

Korozja biomedycznych stopów magnezu w roztworze Ringera

U. Pleśniak, I. Kot*, H. Krawiec

Akademia Górniczo Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Odlewnictwa,
Katedra Chemii i Korozji Metali ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

*Kontakt korespondencyjny: iwona.kot@o2.pl

Otrzymano 22.10.2013, zaakceptowano do druku 12.12.2013

Streszczenie

Stopy magnezu dzięki dobrym właściwościom mechanicznym oraz małej gęstości (od 1,74 - 2,0 g/cm³) znalazły zastosowanie w przemyśle samochodowym, lotniczym, a także elektronicznym. Badania prowadzone w ostatnich latach wykazały, że magnez jest pierwiastkiem wykazującym dużą biogodność z organizmem człowieka, łatwo ulega resorpcji i nie powoduje reakcji alergicznych. Od kilkunastu lat na świecie prowadzi się badania nad stopami magnezu, w celu wykorzystania ich jako biodegradowalne implanty w kardiochirurgii i ortopedii (np. resorbowalne szpilki kostne służące do stabilizacji pękniętej kości). Jednym z głównych problemów występujących przy wykorzystywaniu stopów magnezu jako implantów jest zjawisko korozji w roztworach fizjologicznych.

Niniejsza praca opisuje próbę podniesienia odporności korozyjnej biomedycznych stopów magnezu, za pomocą nietoksycznych powłok nanoszonych na drodze elektrolitycznej. Stopy magnezu typu Mg1Ca, Mg1Ca1Si oraz AZ91 ulegają intensywnemu roztwarzaniu w roztworach fizjologicznych. Stopy te wykazują odpowiednio wysokie właściwości mechaniczne, by wykorzystywać je w implantologii. Główną zaletą ich zastosowania byłoby zmniejszenie kosztów leczenia, a także czasu rekonwalescencji pacjenta. Skład takich stopów powinien zawierać nieszkodliwe dla organizmu człowieka pierwiastki. Powłoki natomiast powinny powodować optymalny czas pozostania implantu w tkance i nie wprowadzać podczas swojego rozpuszczania niebezpiecznych składników.

Badania odporności korozyjnej stopów Mg1Ca, Mg1Ca1Si, AZ91 wykonano w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C. Badania korozyjne wykonano przy użyciu techniki potencjodynamicznej i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. W celu podniesienia odporności korozyjnej, badane stopy magnezu pokryto powłokami ochronnymi naniesionymi na drodze elektrochemicznej z alkalicznych roztworów zawierających jony fluorkowe i szkło wodne.

Słowa kluczowe: biomedyczne stopy magnezu, roztwór Ringera, powłoki, korozja

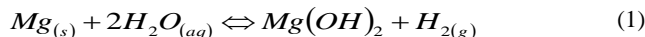
1. Wprowadzenie

Stopy magnezu charakteryzują się niską gęstością ($\rho = 1,74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) oraz wysokimi właściwościami mechanicznymi, co coraz częściej zachęca konstruktorów do wykorzystywania ich w wielu gałęziach przemysłu, przede wszystkim w lotnictwie i przemyśle samochodowym [1 – 4]. Poza tymi zaletami stopy magnezu wykazują również dobrą biokompatybilność z ludzkim organizmem, a to przemawia za prowadzeniem badań w celu sprawdzenia

możliwości stosowania stopów magnezu w implantologii, zastosowanie w ortopedii (śruby, płyty, kołki) oraz kardiochirurgii (stenty). Biodegradowalne implanty magnezowe po wyleczeniu tkanki same ulegałyby rozpuszczeniu, wydaleniu lub wchłonięciu przez ludzki organizm [5,6]. Wiązałoby się to ze skróceniem rekonwalescencji pacjentów, a także obniżeniem kosztów leczenia. Skład biomedycznych stopów magnezu musi być tak dobrany, by nie wprowadzać do organizmu pierwiastków czy substancji toksycznych. Niestety korozja magnezu w fizjologicznym pH przebiega zbyt szybko, powodując niedoleczenie tkanki. W celu

spowolnienia tego procesu stosując się powłoki ochronne. Ich skład powinien być odpowiednio dobrany i bezpieczny dla organizmu. Testy kliniczne przeprowadzone na zwierzętach zakończyły się powodzeniem [7, 8].

