



E46928



**A NOVEL METHOD TO ENHANCE THE CORROSION RESISTANCE
OF MAGNESIUM ALLOY FOR BIOIMPLANT APPLICATION**

MISS WALLIPA OUNNAPIRUK

**A SPECIAL RESEARCH PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING)
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONKUT'S UNIVERSITY OF TECHNOLOGY THONBURI**

2010

600246550



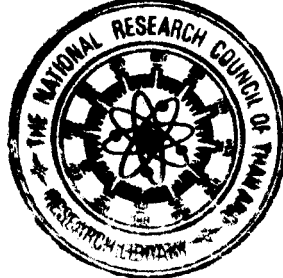
E46928

A Novel Method to Enhance the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy
for Bioimplant Application

Miss Wallipa Ounnapirok B.Eng. (Chemical Engineering)

A Special Research Project Submitted in Partial Fulfillment
of the Requirements for
the Degree of Master of Engineering (Chemical Engineering)
Faculty of Engineering
King Mongkut's University of Technology Thonburi

2010



Hong-ming Ku

(Lect. Hong-ming Ku, Ph.D.)

Chairman of Special Research
Project Committee

Jindarat Pimsamarn

(Lect. Jindarat Pimsamarn, Ph.D.)

Member and Special Research
Project Advisor

Ph Sricharoon

(Asst. Prof. Panchan Sricharoon, Ph.D.)

Member

Special Research Project Title	A Novel Method to Enhance the Corrosion Resistance of Magnesium Alloy for Bioimplant Application
Special Research Project Credits	6
Candidate	Miss Wallipa Ounnapirok
Special Research Project Advisor	Lect. Dr. Jindarat Pimsamarn
Program	Master of Engineering
Field of Study	Chemical Engineering
Department	Chemical Engineering
Faculty	Engineering
B.E.	2553

E46928**Abstract**

Currently, the demand for bioimplant applications increases continuously because of their abilities to support the repair and replacement of diseased or damaged tissues. Magnesium is very attractive for bioimplant because it is biocompatible and essential to human metabolism. When present in the human body, it forms soluble and non-toxic oxide in body fluid that is harmlessly excreted with the urine. Furthermore, it can accelerate the growth of new bone tissues. However, pure magnesium is corroded too quickly at the physiological system. As a result, the corrosion resistance of magnesium should be improved. Possible methods to improve corrosion resistance are alloying and using protective coating. The objective of this thesis is to study the coating behavior of applying non-aqueous electrolyte and pulse potential for coating calcium phosphate on magnesium alloy. Calcium phosphate was coated on the surface of AZ91 magnesium alloy using electrochemical deposition with various ratios of ethyl alcohol adding to the electrolyte (0%, 10%, 30%, 50% and 70%) and constant potential. Potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used to evaluate the corrosion under in-vitro conditions. When adding more ethyl alcohol, the thickness of coating decreased but the coating particles can cover more entirely and uniformly. For the pH values of electrolytes, adding more ethyl alcohol to the electrolyte decreased the electrolyte pH value because of the increment of hydrolysis reaction of ethyl alcohol in water. The results from corrosion evaluation showed that the proper ratio of ethyl alcohol adding to the electrolyte could increase the corrosion resistance. The coated sample using electrolyte with 30% of ethyl alcohol has the highest corrosion resistance. After that, the electrolytes with 30% of ethyl alcohol and without ethyl alcohol were used to coat the samples using pulse potential with constant pulse time and the same coating duration as constant potential. The thicknesses of coated samples with pulse potential were less than those of constant potential. Moreover, the appearance of coated sample surface using pulse potential were more uniform and flat when compared with using constant potential. The corrosion resistance of coated samples with pulse potential was significantly improved. Consequently, using non-aqueous electrolyte and pulse potential is a promising method to enhance corrosion resistance for calcium phosphate coating on AZ91 magnesium alloy.

