. Es posible generar recubrimientos con unas características muy específicas y controladas, a través de la variación de distintos parámetros que participan en el proceso (electrolito, tiempo, frecuencia, voltaje, densidad de corriente...). Su aplicación es de gran interés en el campo de la biomedicina, para su uso como implantes. Los recubrimientos retrasan el tiempo de degradación de los implantes, igualándolo al tiempo de generación de hueso y, además, mantienen la integridad mecánica de éstos durante todo el proceso.

Palabras clave: Magnesio, PEO, recubrimiento cerámico, biovalidación in vitro, comportamiento a corrosión

1. INTRODUCCIÓN.

En los últimos 5 años, las aleaciones biodegradables de magnesio han adquirido gran importancia como implantes comerciales. Los implantes biodegradables proporcionan una opción viable para resolver los problemas asociados con los implantes metálicos permanentes, como la reestenosis, la trombosis, la irritación física permanente y la incapacidad de adaptarse al crecimiento y cambios en el cuerpo humano [25]. Entre las características más notorias del magnesio se encuentran su alta biocompatibilidad, alta resistencia específica, buenas propiedades biodegradables, capacidad de favorecer la osteoconductividad y un módulo elástico similar al del hueso, lo que hace que el Mg y sus aleaciones tengan un papel importante en el campo de la biomedicina. Los elementos más empleados para formar aleaciones son el Aluminio y las Tierras Raras, capaces de mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. En los últimos años se ha abierto las puertas a aleaciones con Zn y Ca, presentes en el cuerpo humano, de manera que serán aleaciones más naturales [1].

Diferentes implantes comerciales de Mg están mostrando hoy en día un comportamiento muy satisfactorio. El primer stent cardiovascular base Mg fue en 2004, cuando Di Mario et al. probaron el stent Lekton Magic (Biotronik AG, Bülach, Suiza), hecho de WE43, una aleación de Mg que contiene también <5% de Zirconio, <5% de Ytrio y <5% de tierras raras, demostrando una remodelación positiva y un rápido proceso de endotelialización (formación tejido que recubre la zona interna de los vasos sanguíneos).

El Lekton Magic se mejoró aún más y se convirtió en la primera versión del stent metálico absorbible (AMS1) (Biotronik, Berlín, Alemania). No tenía ningún

recubrimiento de polímero ni producía liberación de fármaco. Desde 2005 hasta 2007, la AMS1 se probó en humanos para tratar las arterias de las extremidades inferiores en adultos, así como la aorta y las arterias pulmonares en pacientes pediátricos [1]. Los principales problemas que presentaba eran una reabsorción casi completa a los 4 meses y una disminución significativa del vaso causado por la pérdida temprana de la fuerza radial.

La necesidad de ralentizar aún más el tiempo de degradación es un hecho importante en ciertos implantes ortopédicos. Como se observa, los implantes comerciales han sido empleados para stents, donde se necesita un tiempo de degradación relativamente corto y la integridad mecánica no es un factor tan crítico. En cambio, las fracturas tardan en curar varios meses, y durante este tiempo necesitan mantener sus propiedades mecánicas (límite elástico), por lo que la degradación se ha de retrasar aún más. Las tierras raras se han empleado como aleantes para el magnesio, ya que aumentan las propiedades mecánicas y permiten su integridad durante más tiempo, ya que poseen alta resistencia frente a la corrosión. El problema que surge con estas aleaciones es que los elementos que se añaden no son necesarios para el metabolismo y se expulsan del cuerpo con dificultad, son metales pesados.

Suelen encontrarse en pequeñas cantidades, y por eso no es frecuente que den problemas, pero en implantes de gran tamaño, como los que pueden emplearse en la pierna, la cantidad de estos elementos ya sería significativa. Elementos como el Zr no se degradan, por lo que al degradarse el implante, estas partículas las arrastra el torrente sanguíneo y pueden acabar en zonas como el riñón. Por ello se pensó en aleaciones más naturales, como las aleaciones de Mg-Zn-Ca. El problema de estas aleaciones era que tanto sus propiedades mecánicas como la resistencia a la

corrosión no eran tan buenas como las aleaciones WE43. Por ello se abrió las puertas al tratamiento superficial por oxidación electrolítica por plasma (PEO). Este método permitía obtener recubrimientos sobre los sustratos con características muy específicas de tiempo de degradación, y mejorar los problemas de pérdida de integridad mecánica. El método PEO se ha comprobado en numerosos estudios que es el más eficaz y obtiene los mejores resultados.

