

ESTUDIO DE LA ALEACIÓN METASTABLE FE-5MG OBTENIDA POR MOLIENDA DE ALTA ENERGÍA

Andrea Cardeña Díaz¹, Marcela Lieblich Rodríguez², Jose Ygnacio Pastor Caño¹

¹ Universidad Politécnica de Madrid, andrea.cdiaz@alumnos.upm.es

² Centro Nacional de investigaciones Metalúrgicas (CENIM)

Resumen: Tanto el Fe como el Mg son biocompatibles y biodegradables, sin embargo, para que puedan tener aplicaciones óptimas como biomateriales es necesario controlar su velocidad de degradación en entornos fisiológicos: la del Fe suele ser demasiado lenta y la del Mg demasiado rápida. Una estrategia para acelerar la velocidad de degradación del Fe sería alearlo con Mg. Al ser estos dos elementos inmiscibles en todo el intervalo de composiciones hay que recurrir a técnicas de no-equilibrio para lograrlo. La finalidad de este trabajo es realizar un estudio básico sobre la estabilidad térmica de polvo Fe-Mg obtenido por aleado mecánico con el fin de ver los límites de la técnica en relación a un postprocesado que incluya alta temperatura, así como el estudio de la degradación en un entorno que simule el organismo. Su principal función será como material biodegradable o medio de liberación de medicamentos controlado en aplicaciones como prótesis, stents o espumas.

Palabras clave: Biomateriales, Biodegradable, Hierro, Magnesio, Spark Plasma Sintering, Prótesis.

1. INTRODUCCIÓN.

La idea principal detrás del desarrollo de los materiales biodegradables para prótesis temporales es que tengan una velocidad de corrosión en concordancia con el proceso de regeneración o curación del tejido y que solventen las desventajas de los materiales bioinertes: al desaparecer por sí solos, no es necesario mantenimiento ni operaciones posteriores para extraerlos o repararlos y los productos de degradación suelen integrarse en el organismo de manera natural, como los iones de magnesio y hierro, componentes naturales de nuestro sistema.

Una de las principales desventajas de los materiales biodegradables es la dificultad de encontrar un equilibrio entre tiempo de degradación y propiedades mecánicas necesarias, por lo que es un requerimiento importante el hecho de que sean lo suficientemente resistentes y aguanten el tiempo de curación o regeneración manteniendo esas propiedades mientras dan paso a un tejido regenerado y/o curado.

Al ser metales biodegradables, una vez concluya su función, deben desaparecer sin dejar ningún tipo de rastro en un escenario ideal. Durante la degradación en fluidos y tejidos del organismo humano se producen productos derivados de las reacciones químicas que suelen ser iones u óxidos, los cuales deben ser integrados en el organismo o excretados de manera que no causen ningún daño. Por ello, los metales más prometedores para estas aplicaciones son los que ya se encuentran de alguna forma dentro del organismo como elementos naturales (Fe, Mg, Zn...) [4]

El hierro tiene altas propiedades mecánicas como componente principal de algunas prótesis o elementos estructurales y, al degradarse en medios fisiológicos, se

desprende en forma de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} intercambiando electrones con el medio, lo que beneficia a las reacciones de algunas enzimas, moléculas y citocromos del organismo [4]. Además, este elemento se encuentra de forma natural dentro del sistema, como en la sangre y en los músculos, produciendo hemoglobina y mioglobina, que se encargan de transportar oxígeno a todas las partes del cuerpo, por lo que los productos de degradación no son perjudiciales y se integran de manera muy efectiva en nuestro sistema.

En cuanto al magnesio, es un interesante biomaterial cuyas propiedades son muy similares a las del hueso humano, tiene una excelente biocompatibilidad (ya que al igual que el Fe, se encuentra de forma natural en el organismo), y su densidad es mucho más baja que otros biomateriales metálicos [8]. Sus aleaciones pueden ser diseñadas de forma que la velocidad de degradación se acerque a la velocidad de recuperación del hueso [7], lo que hace que el material vaya desapareciendo y transfiriendo las cargas al hueso según este va creciendo. La principal desventaja del magnesio como biomaterial, contraria a la del hierro, es su rápida velocidad de degradación y sus bajas propiedades mecánicas, ya que normalmente se degrada tanto que pierde su consistencia y su resistencia mecánica antes de que el proceso de curación esté completo.