Poza małą gęstością i biogodnością z organizmem ludzkim stopy magnezu wykazują inne właściwości, które pozwalają rozpatrywać je do wykorzystania w implantologii. Materiały te mają odporność na kruche pękanie przewyższającą odporność materiałów ceramicznych używanych jako biomateriały, moduł sprężystości i wytrzymałość na ściskanie, które są bliższe wartościom odpowiadającym naturalnej kości, niż w przypadku innych powszechnie stosowanych implantów metalowych. Co więcej, w organizmie człowieka magnez jest pierwiastkiem występującym jako czwarty pod względem ilości w tkance kostnej; jest on kofaktorem dla wielu enzymów oraz stabilizatorem struktury DNA i RNA [9, 10]. Dużym problemem w stosowaniu stopów magnezu w implantologii jest ich zbyt szybka korozja w płynach wewnątrz organizmów żywych; powodująca spadek właściwości mechanicznych implantu, a w ostateczności prowadzi do niedostatecznego uzdrowienia tkanki. Korozja stopów magnezu w środowisku wodnym przebiega zgodnie z następującą reakcją:



Biodegradowalne stopy magnezu muszą mieć dokładnie określony skład chemiczny. Z powodu gwałtownego przebiegu procesu korozji nie mogą zawierać pierwiastków toksycznych i powodujących alergię. Odporność korozyjną poprawia się nakładając na stopy powłoki ochronne. Najważniejszy jest odpowiedni dobór ich składu chemicznego, aby produkty rozpuszczania zarówno stopu jak i powłok nie były szkodliwe dla organizmu człowieka. Wpływ na jakość powłoki mają również powierzchnia i sposób przygotowania pokrywającego stopu, a także sam sposób nakładania [9, 10].

2. Część eksperymentalna

Badania odporności korozyjnej przeprowadzono na stopie AZ91, oraz biomedycznych stopach Mg1Ca, Mg1Ca1Si w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C. Skład chemiczny stopu AZ91 wyrażony w procentach wagowych jest następujący: Zn: 0.6%, Al: 9.03%, Mn 0.2%, Fe 0.003%, Mg 90.2%. Z kolei skład chemiczny stopu Mg1Ca wyrażony w procentach wagowych jest następujący (99% Mg, 1% Ca), a stopu Mg1Ca1Si (98% Mg, 1% Ca i 1% Si).

Badania elektrochemiczne były prowadzone w roztworze Ringera o następującym składzie chemicznym: 8,6 g/dm³ NaCl, 0,3 g/dm³ KCl i 0,33 g/dm³ CaCl₂. Próbkę stopów magnezu zarówno do badań korozyjnych jak i do nakładania powłok były szlifowane na papierach ściernych o gradacji od 1200 do 4000, a następnie polerowane na pastach diamentowych o gradacji 3 i 1 μm. Po każdym etapie polerowania, próbki były czyszczone w etanolu za pomocą ultradźwięków. Na tak przygotowaną powierzchnię osadzono elektrochemicznie powłokę ochronną z roztworu zawierającego: 0,6 g KOH, 1 g NaF, 97 cm³ H₂O i 3 cm³ szkła wodnego Na₂O*SiO₂*2H₂O, czas trwania elektrolizy 90 minut, gęstość prądu osadzania 30 mA/cm², temperatura osadzania 20 °C. Stop magnezu, na którym osadzano powłokę był katodą, natomiast anodą była siatka platynowa. Na badany stop przyłożono taką wartość