2. - ESTADO DEL ARTE.

2.1 Tratamiento superficial

La oxidación electrolítica por plasma (PEO) es un proceso relativamente nuevo. Se trata de un método de oxidación anódica mediante el cual se producen materiales cerámicos gruesos, duros y porosos. Consiste en una modificación electroquímica que crea una capa cerámica de óxidos y otras fases sobre la superficie del metal, debido a la aplicación de una diferencia de potencial en un medio electrolítico. La superficie de la muestra a modificar actúa como ánodo mientras que el cátodo es un metal inerte. Se producen descargas eléctricas de corta duración ($10 \mu\text{s} - 3 \text{ms}$) sobre la superficie, de manera que pasivan el metal, y la hidrólisis del electrolito trae consigo la oxidación del metal generándose óxidos e incorporando especies químicas procedentes del electrolito. El método PEO siempre implica la generación de descargas locales debido a la ruptura dieléctrica de la película anódica de óxido formada y a la ionización del gas generado mediante un campo eléctrico elevado. En la siguiente figura se muestra el procedimiento de descarga del proceso PEO. Cabe señalar que en la imagen se presenta como sustrato el aluminio, pero es indiferente ya que los procesos de descarga son independientes del sustrato.

Las características microestructurales de los recubrimientos de PEO dependen de las condiciones operativas, y el grosor del revestimiento puede variar entre 1 y $200 \mu\text{m}$. Los recubrimientos de PEO en sustratos de magnesio poseen estructuras de tres capas (**Figura 1**) [2]; una capa interna barrera, de $< 1 \mu\text{m}$ de espesor, que aporta la protección principal contra la corrosión, una capa intermedia con escasos poros y una capa externa con rugosidad y porosidad variables.

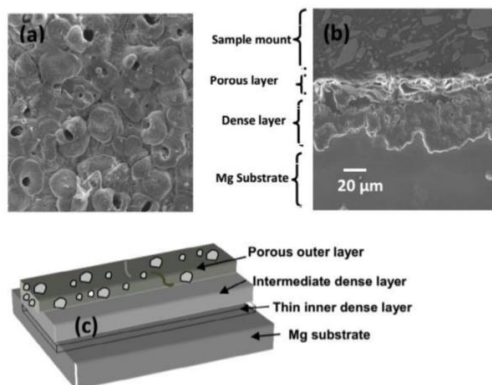


Figura 1. Esquema de las capas del recubrimiento realizado por PEO [2]

El método de corriente continua (DC) se usa principalmente para los procesos de PEO. La medición de la variación de voltaje en las celdas electroquímicas en función del tiempo puede revelar las etapas principales en los procesos de PEO. Estas variaciones de voltaje en función del tiempo de proceso han sido estudiadas por muchos investigadores. En la **Figura 2** se muestra una gráfica de voltaje-tiempo en un proceso de PEO en un sustrato de magnesio [2].

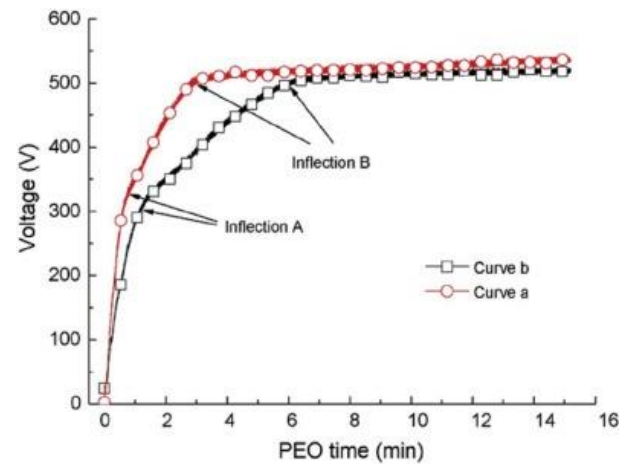


Figura 2. Respuestas de tiempo y voltaje para el proceso de PEO de aleaciones de magnesio en solución de Na_2SiO_3 [2]

El primer punto de inflexión en la curva de voltaje está asociado con el voltaje de ruptura, que ocurre después del fenómeno de chispa primaria. El voltaje de ruptura depende en gran medida de la concentración y la conductividad del electrolito. A través de este proceso, la descarga eléctrica en la interfaz metal / electrolito se emplea para mejorar la formación de la película, optimizar las fases y la composición química de la película, y fabricar una película gruesa. La alta energía en los sitios de descarga eléctrica permite fundir el sustrato y la película pasiva y convertirlos en un revestimiento cerámico duro con componentes del electrolito. El segundo punto de inflexión, después del cual las características de la superficie metálica cambian drásticamente, se denomina voltaje crítico. En este paso, el voltaje de la celda alcanza un valor aproximadamente constante y también se producen chispas de estado estacionario en la superficie del metal.