Keywords: Magnesium Alloy / Corrosion Resistance / Calcium Phosphate /
Non-aqueous electrolyte/ Pulse Potential/ Bioimplant

หัวข้อโครงการศึกษาวิจัย	วิธีใหม่ในการเพิ่มความต้านทานการกัดกร่อนของแมกนีเซียม-อัลลอยสำหรับการใช้งานเป็นวัสดุปลูกฝังทางชีวภาพ
หน่วยกิต	6
ผู้เขียน	นางสาววลลิกา อุนนาภิรักษ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.จินดารัตน์ พิมพ์สมาน
หลักสูตร	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ภาควิชา	วิศวกรรมเคมี
คณะ	วิศวกรรมศาสตร์
พ.ศ.	2553

E46928

บทคัดย่อ

เนื่องจากวัสดุปลูกฝังทางชีวภาพมีความสามารถในการซ่อมแซมและทดแทนเนื้อเยื่อที่ได้รับบาดเจ็บ ทำให้ความต้องการวัสดุปลูกฝังทางชีวภาพในปัจจุบันนี้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง แมกนีเซียมเป็นวัสดุปลูกฝังที่น่าสนใจมากเพราะเป็นสารที่มีความเข้ากันได้ทางชีวภาพและมีความสำคัญต่อระบบเมตาบอลิซึมในร่างกายมนุษย์ แมกนีเซียมเป็นสารที่ไม่มีอันตรายต่อร่างกายเพราะแมกนีเซียมจะสร้างออกไซด์ที่ละลายน้ำได้และไม่มีพิษซึ่งสามารถขับออกจากร่างกายได้ทางปัสสาวะ นอกจากนี้แมกนีเซียมยังสามารถเร่งการเจริญเติบโตของเนื้อเยื่อกระดูกใหม่ได้ด้วย แต่แมกนีเซียมบริสุทธิ์จะถูกกัดกร่อนเร็วมากในร่างกายสิ่งมีชีวิต ดังนั้นจึงควรปรับปรุงความต้านทานการกัดกร่อนของแมกนีเซียม ซึ่งสามารถทำได้โดยการทำให้เป็นอัลลอยและการเคลือบผิว วัตถุประสงค์ของการวิจัยนี้คือเพื่อศึกษาลักษณะของการเคลือบผิวเมื่อเติมเอทานอลในอิเล็กโตรไลต์และใช้ความต่างศักย์แบบไม่คงที่ต่อการเคลือบแคลเซียมฟอสเฟตบนผิวของแมกนีเซียมอัลลอย แคลเซียมฟอสเฟตจะถูกเคลือบบนผิวของ แมกนีเซียมอัลลอยชนิด AZ91 ด้วยวิธีอิเล็กโตรเคมีคอลโดยใช้อิเล็กโตรไลต์ที่มีสัดส่วนของเอทานอลต่างๆ (0%, 10%, 30%, 50% และ 70%) และความต่างศักย์คงที่ ใช้ Potentiodynamic polarization และ electrochemical impedance spectroscopy (EIS) สำหรับการวิเคราะห์การกัดกร่อนของตัวอย่างที่เคลือบผิวแล้ว โดยการวิเคราะห์จะทำภายใต้สภาพแวดล้อมเทียม ผลจากการทดลองพบว่าการเติมเอทานอลในอิเล็กโตรไลต์ทำให้แคลเซียมฟอสเฟตที่เคลือบผิวจะมีความหนาลดลงแต่อนุภาคเหล่านี้สามารถเคลือบผิวได้ทั่วถึงและสม่ำเสมอมากขึ้น ค่า pH ของอิเล็กโตรไลต์มีค่าลดลงเมื่อเติมเอทานอลเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปฏิกิริยาแยกสลายด้วยน้ำ ผลจากการวิเคราะห์การกัดกร่อนพบว่าสัดส่วนการเติมเอทานอลที่เหมาะสมสามารถเพิ่มความต้านทานในการกัดกร่อนได้ โดยตัวอย่างที่เคลือบผิวโดยใช้อิเล็กโตรไลต์ที่ผสมเอทานอล 30% มีความต้านทาน

E46928

การกัดกร่อนมากที่สุด หลังจากนั้นได้ทำการเคลือบผิวตัวอย่างโดยใช้อีเล็กโตรไลต์ที่ไม่เติมเอทานอล และเติมเอทานอล 30% โดยใช้ความต่างศักย์แบบไม่คงที่ ผลการทดลองพบว่าเคลือบเซียมฟอสเฟตที่เคลือบด้วยความต่างศักย์แบบไม่คงที่มีความหนาน้อยกว่าการเคลือบด้วยความต่างศักย์คงที่ นอกจากนี้ ความต่างศักย์แบบไม่คงที่ยังทำให้การเคลือบผิวมีความสม่ำเสมอมากขึ้นและอนุภาคมีลักษณะแบนราบกับผิวตัวอย่างได้มากกว่าการเคลือบแบบใช้ความต่างศักย์คงที่ ความต้านทานการกัดกร่อนของตัวอย่างที่เคลือบด้วยความต่างศักย์ไม่คงที่นี้ยังเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดด้วย เพราะฉะนั้นการใช้อีเล็กโตรไลต์แบบเติมเอทานอลและความต่างศักย์แบบไม่คงที่เป็นจึงวิธีที่น่าสนใจสำหรับเคลือบเคลือบเซียมฟอสเฟตที่ผิวของแมกนีเซียมอัลลอย

