

ANÁLISIS DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN BIOMATERIALES USANDO DIMENSIÓN DE HAUSDORFF

C.G. Nava-Dino¹, J.G. Chacón Nava², A. Martínez-Villafañe²

¹Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ingeniería. Circuito Universitario Campus II., Campus Universitario 2 Chihuahua, Chih. C.P. 31125. México. Tel. (52) 614- 442-95-00

²Departamento de Integridad y Diseño de Materiales Compuestos. Centro de Investigación en Materiales Avanzados. S.C. CIMAV. Miguel de Cervantes No 120 Complejo Industrial Chihuahua, C.P 31109, Chihuahua, Chih. México.

Tel. 614-4-39-11-45, Fax +52 (614) 439 4823

ndino@uach.mx, jose.chacon@cimav.edu.mx, martinez.villafane@cimav.edu.mx

RESUMEN

El presente trabajo de investigación intenta comprender mediante la detección de objetos pequeños (Hausdorff) y dimensión fractal, el estudio relacionado a las imágenes digitales (micrografías) obtenidas mediante el microscopio de barrido (MEB); de muestras de la aleación de Ti-15Mo. Dicha aleación es comúnmente usada para implantes biomédicos. Los análisis fueron utilizados para estudiar los cambios en las superficies de las muestras. Las imágenes digitales permiten analizar la dimensión fractal de las imágenes antes y después de que las mismas son sometidas a un ambiente corrosivo. Los resultados obtenidos, así como las características distintivas de las superficies de las muestras, permiten predecir el comportamiento de los productos de corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

El Titanio y sus aleaciones han sido ampliamente utilizados por sus muchas aplicaciones biomédicas como lo son su baja densidad, excelente biocompatibilidad, resistencia a la corrosión y propiedades mecánicas [1]. En años recientes, las aleaciones de titanio del tipo β , en particular las relacionadas a Ti-Mo han recibido considerable atención en la ciencia de biomateriales debido a que ofrecen significativa resistencia a la corrosión y biocompatibilidad mecánica [2]. La resistencia a la corrosión específicamente en la aleación Ti-15Mo ha demostrado ser alta, previendo la corrosión por picadura [3]; sin embargo dicha resistencia a la corrosión depende de varios factores como lo es su microestructura, composición y el ambiente.

Una de las soluciones utilizadas como medio para simular ambientes humanos es la solución de Hank's debido a su parecido con el ambiente corporal humano [4-5].

2. DESARROLLO

Para llevar a cabo este trabajo de investigación las muestras fueron generadas mediante la técnica de molienda mecánica [6], en un molino SPEX 8000 M para producir la aleación de Ti-15Mo. Posteriormente las muestras fueron compactadas y encapsuladas en resina epoxica sin efectuar un proceso de sinterización en ellas.

Debido a la ausencia de sinterización las muestras fueron pulidas bajo las técnicas de metalografía bajo la norma de ASTM G1 para preparar muestras que serán sometidas a técnicas electroquímicas, pero sin llegar a un acabado espejo. Este procedimiento fue efectuado con la finalidad de evitar la pérdida de muestra con el proceso de metalografía. Posteriormente se obtuvieron las micrografías en un microscopio de barrido marca JEOL 5800-LV antes de efectuar sobre ellas las pruebas de ruido electroquímico y después de haber implementado la técnica de ruido electroquímico. Al obtener las micrografías antes y después de obtener los productos de corrosión se analizaron los resultados mediante Hausdorff con la ayuda del software Matlab y en particular del modulo Fraclab [7].

2.1. Técnica de aleado mecánico

El aleado mecánico (AM) es una técnica que consiste en la repetición de impactos del medio de

molienda (bolas) entre sí y con la superficie interna del recipiente, en una atmósfera inerte [8-9]. Esta técnica consiste en el procesamiento de polvos que permite la producción de materiales homogéneos partiendo del mezclado de polvos elementales [10]. Para el caso del titanio esta técnica ha sido limitada debido a la reactividad del mismo, en esta investigación se realizaron los tiempos de molienda a 0, 3 y 5 horas; tomando como blanco las muestras de 0h. La figura 1 muestra un análisis en EDS (Espectroscopia de energía dispersiva) donde se observa el contenido de las muestras de 5h donde se puede corroborar que el contenido de las muestras es de titanio y molibdeno. Se hace hincapié en las muestras de 5h, ya que en estos tiempos de molienda fue donde se localizaron los cambios significativos de productos de corrosión, siendo esto parte significativa de este trabajo ya que no se han localizado reportes donde se produzcan por medio de aleado mecánico muestras de Ti-15Mo donde se reporten las horas donde las muestras permanezcan estables y sin contaminación, debido a reactividad del titanio.