2.2 Caracterización de recubrimientos

Para conocer las propiedades y características de los recubrimientos se emplean las técnicas de SEM, microscopio electrónico de barrido, y DRX o EDX análisis de rayos X. Con ellas se puede estudiar la influencia de los distintos parámetros que entran en juego en el proceso PEO.

A continuación se muestra la influencia de la frecuencia a través de imágenes SEM. La **Figura 3** ejemplifica cómo, al ir aumentando la frecuencia el tamaño de poro disminuye. Esto es debido a que al aumentar la frecuencia, el tiempo para las descargas es menor, haciendo que éstas sean más débiles.

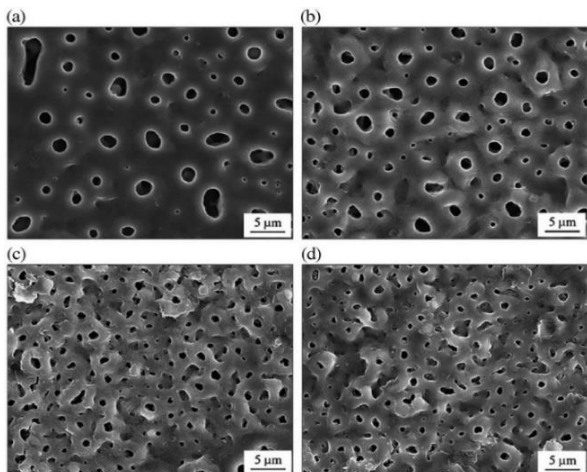


Figura 3. Imágenes SEM de los recubrimientos de PEO producidos sobre muestras AZ91 en electrolito base silicato a diferentes frecuencias: (a) 60, (b) 500, (c) 1000, (d) 2000 Hz [3]

La influencia del electrolito también se estudia a través de imágenes SEM. Los dos electrolitos más comunes son: base fosfato y base silicato. En la **Figura 4** se observa como en el electrolito base silicato (Na_2SiO_3), se consigue menor grosor y menos deserciones que en el electrolito base fosfato (Na_3PO_4), para una misma aleación de Mg. Por tanto, los recubrimientos obtenidos en electrolito base fosfato poseerán una peor adhesión.

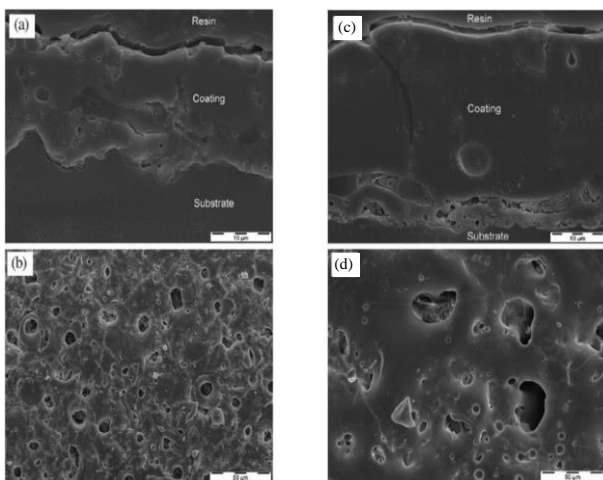


Figura 4. Imágenes SEM de aleaciones de Mg en electrolitos base silicato (a y b) y base fosfato (c y d) [3]

Los análisis DRX ofrecen información de la influencia de otros parámetros como el tiempo. En la **Figura 5** se observa la evolución de la intensidad de los picos de los espectros DRX al aumentar el tiempo en muestras de aleaciones AM50 en electrolito base fosfato.

Al aumentar ambos parámetros, los picos de sustrato (Mg) se vuelven menos intensos hasta desaparecer y se observa la aparición de un pico ancho y superficial indicando la presencia de fases amorfas.

Este hecho indica el predominio de las descargas tipo A y C en el proceso de PEO. Estas descargas son más débiles que las descargas tipo B. Esto es debido a que se producen en la interfaz electrolito-recubrimiento y se alcanzan temperaturas menores, de manera que no

ofrece la energía necesaria para pasar de estado amorfo a cristalino.