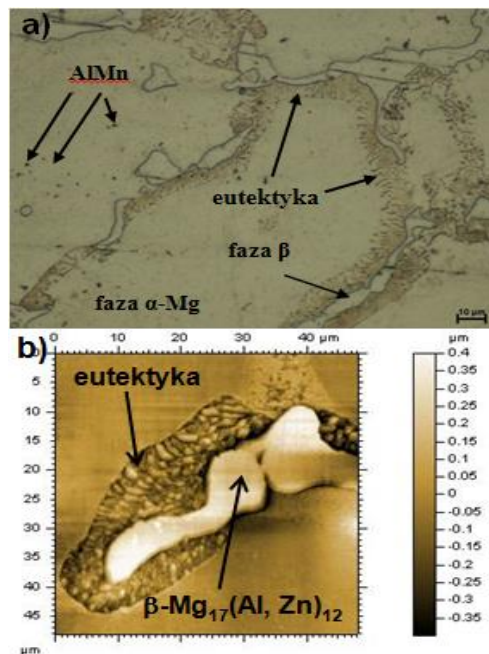
potencjału aby gęstość prądu była 30 mA/cm² i prowadzono elektrolizę przez 90 min. Stopy magnezu z naniesioną powłoką suszono na wolnym powietrzu przez 24 godziny.

Przygotowane próbki poddano badaniom polaryzacyjnym (krzywe polaryzacyjne LSV, potencjał korozyjny, elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna), które zostały wykonane przy użyciu potencjostatu Autolab PGSTAT 302N. Wszystkie badania polaryzacyjne wykonano w układzie trójelektrodowym. Elektroda pomocniczą była siatka platynowa, natomiast jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chlorosrebrną Ag/AgCl (3,5M KCl). Do pomiaru w temperaturze 37 °C zastosowano łaźnię wodną, która pozwalała utrzymywać stabilną temperaturę roztworu Ringera.

3. Wyniki badań i dyskusja

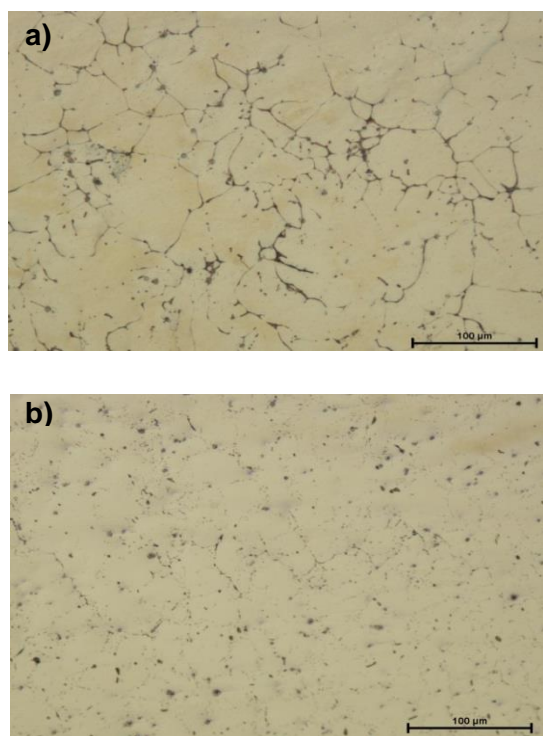
3.1. Mikrostruktura stopu AZ91 i biomedycznych stopów magnezu MgCa1 i MgCa1Si1

Rysunek 1 przedstawia zdjęcia mikrostruktury stopu AZ91 po mechanicznym polerowaniu (rys. 1a), oraz topografię powierzchni stopu po trawieniu Nitalem (rys. 1b). Jak pokazano na rysunku 1 i w pracy [11], mikrostruktura stopu AZ91 jest złożona, występują tu następujące fazy: faza pierwotna α-Mg, β-Mg₁₇(Al, Zn)₁₂, wydzielenia AlMn. Wokół fazy β występuje eutektyka będąca mieszaniną dwóch faz α-Mg, β-Mg₁₇(Al, Zn)₁₂ rys. 1b. Taka złożona mikrostruktura ma istotny wpływ na elektrochemiczne zachowanie się stopu.