Se propone el estudio la aleación Fe₅Mg siguiendo los estudios ya realizados sobre la biodegradabilidad de estas aleaciones [2] y las características deseadas de nuestro material serán:

- Velocidad de degradación intermedia: que no se degrade tan rápido como el Mg ni tan lento como el Fe.
- Estabilidad estructural y buenas propiedades mecánicas: se puede conseguir un material más

ligero que el Fe, con una menor densidad, a la vez que tenga unas propiedades mecánicas mejores que las del Mg.

- Biocompatibilidad y eliminación total del material con el paso del tiempo.

2. MUESTRAS Y MÉTODOS.

1.1 Muestras estudiadas: Polvo de Fe sin moler, polvo de Fe molido 16h y polvo de Fe₅Mg molido 16h.

1.2 Preparación de muestras: preparación de aleación metaestable Fe₅Mg mediante molienda en molino planetario a 200 rpm durante 16h en intervalos de 45 min con 30 min de enfriamiento para evitar sobrecalentamiento y/o separación de fases. La razón de esta técnica es su inmiscibilidad debido a la diferencia de radios atómicos y de microestructuras, lo que nos lleva a buscar un método de aleación mecánico. Atmósfera de Argón, recipientes y bolas de acero inoxidable.

1.3 Método de estudio: estudio de degradación simulando el entorno del organismo humano (37°C, solución de Hanks con PH 7,4) durante 14 días. Análisis en SEM de las partículas de polvo y su estabilidad estructural durante la degradación. Análisis de rayos X y estudio de composición. Análisis semicuantitativo y tratamiento de imagen para contrastar resultados. Estudio de la consolidación y estabilidad estructural del polvo en estado “bulk” mediante Spark Plasma Sintering (SPS) [2] para su aplicación en la industria y su degradación. Debido a la naturaleza metaestable de la aleación, no es posible aplicar ningún tratamiento prolongado en el tiempo que implique altas temperaturas o presión, debido a que conllevaría una difusión de los átomos enfocada al estado de mínima energía. Es decir, los átomos del Fe y del Mg tenderían a segregarse y separarse ya que no son miscibles, deshaciendo la aleación y perdiendo su consistencia estructural y funcional, por ello en estudios anteriores se ha recurrido a la técnica de SPS.

2. RESULTADOS.

2.1 Polvo Fe₅Mg degradado 0 y 14 días

En cuanto a la degradación, se ha realizado primero un análisis visual sobre el avance de los productos de degradación. En la figura 1 se puede apreciar que al sumergir las muestras no hay reacción inmediata pero si se ve que el polvo es mucho más ligero y los granos son más pequeños tras la molienda al quedarse mucha más cantidad en suspensión.

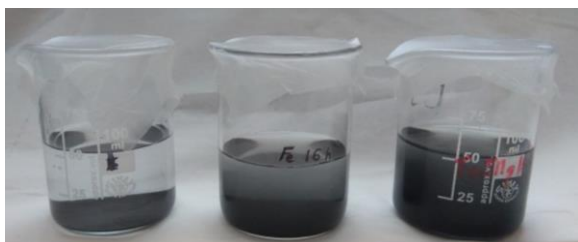


Figura 1. De izquierda a derecha, polvo de Fe sin moler, polvo de Fe molido 16h y polvo de Fe₅Mg molido 16h recién sumergidos en la solución de Hanks.

En la figura 2, tras 14 días de degradación a pH 7,4 y a 37°C, el polvo de hierro sigue prácticamente intacto mientras que se ve que los polvos que han pasado por la molienda presentan gran cantidad de producto de degradación. En especial, la aleación Fe₅Mg presenta una interesante capa de producto degradado que ha sedimentado, aunque no todo el producto inicial se ha degradado.



Figura 2. De izquierda a derecha, polvo de Fe sin moler, polvo de Fe molido 16h y polvo de Fe₅Mg molido 16h tras 14 días del inicio del proceso de degradación.

Tras el estudio visual, se embutió el polvo para que los productos de embutición no afectaran la composición de la solución que simula al organismo, y se ha llevado a cabo el estudio mediante SEM:

Tras la molienda, la figura 3 muestra el polvo de Fe₅Mg molido sin degradar. En ella podemos apreciar que el tamaño del polvo entra dentro de un rango micrométrico muy variado debido a que es difícil homogeneizar dicho parámetro utilizando una técnica como la molienda en molino planetario. En la foto, vemos que no hay disgregación de fases aparente entre el hierro y el magnesio y que hay pequeñas partículas esféricas embutidas dentro de los granos de polvo que son consecuencia de la contaminación durante la molienda (Cr procedente del acero inoxidable).