Después se analizaron las muestras en microscopia de barrido antes de efectuar las pruebas de ruido electroquímico. En la figura 2 se observa una muestra de 5h de molienda.

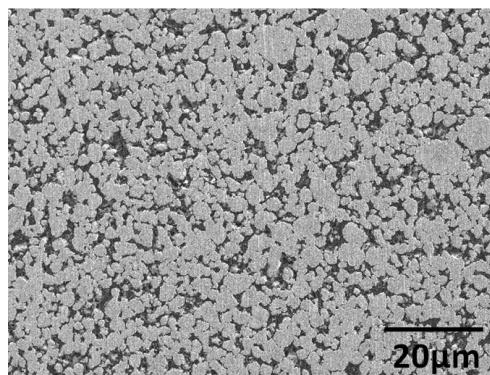


Figura 2. Micrografía de muestra de 5h de molienda.

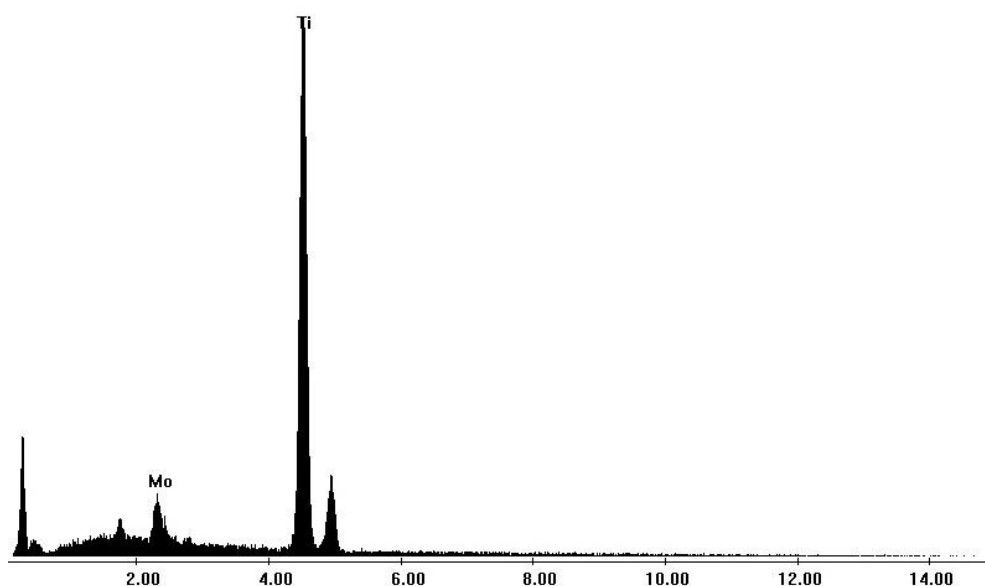


Figura 1. Análisis de la muestras de Ti-15Mo a 5h por medio de EDS.

2.2. Pruebas electroquímicas

La implementación de la técnica de ruido electroquímico representa en la actualidad una buena técnica para conocer el comportamiento de la corrosión en metales [11-12]. En esta investigación se utilizó como electrodo de referencia a un electrodo de calomel (RE1), como electrodo auxiliar a un electrodo de platino (CE) y como el electrodo de trabajo la muestra de Ti-15Mo en verde (RE2). Los electrodos de trabajo se muestran en la figura 3.

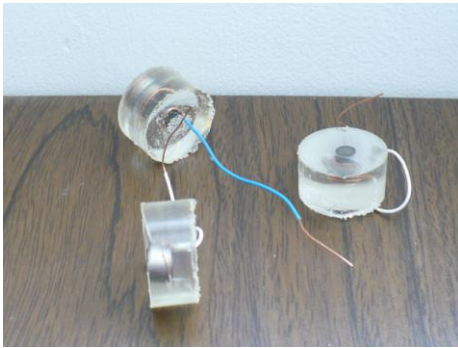


Figura 3. Muestras encapsuladas de Ti-15Mo

Como medio de experimentación se utilizó la solución de Hank's la cual fue preparada en laboratorio como una medida de mayor control de la solución. Las pruebas fueron generadas con repetitividad de 3, a 2048 puntos con 0.7 seg en un equipo Solartron 1287 a una temperatura de $\pm 37^\circ\text{C}$ para simular la temperatura corporal humana.