Rys. 1. Mikrostruktura stopu AZ91 po mechanicznym polerowaniu (a), topografia powierzchni stopu AZ91 po trawieniu Nitalem (3% HCl-C₂H₅OH)

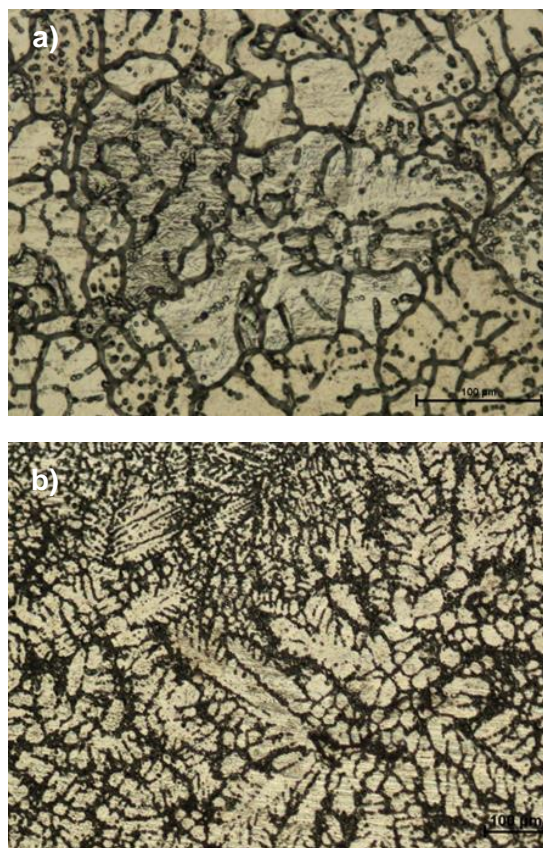
Rysunek 2 przedstawia zdjęcia mikrostruktury stopu Mg1Ca i Mg1Ca1Si po mechanicznym polerowaniu. Na granicach ziaren stopu Mg1Ca (rys. 2a) widoczne są wydzielenia fazy Mg₂Ca, która jest bardziej aktywna niż osnowa, co powoduje zwiększenie szybkości korozji stopu [12, 13]. Stop Mg1Ca1Si wykazuje drobnoziarnistą mikrostrukturę (rys. 2b), na granicach ziaren występują liczne drobne wydzielenia typu Mg₂Si, SiMgCa [5]. Trawienie stopu Mg1Ca oraz Mg1Ca1Si w wodnym roztworze kwasu octowego ujawnia wyraźną mikrostrukturę dendrytyczną (rys. 3). Dodatek krzemu istotnie zmienia morfologię dendrytów (rys. 3b). Stop Mg1Ca1Si posiada dendryty w pełni rozbudowane (widoczne na rys. 3b ramiona I i II rzędu).



Rys. 2. Mikrostruktura stopu Mg1Ca oraz stopu Mg1Ca1Si po mechanicznym polerowaniu (a, b)

Roztwór Ringera zawiera agresywne jony chlorkowe, w związku z tym na stopy magnezu naniesiono dwa rodzaje powłok w celu podniesienia ich odporności korozyjnej. Przykładowe zdjęcia powierzchni stopów magnezu Mg1Ca i Mg1Ca1Si z naniesionymi powłokami fluorkowymi i szkłem wodnym przedstawia rysunek 4.

Jak widać na zdjęciach (rys. 4), nałożona powłoka nie ma jednorodnej struktury, co będzie miało wpływ na właściwości ochronne stopu.

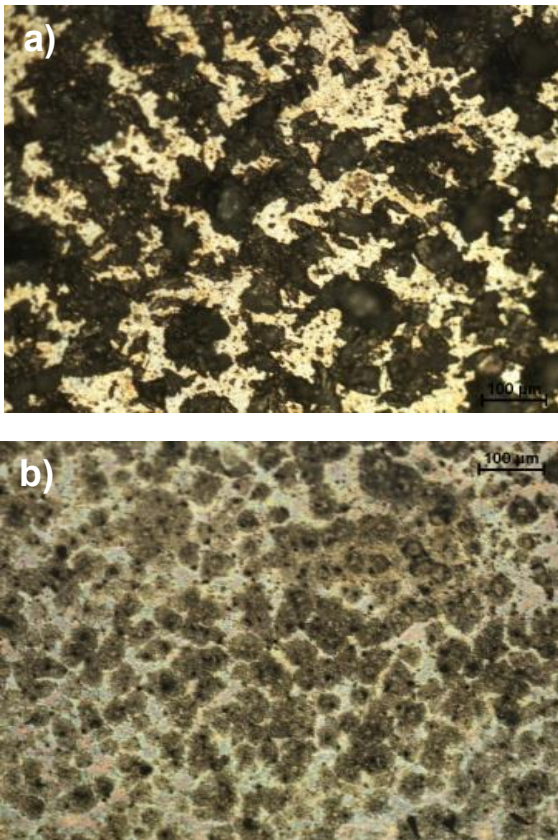


Rys. 3. Mikrostruktura obu stopów wytrawiona w roztworze kwasu octowego (a – Mg1Ca, b – Mg1Ca1Si)