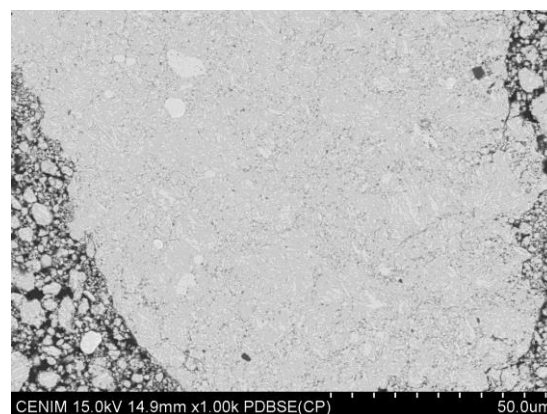


Figura 3. Imagen SEM de la sección del polvo Fe₅Mg tras la molienda sin haber sido sometido al proceso de degradación.

Tras 3 días de degradación, en la figura 4 se puede apreciar un “manto” de una curiosa morfología: dicho “manto” rodea los granos del polvo y parece una especie de pelusa. La composición de esta capa contiene un alto nivel de oxígeno además de hierro y magnesio, lo que lleva a pensar que es un conjunto de óxidos de Fe y Mg e incluso óxidos complejos con ambos elementos.

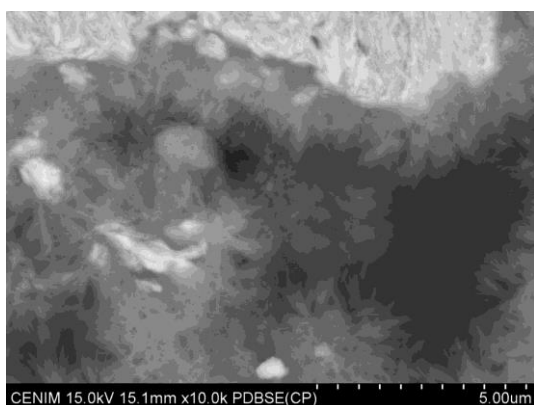


Figura 4. Imagen SEM de la sección del polvo Fe₅Mg molido y degradado 3 días.

Tras 14 días de degradación, en la figura 5 la morfología del óxido ha cambiado respecto a la anterior y ahora se aprecian agujas más marcadas y aparentemente más rígidas que las anteriores. Esta morfología es más propia de los óxidos complejos. Analizando la morfología y la estructura, podemos destacar que el proceso de degradación es muy palpable en la muestra tras 11 días de diferencia.

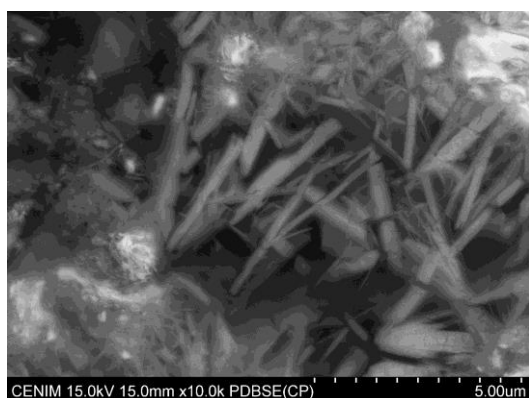


Figura 5. Imagen SEM de la sección del polvo Fe₅Mg molido y degradado 14 días.

Tras analizar la microestructura, se ha llevado a cabo un estudio de la composición del polvo mediante rayos X. Comparado con la figura 6, la cual utilizamos como referencia, vemos que en el caso de las figuras 7 y 8 hay gran cambio en la formación y en la naturaleza de los óxidos presentes.

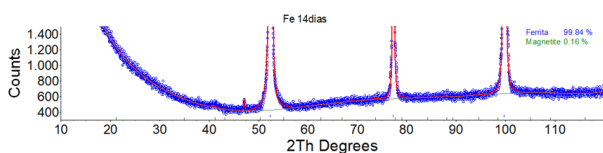


Figura 6. Rayos X del Polvo de Fe puro sin aleaer degradado 14 días en el que se aprecia una pequeña cantidad de magnetita, casi despreciable.