2.3. Detección de Objetos (Hausdorff)

La dimensión de Hausdorff es una generalización métrica del concepto de dimensión de un espacio topológico, que permite definir una dimensión fraccionaria. La medida fue introducida hacia 1917 Hausdorff, aunque fue estudiada mucho más extensivamente por Besicovitch a quien se deben la medida de Hausdorff, así como la dimensión [13-14]. La dimensión de Hausdorff \dim_H es calculada con relación a un objeto fractal [15].

$$\dim_H(F) := \sup\{s : H^s(F) = \infty\} := \inf\{s : H^s(F) = 0\} \quad (1)$$

3. RESULTADOS

En la figura 4, se muestra la imagen de una muestra de 5h de Ti-15Mo con sus productos de corrosión, en dicha imagen los aumentos tuvieron que incrementarse para poder observar los productos de corrosión localizados en los granos del material. En la tabla 1 se observan los valores de EN (*electrochemical noise*) acompañados de sus respectivos valores de dimensión de Hausdorff. Los valores obtenidos de la dimensión de Hausdorff muestran la estrecha conexión que existe con los productos de corrosión, dichos valores se observan en la grafica 1.

Tabla 1. Dimensión de Hausdorff y valores de ruido electroquímico (EN).

Muestra [h]	EN Índice de localización (IL)	Tipo de corrosión	\dim_H
0	0.0738	Mixta	0.82
3	0.0742	Generalizada	0.80
5	0.5326	Localizada	0.99

4. CONCLUSIONES

En otros trabajos se ha encontrado una estrecha relación de la porosidad con la relación fractal del material [16]. La relación proporcional entre el índice de localización para ruido electroquímico y la dimensión de Hausdorff obtenida mediante el procesamiento de la imagen de los productos de corrosión se observa en la gráfica de la figura 5.

La porosidad de un material es importante para que dicho material pueda ser utilizado como biomaterial, ya que de esta manera será más fácil adherirse a huesos, tejido y músculos. En este trabajo se encontró que independientemente de una buena compactación, el material de aleación partiendo de polvos siempre tendrá cierto grado de porosidad, sin embargo continua con la resistencia a la corrosión proporcionada en gran medida por las propiedades del titanio.

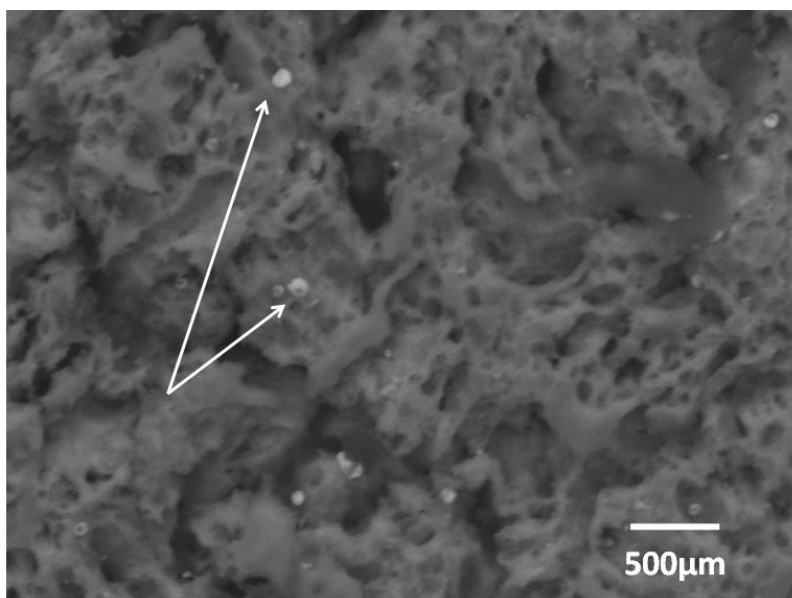


Figura 4. Productos de corrosión de muestra de Ti-15Mo en solución de Hank's.