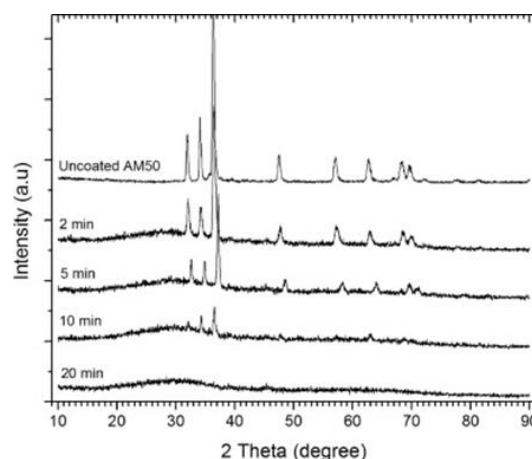


Figura 5. Patrones DRX (ángulo de visión) de AM50 Mg sin recubrimiento y AM50 Mg con recubrimiento para duraciones de 2 a 20 min [3]

3.- CORROSIÓN DE SISTEMAS PEO/MAGNESIO

Debido a la elevada reactividad química, los implantes de aleaciones de Mg poseen altas tasas de corrosión en las primeras etapas de la implantación, produciendo liberación de hidrógeno gaseoso, de la siguiente manera:



Esto supone una desventaja, ya que se forman cavidades en las inmediaciones del implante, por lo que son necesarios tratamientos superficiales que produzcan una barrera protectora frente a la corrosión.

Para evaluar la reactividad, velocidad de corrosión, se emplean dos maneras comunes: método gravimétrico, midiendo la evolución de H_2 , que suele ser de larga duración pero permite conseguir valores muy próximos a la realidad, y otro grupo de métodos electroquímicos, de los cuales el más rápido y conveniente es EIS, análisis de impedancia. Este segundo método es difícil de interpretar, ya que no es fácil correlacionar los resultados con la realidad, pero conveniente para fines de comparación y selección de tratamientos.

En la **Figura 6** se observa como los recubrimientos de PEO reducen drásticamente la liberación de hidrógeno, así como el valor del pH. Estos dos hechos nos indican que el Mg está reaccionando más lentamente. Al desprenderse menos hidrógeno, según la fórmula el Mg reaccionará en menor medida. También ocurre con el pH. El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es un producto alcalino, que aumentaría el pH. Si se obtiene valores de pH más bajos nos indica que se estaría desprendiendo menos $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y por tanto el Mg también reaccionaría más lentamente.

Estos dos hechos indican que los recubrimientos de PEO reducen en gran medida la velocidad de corrosión de las aleaciones de Mg, algo muy importante como se

ha comentado en la Introducción para el mundo de la Biomedicina.

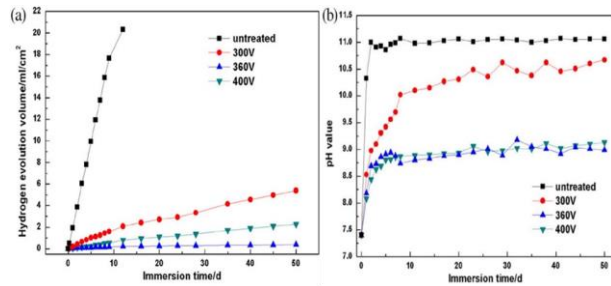


Figura 6. a) Variaciones de emisión de hidrógeno y b) Variaciones de pH en recubrimientos fabricados a diferentes voltajes [4]

Los análisis de impedancia corroboran los resultados obtenidos por los estudios de liberación de hidrógeno. En la **Figura 7** se puede concluir cómo con los recubrimientos se obtienen arcos capacitivos de mayor diámetro y menores valores de impedancia. Esto se traduce en una mayor resistencia a la corrosión, como se ha visto en numerosas investigaciones.