La figura 7 permite asegurar que el comportamiento de la aleación frente a la corrosión, tras ser molida 16h, difiere ampliamente del polvo de Fe molido y degradado, ya que este último no presenta oxidación alguna y tras alearlo y molerlo con el magnesio, hay nada menos que un 7,14% de óxido aproximadamente en su totalidad, sin haber empezado el proceso de degradación.

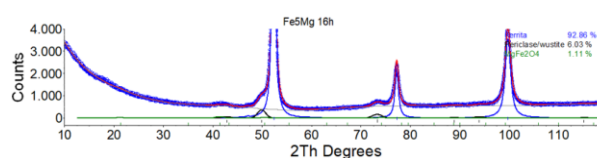


Figura 7. Rayos X del polvo de Fe₅Mg molido 16h en el que se aprecia periclase y wustita en una cantidad del 6% y un óxido complejo de Fe y Mg en un 1% aproximadamente.

En la figura 8 se puede apreciar que, tras la degradación, la evolución de los óxidos es exponencial, ya que en dos semanas hay en la muestra más de un 50% en masa de óxidos e hidróxidos, por lo que hay una enorme diferencia con el polvo de Fe degradado y se puede concluir que se ha conseguido aumentar enormemente la velocidad de degradación, tal como se pretendía en un principio.

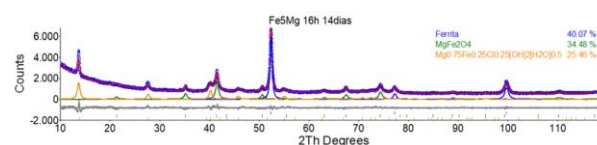


Figura 8. Rayos X del polvo de Fe₅Mg molido 16h y degradado 14 días en el que se aprecia el mismo óxido complejo de Fe y Mg que en la figura 2 pero en este caso de un 35% en masa aproximadamente, junto con un compuesto complejo de hidróxidos en un 25% en masa.

En cuanto a los parámetros de velocidad de degradación y morfología de los óxidos, es un estudio que se sale del margen de este proyecto y para los cuales se han propuesto diferentes estudios complementarios más amplios en el trabajo original.

Es importante destacar que, como se puede apreciar en las gráficas de rayos X, en muchos casos unos óxidos o elementos desaparecen entre los diferentes análisis (puede ser por el margen de error). Debido a que el análisis de los rayos X carece de la precisión que se necesita en este estudio para hacer un buen análisis cuantitativo, se concluye que los resultados de los rayos X no son suficientes y se requiere de algún estudio o tratamiento adicional para realizar un análisis que se pueda contrastar con los resultados obtenidos y así reforzar las futuras hipótesis. Se ha llevado a cabo un análisis y tratamiento de imagen para apoyar estos datos procedentes de los rayos X pero la conclusión ha sido que tras 14 días, no se puede realizar un análisis cuantitativo 100% ya que se carece de los suficientes datos (habría que volver al laboratorio y ha sido imposible debido a la crisis sanitaria).

Tras este altercado, se ha optado por afirmar que, de forma cualitativa, los productos de degradación aumentan con el tiempo de forma considerable, obteniéndose el objetivo de aumentar la velocidad de degradación de forma notable que se indica inicialmente.

2.2 Pastilla SPS *bulk* de polvo Fe₅Mg sin degradar

El objetivo final del proyecto es pasar del polvo una vez aleado al estado consolidado o *bulk* y estudiar su

estabilidad inmediatamente tras el proceso para su posterior post-procesado y aplicación industrial.

En la figura 9 se muestra una de las pastillas conseguidas tras 5 procesos con diferentes parámetros de ensayo de la técnica Spark Plasma Sintering (SPS) recogidos en el documento original, en las cuales se aprecia una diferencia en la porosidad dependiendo de las variables de la temperatura y la presión aplicadas (figura 10). Se ha conseguido con éxito consolidar el polvo de Fe_3Mg sin afectar al equilibrio metaestable de la aleación mecánica gracias a la gran velocidad de aplicación térmica y de presión de la técnica.

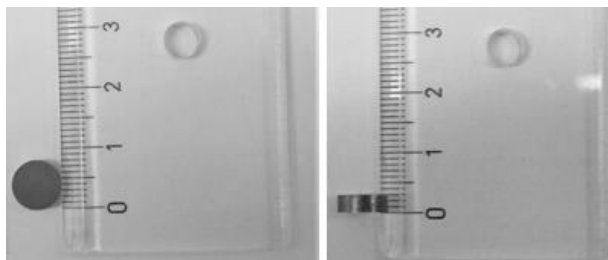


Figura 9. Pastilla consolidada del polvo Fe_3Mg tras la técnica de Spark Plasma Sintering (SPS).