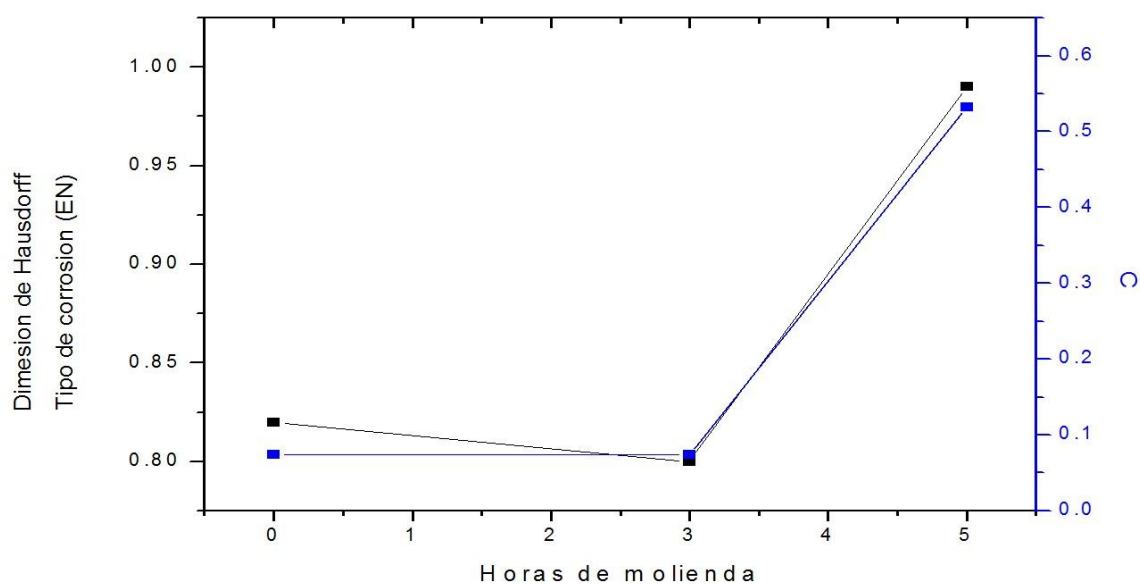


Figura 5. Relación entre las horas de molienda, Índice de localización- *Index Location* (IL) y dimensión de Hausdorff

En medida que se incrementen las horas de molienda, será más factible que el tipo de corrosión sea localizada y que su dimensión de Hausdorff incremente. El presente trabajo representa un buen inicio para predecir el comportamiento de los productos de corrosión en muestras sin sinterizar generadas mediante la técnica de aleado mecánico, reduciendo costos de sinterización en la fabricación de nuevos materiales para implantes. Algunos autores comienzan a interesarse en los resultados de muestras de titanio producidas mediante aleado mecánico, con otro tipo de materiales de aleación [17].

En otras investigaciones desarrolladas por los autores del presente trabajo, es notable observar que para otras aleaciones basadas en titanio, como lo es Ti-6Al-4V. La resistencia a medios como la solución de Hank's, en polvos compactados han generado un comportamiento similar al de aquellas muestras que fueron sinterizadas por diversos medios [18]. Es importante destacar que respecto al manejo de imágenes en el software Fraclab, se requieren estudios más profundos con respecto a los resultados obtenidos. Esto debido a pérdidas de información que pueden generarse al obtener las micrografías y a la vez la técnica de cálculo previo a efectuar los análisis de Hausdorff. Otros trabajos de investigación que han apoyado sus resultados empleado el software Fraclab señalan que los datos obtenidos son considerablemente buenos mediante varias técnicas de análisis como lo es el exponente de Hölder y que a su vez partiendo de estos valores es posible analizar la señal de las pruebas electroquímicas de corrosión [20]. Para algunos otros estudios, el análisis de diagramas de Nyquist en procesamiento de señales obtenidas de productos de corrosión