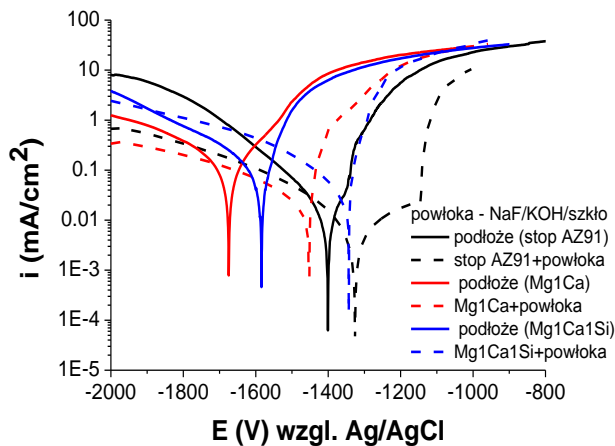
3.2. Elektrochemiczne zachowanie się stopu AZ91 oraz biomedycznych stopów magnezu Mg1Ca i Mg1Ca1Si w roztworze Ringera

Badania elektrochemicznego zachowania się stopu AZ91 oraz biomedycznych stopów magnezu zostały przeprowadzone w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C.

Odporność na korozję wytworzonych powłok ochronnych na stopach magnezu oceniano na podstawie przebiegu krzywych polaryzacji wykonanych metodą potencjodynamiczną w roztworze Ringera w temp. 37 °C. Krzywe polaryzacyjne zarejestrowano z szybkością zmiany potencjału 1 mV/s. Rysunek 5 przedstawia krzywe polaryzacyjne wykonane dla stopu AZ91 oraz biomedycznych stopów magnezu Mg1Ca i Mg1Ca1Si zarejestrowane po mechanicznym polerowaniu, a także po nałożeniu powłoki ochronnej (NaF/KOH/szkło wodne/woda) w roztworze Ringera.



Rys. 4. Mikrostruktura stopu Mg1Ca (a) oraz stopu Mg1Ca1Si (b) po nałożeniu powłoki ochronnej (NaF/KOH/szkło wodne)

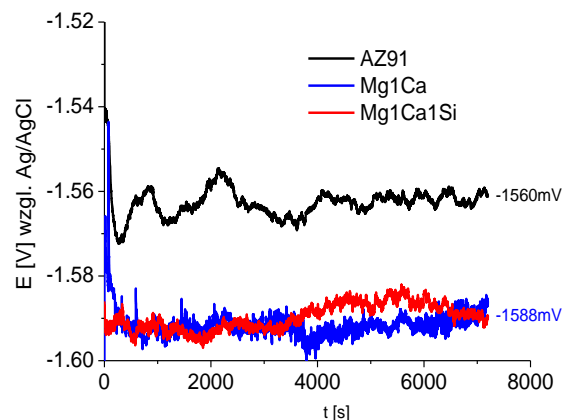


Rys. 5. Krzywe polaryzacyjne dla stopu AZ91 oraz Mg1Ca i Mg1Ca1Si w roztworze Ringera z naniesionymi na stopy magnezu powłokami ochronnymi