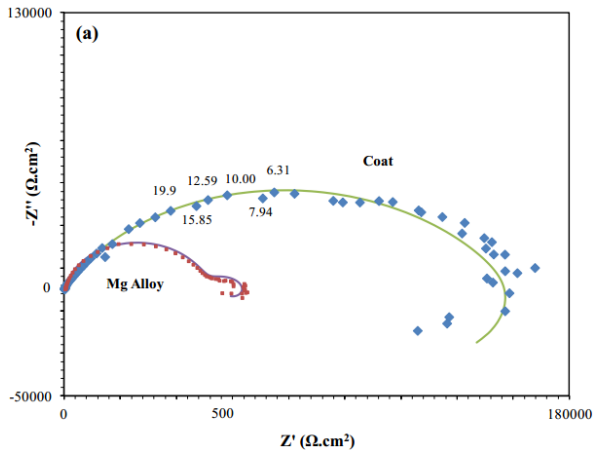
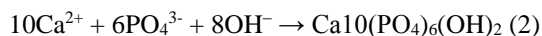


Figura 7. Diagrama de Nyquist para aleación MgZnCa tras tratamiento con PEO. Barrido de frecuencias de 50 KHz 10 mHz [3]

4.- BIOVALIDACIÓN IN VITRO.

Para ser usados como implantes, la superficie de éstos ha de tener bioactividad, de manera que se estimule la interacción celular y, por consiguiente, la osteoconductividad. Una manera de evaluar la bioactividad es a través de la capacidad de formación de apatita sobre la superficie. En la **Figura 8** se presenta el espectro DRX obtenido en muestras Mg-Zn-Ca tratadas con PEO. Aparecen picos relativos a la Hidroxiapatita, componente principal del hueso. Esto es debido a que gracias al recubrimiento de PEO, se desprenden iones Mg^{2+} , Ca^{2+} y OH^- constantemente para superar el límite de solubilidad de la apatita en la solución SBF de acuerdo con la ecuación.



Además se obtuvo una relación Ca/P de 1,57, muy similar a la del hueso que es de 1,71.

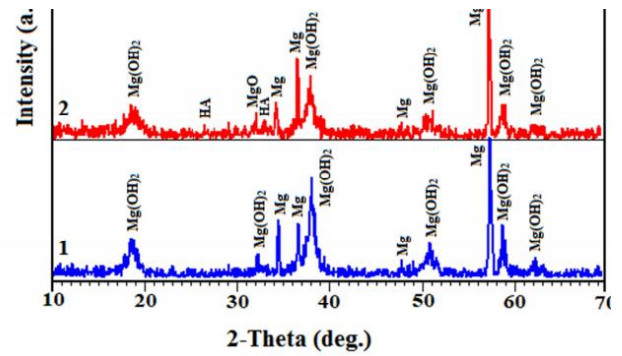


Figura 8. Patrón DRX de la aleación Mg-Zn-Ca con (2) y sin (1) recubrimiento PEO [3]

5.- CONCLUSIONES.

Los procesos de oxidación electrolítica por plasma son muy beneficiosos para las aleaciones de Mg desde el punto de vista del comportamiento a corrosión. Este efecto tiene mayor relevancia en el campo de la biomedicina, ya que dentro del cuerpo humano los implantes de Mg y sus aleaciones sufren una rápida degradación, resultando ineficaces por la pérdida de la integridad mecánica. Los recubrimientos producidos por PEO retrasan esa degradación, y además favorecen comportamientos como la osteointegración. Los resultados de SEM y DRX nos permiten entender la mejora del comportamiento a corrosión que se observa en los análisis de impedancia y evolución de hidrógeno.

En diversos estudios de biovalidación In Vitro, se observa cómo los sustratos tratados con PEO presentan una tendencia a formar apatita sobre ellos, asemejándose aún más al hueso. Por lo tanto, los tratamientos con PEO resultan una solución muy versátil, ya que es aplicable a numerosos sustratos y, combinando todos los parámetros que entran en juego, es posible abordar los problemas que presentan las aleaciones de magnesio sin tratar, ofreciendo unas características muy concretas.

6.- REFERENCIAS.

- [1] Rapetto, C. & Leoncini, M., "Magmaris: a new generation metallic sirolimus-eluting fully bioresorbable scaffold: present status and future perspectives". *Journal of thoracic disease*, 9, S903-S913, 2017.
- [2] Barati, G., "Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications. *Journal of Magnesium and Alloys*, 5, 74-132", 2017.
- [3] Bakhsheshi-Rad, H., "Synthesis and in-vitro performance of nanostructured monticellite coating on magnesium alloy for biomedical applications." *Journal of Alloys and Compounds*, 773, 180-193, 2019.
- [4] Mashtalyar, D., "Plasma electrolytic oxidation of the magnesium alloy MA8 in electrolytes containing TiN nanoparticles." *Journal of Materials Science & Technology*, 33, 461-468. 2019