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Satendra Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Saravana Kumar, Influence of fluoride ion on the electrochemical behaviour of b-Ti alloy for dental implant application, *Corrosion Science* 52, 1721–1727 (2010)
- [2] P. Majumdera, S.B. Singh, S. Dhara, M. Chakraborty, Influence of *in situ* TiB reinforcements and role of heat treatment on mechanical properties and biocompatibility of β Ti-alloys, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 10, 1–12 (2012)
- [3] X.H. Min, S. Emura, T. Nishimura, L. Zhanga, S. Tamilselvi, K. Tsuchiya, K. Tsuzaki, Effects of α phase precipitation on crevice corrosion and tensile strength in Ti–15Mo alloy, *Materials Science and Engineering A* 527, 1480–1488. (2010)
- [4] M. Karthega, V. Raman, N. Rajendran, Influence of potential on the electrochemical behavior of β titanium alloys in Hank's solution, *Acta Biomaterialia* 3, 1019–1023 (2007).
- [5] J.L. González-Carrasco, M.L. Escudero, F.J. Martín, M.C. García-Alonso, J. Chao, Influence of 474°C hardening of MA 956 on its corrosion behavior at room temperature, *Corrosion Science* 43, 1081-1094 (2001).
- [6] Randall M. German, *Powder Metallurgy Science*, Metal Industries Federation Princeton, (1994).
- [7] <http://fraclab.saclay.inria.fr/people>
- [8] C. Carreño-Gallardo, I. Estrada-Guel, M.A. Neri, E. Rocha-Rangel, M. Romero-Romo, C. López-Meléndez, R. Martínez-Sánchez, Carbon-coated silver nanoparticles dispersed in a 2024 aluminum alloy produced by mechanical milling, 483,355-358 (2009).
- [9] R. Pérez-Bustamante, C.D. Gómez-Esparza, I. Estrada-Guel, M. Miki-Yoshida, L. Licea-Jiménez, S.A. Pérez-García, R. Martínez-Sánchez, Microstructural and mechanical characterization of Al–MWCNT composites produced by mechanical milling, *Materials Science and Engineering A* 502,159–163 (2009).
- [10] A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, Mechanical properties and wear behavior of Al–2 wt.% Cu alloy composites reinforced by B4C nanoparticles and fabricated by mechanical milling and hot extrusion, *Materials characterization* 67, 119–128 (2012).

- [11] M. Curioni, R.A. Cottis, M. Di Natale, G.E. Thompson, Corrosion of dissimilar alloys: Electrochemical noise, *Electrochimica Acta* 56, 6318–6329 (2011).
- [12] H. Ashassi-Sorkhabi, D. Seifzadeh, M. Raghibi-Boroujeni, Analysis of electrochemical noise data in both time and frequency domains to evaluate the effect of ZnO nanopowder addition on the corrosion protection performance of epoxy coatings, *Arabian Journal of Chemistry* (2012), doi:10.1016/j.arabjc.2012.02.018.
- [13] K. Falconer, *Fractal Geometry, Mathematical Foundations and Applications*, John Wiley & Sons, 1990.
- [14] M. Fernández-Martínez, M.A. Sánchez-Granero, Fractal dimension for fractal structures: A Hausdorff approach, *Topology and its Applications* 159, 1825–1837 (2012).
- [15] L. Olsen, Hausdorff and packing dimensions of non-normal tuples of numbers: Non-linearity and divergence points, *Bull. Sci. math.* 134, 64–96 (2010).
- [16] A. Mahnboubi Soufiani, M.H. Enayati, F. Karimzadeh, Fabrication and characterization of nanostructured Ti&Al4V powder from machining scraps, *Advanced powder technology* 2, 336-340 (2010).
- [17] Maje Phasha, Kasonde Maweja, Cornelius Babst, Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations, *Journal of Alloys and Compounds* 492, 201–207 (2010).
- [18] C.G. Nava-Dino, C. López-Meléndez, R. G. Bautista-Margulis, M. A. Neri-Flores, J.G. Chacón-Nava, S.D de la Torre, J.G. Gonzalez-Rodríguez and A. Martínez-Villafañe, Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloys, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 2389 – 2402, (2012).
- [19] S.V. Muniandy, W.X. Chew, C.S. Kan, Multifractal modelling of electrochemical noise in corrosion of carbon steel, *Corrosion Science* 53, 188–200, (2011).
- [20] Lowe A., Corrosion signal processing using wavelet analysis and Nyquist diagrams. *IEEE instrumentation and measurement, Technology conference*, Anchorage, AK, USA, May 2002.