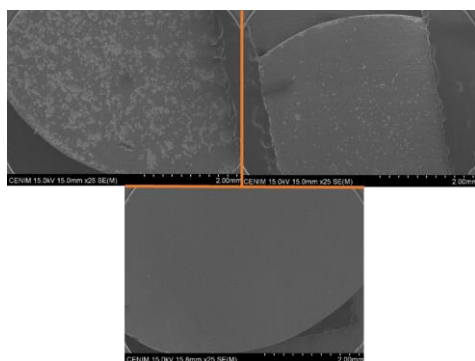


Figura 10. Pastillas consolidadas del polvo Fe_3Mg tras la técnica de Spark Plasma Sintering (SPS). De la primera (arriba izquierda) a la última (abajo) se han aumentado los parámetros de temperatura y presión, consiguiendo menos porosidad.

Tras estudiar al microscopio electrónico las muestras de SPS, se ha hecho un estudio de rayos X sobre la estabilidad de la composición química (figura 11), obteniéndose resultados muy positivos en los que hay presencia mínima de óxidos (15% aproximadamente) tras los procesos por los que ha pasado la muestra. No ha aumentado la degradación de forma palpable o crítica durante la consolidación del polvo, por lo que esta técnica es elegible para seguir en estudio constante sobre esta aleación.

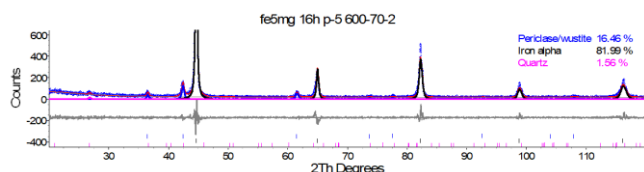


Figura 11. Análisis de rayos X de la pastilla menos porosa conseguida por SPS en la que se aprecia una cantidad pequeña de óxidos básicos.

Como se ve en las figuras 10 y 11, la técnica SPS es muy interesante para controlar la porosidad de la muestra sin alterar su estabilidad y composición, y así poder personalizar las características y parámetros del material antes del postprocesado.

3.- CONCLUSIONES.

La función biodegradable del material ha sido mejorada debido a la adición de Mg: se ha mejorado considerablemente la velocidad de degradación del material base (el hierro), la cual era extremadamente lenta. Es una aleación mecánica prometedora para su inserción en el organismo y es un material más sostenible que las prótesis permanentes y su carácter biodegradable lo hace menos abrasivo para el organismo a largo plazo. Así mismo, se ha conseguido satisfactoriamente consolidar en una pieza la aleación que inicialmente estaba en polvo mediante SPS, paso inicial clave para un posterior procesado y producción.

Aunque la industrialización de estos materiales es compleja todavía, los materiales base de los que se parte son fáciles de conseguir y económicos. Es necesario encontrar un método de consolidación que siga el esquema del SPS y que sea económico y viable para mecanizar y producir estos materiales a mayor escala y poder aplicarlos al mundo biosanitario, ya que el acceso a esta técnica es muy limitado actualmente.

Se ha demostrado que es posible producir esta aleación mejorando sus propiedades biodegradables y que se puede conformar de manera básica sin que haya una pérdida apreciable de propiedades físicas y químicas.

Es interesante destacar que, tras conocer las limitaciones de este proyecto durante el proceso, se han llegado a proponer estudios específicos que aumenten este campo de conocimiento considerablemente a mayor escala. Todos los estudios propuestos están recogidos en el documento original.

4.- REFERENCIAS

Este texto es un resumen destacando los mayores logros del proyecto del mismo título, el cual es la referencia principal.

Las referencias citadas en el presente documento, el cual es un resumen del original, son las siguientes:

[2] Xie, Takada, Kanetaka, “Development of high performance MgFe alloys as potential biodegradable materials”, Elsevier, 2016.

[4] Moravej, Mantovani, “Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities”, MDPI, 2011.

[7] Huafang Li, Yufeng Zheng, Ling Qin, “Progress of Biodegradable Metals”, Progress in Natural Science: Materials International, 2014.