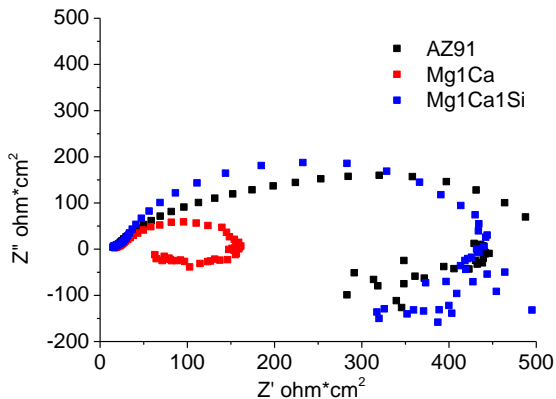
Przebieg krzywej polaryzacyjnej zarejestrowanej dla stopu AZ91 wskazuje, że stop ten ulega aktywnemu roztwarzaniu natomiast stopy biomedyczne Mg1Ca i Mg1Ca1Si wykazywały większą aktywność korozyjną. Stop AZ91 posiada najwyższą

odporność korozyjną, gdyż zawiera glin (aluminium), który jest pierwiastkiem łatwo pasywowującym się dzięki czemu podnosi odporność na korozję stopów magnezu. Nałożenie powłok ochronnych powoduje przesunięcie potencjału bezprądowego w kierunku wyższych wartości. Ponadto zarejestrowano znacznie niższe wartości gęstości prądów zarówno w obszarze katodowym jak i anodowym. Niskie wartości gęstości prądów w obszarze anodowym były związane z tworzeniem się trudno rozpuszczalnej warstwy fluorków i adsorpcją tlenku krzemu na powierzchni stopu. Na podstawie zarejestrowanych krzywych polaryzacyjnych badanych powłok dla stopu AZ91 oraz stopu Mg1Ca gęstości prądów katodowych były niższe od gęstości prądu katodowego niemodyfikowanych podłoży. Potencjał przejścia katodowo-anodowego (potencjał bezprądowy) stopów magnezu z powłokami ochronnymi ma wyższe wartości względem niemodyfikowanego podłoża.

W celu określenia skuteczności zabezpieczenia stopów Mg przed korozją za pomocą powłok ochronnych wykonano pomiary techniką elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej przy potencjale korozyjnym (OCP ang. open circuit potential). Potencjał korozyjny był mierzony przez dwie godziny (rys. 6a), następnie zarejestrowano przy tej wartości potencjału widmo impedancyjne (rys. 7). Potencjał korozyjny dla wszystkich stopów osiągał stabilną wartość po około 3000 sekund (rys. 6). Przebieg widm impedancyjnych wskazuje na podobny mechanizm korozji dla wszystkich stopów. Przy wysokich częstotliwościach widoczna jest pętla pojemnościowa, natomiast przy niskich częstotliwościach jest obecna wyraźna pętla indukcyjna. Obecność pętli indukcyjnej jest związana w tym przypadku z silną adsorpcją produktów korozji na powierzchni stopu. Najmniejszą odporność na korozję nawet po nałożeniu powłoki ochronnej wykazuje stop Mg1Ca, który wykazuje znacznie mniejszą średnicę pętli pojemnościowej i indukcyjnej. Z kolei odporność korozyjna stopów AZ91 i Mg1Ca1Si pokrytych powłokami jest podobna (rys. 7).



Rys. 6. Krzywe OCP dla stopów AZ91, Mg1Ca i MgCa1Si w roztworze Ringera



Rys. 7. Krzywe EIS dla stopów AZ91, Mg1Ca i Mg1Ca1Si w roztworze Ringera

4. Podsumowanie

Zastosowana powłoka ochronna KOH/NaF/szkło wodne/H₂O znacznie podwyższa odporność korozyjną stopu AZ91 oraz biomedycznych stopów magnezu Mg1Ca, Mg1Ca1Si w roztworze Ringera w temperaturze 37 °C. Duża reaktywność oraz niejednorodność struktury stopów magnezu w znacznym stopniu utrudniają otrzymanie powłok dobrej jakości. Istotną rolę przy nakładaniu powłok ochronnych odgrywa czas nanoszenia powłoki oraz gęstość prądu oraz skład chemiczny elektrolitu. Stosowanie powłok ochronnych powoduje obniżenie gęstości prądów katodowych stopów magnezu oraz wzrost potencjału przejścia katodowo-anodowego (potencjał bezprądowy) w kierunku bardziej dodatnich wartości, a także obniżenie gęstości prądów anodowych w porównaniu do stopów bez powłok ochronnych.

Podziękowania

Praca wykonana w ramach doktoranckiego grantu dziekańskiego nr 15.11.170.481

Literatura

- [1] Zhang, J., Wu, Ch. (2010). Corrosion and protection of magnesium Alloys - a review of the patent literature. *Recent Patents on Corrosion Science* 2 55÷68.
- [2] Singh Raman, R.K. (2004). The role of microstructure in localized corrosion of magnesium alloys. *Metall. Mater. Trans.* 35A 2525÷2531.
- [3] Ghali, E., Dietzel, W., Kainer, K.U. (2004). Testing of general and localized corrosion of magnesium alloys: A critical review. *J. Mater. Eng. and Perf.* 13 517÷529.
- [4] Kojima, Y. (2000). Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys. *Mater. Sci. Forum* 350-351 3÷17.
- [5] Xin, Y., Hu, T., Chu, P.K. (2011). In vitro studies biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. *Acta Biomat.* 7 1452÷1459.
- [6] Gu, X.N., Zheng, Y.F. & Chen, L.J. (2009). Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg–Ca, AZ31, AZ91 alloys. *Biomed. Mater.* 4 065011.
- [7] Waksman, R., Pakala, R., Kuchulakanti, P.K., Baffour, R., Hellinga, D., Seabron, R., et al. (2006). Safety and efficacy of bioabsorbable magnesium alloy stents in porcine coronary arteries. *Catheter Cardiovasc Interv.* 68 (4):607÷617.
- [8] Waksman, R., Pakala, R., Hellinga, D., Baffour, R., Kuchulakanti, P., Seabron, R., et al. (2005) Effect of bioabsorbable magnesium alloy stent on neointimal formation in a porcine coronary model. *Eur. Heart J.* 26 417÷418.
- [9] Praca inżynierska: Pleśniak U. (2013). *Korozja biomedycznych stopów magnezu w płynach fizjologicznych.* Akademia Górniczo – Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, Kraków.
- [10] GU, X.N., ZHENG, Y.F. (2010). A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Mater. Sci. China* 4(2): 111.
- [11] Krawiec, H., Stanek, S., Vignal, V., Lelito, J., Suchy, J. (2011). The use of microcapillary techniques to study the corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy at the microscale. *Corr. Sci.* 53 3108÷3113.
- [12] Li, Z., Gu, X., Lou, S., Zheng, Y. (2008). The development of binary Mg–Ca alloys for use as biodegradable materials within bone. *Biomater.* 29 1329÷1344.
- [13] Gu, X.N., Zheng, W., Cheng, Y., Zheng, Y.F. (2009). A study on alkaline heat treated Mg–Ca alloy for the control of the biocorrosion rate. *Acta Biomater.* 5 2790÷2799.

Corrosion of Biomedical Magnesium Alloys in Ringer's Solution

Abstract

Magnesium alloys due to good mechanical properties and low density (from 1.74 - 2.0 g / cm³) have been applied in various industries e.g. automotive industry, aviation industry and electronics. Research in recent years has shown that magnesium is a chemical element exhibiting a high biocompatibility with the human body, it is easily resorbed and does not cause allergic reactions. Recently the magnesium alloys are used as biodegradable implants in cardiac surgery and orthopedics (e.g. resorbable bone pins used to stabilize the broken bone). One of the main problems to use magnesium alloys as implants is the corrosion in physiological solutions.

This paper describes an attempt to improve the corrosion resistance of biomedical magnesium alloys using non-toxic coatings applied through the electrolyte. Magnesium alloys (Mg1Ca, Mg1Ca1Si and AZ91) undergo intensive degradation in physiological solutions. These alloys exhibit a sufficiently high mechanical properties, to use them as a implants. The major advantage of their use would be to reduce the cost of treatment, and patient recovery time. The composition of such alloys should contain harmless to the human body chemical elements. While coatings should cause the optimal duration of stay of the implant in the tissue and not to introduce during its dissolution toxic elements. Corrosion resistance tests of these alloys (Mg1Ca, Mg1Ca1Si, AZ91) were performed in Ringer's solution at 37 °C using the linear sweep voltamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. In order to improve the corrosion resistance of magnesium alloys the protective coatings were deposited from alkaline solution containing fluoride ions and water glass.