คำสำคัญ : แมกนีเซียมอัลลอย / ความต้านทานการกัดกร่อน / เคลือบเซียมฟอสเฟด/

อีเล็กโตรไลต์แบบเติมเอทานอล/ ความต่างศักย์แบบไม่คงที่/ วัสดุปลูกฝังทางชีวภาพ

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis would not have been completely successful without any assistance from many people. I would like to express thanks to my advisors, Dr. Bobby Kannan Mathan and Dr. Jindarat Pimsamarn for the supporting of the project information and helpful suggestion. I great appreciate my committees; Asst. Prof. Panchan Sricharoon and Dr. Hong-ming Ku, for their suggestions and comments that make me fulfill my work. Especially, I would like to be grateful Chemical Engineering Practice School (ChEPS) for the opportunity to work on this project and their scholarship. Finally, I would like to thank my family and my friends who help and cheer me up during I worked.

CONTENTS

	PAGE
ENGLISH ABSTRACT	ii
THAI ABSTRACT	iii
ACKNOWLEDGEMENTS	v
CONTENTS	vi
LIST OF TABLES	viii
LIST OF FIGURES	ix
 CHAPTER	
1. INTRODUCTION	1
1.1 Background	1
1.2 Objective	2
1.3 Scopes of Work	2
1.4 Expected Results	2
 2. THEORIES AND LITERATURE REVIEWS	3
2.1 Magnesium for bioimplant applications	3
2.1.1 Corrosion mechanism of magnesium	4
2.1.2 Magnesium alloying	4
2.2 Protective coating	6
2.2.1 Calcium phosphate coating	6
2.3 Electrochemical deposition	7
2.3.1 Principle	7
2.3.2 Electrochemical cell	7
2.3.3 Influencing factors in electrochemical deposition	7
2.3.4 Reaction mechanism of calcium phosphate coating	9
2.3.5 Pulse electrochemical deposition	9
2.3.5.1 Advantages of pulse technique	10
2.3.5.2 Disadvantages of pulse technique	10
2.4 Potentiodynamic polarization	10
2.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)	11
2.6 Scanning Electrochemical Microscopy (SEM)	11
2.7 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)	12
2.7.1 Advantages of FTIR	12
2.8 Literature Reviews	13
 3. METHODOLOGY	16
3.1 Electrochemical deposition in various conditions	16
3.1.1 Sample preparation	16
3.1.2 Coating solution preparation	17
3.1.3 Electrochemical deposition	17
3.2 In-vitro corrosion evaluation of calcium phosphate coated magnesium alloys in simulated body fluid (SBF)	19
3.2.1 Simulated body fluid (SBF) preparation	19
3.2.2 Corrosion evaluation	20
3.3 Characterization of samples after degradation	22

CONTENTS (CONT.)

CHAPTER	PAGE
3.4 Results consolidation and conclusion	23
4. RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 Coating behavior when applying non-aqueous electrolyte	24
4.1.1 Electrolyte pH and coating thickness	24
4.1.2 In-vitro corrosion evaluation	26
4.2 Coating behavior when applying pulse potential	29
4.2.1 Coating thickness	29
4.2.2 In-vitro corrosion evaluation	30
4.2.3 Characterization of composition and morphology	32
5. CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	37
5.1 Conclusions	37
5.2 Recommendations	37
REFERENCE	38
APPENDIX	
A Determination of pulse variables	41
B Calculation of coating thickness	43
C Impedance modeling	45
D Calculation of corrosion potential and corrosion current	49
CURRICULUM VITAE	52

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Summary of the physical and mechanical properties of various implant materials in comparison to natural bone	3
2.2 Influence of alloying elements and impurities on properties and processing of magnesium alloys at ambient temperatures	5
2.3 Chemical name, mineral name and composition of various calcium phosphates	6
3.1 Volumes of coating solution and ethyl alcohol for each ratio of ethyl alcohol adding to the electrolyte	17
3.2 Common properties of coating using VersaStudio software	18
3.3 Scan properties of coating with constant potential using VersaStudio software	18
3.4 Scan properties of coating with constant potential using VersaStudio software	18
3.5 Scan properties of coating with pulse potential using VersaStudio software	19
3.6 Pulse properties of coating with pulse potential using VersaStudio software	19
3.7 Composition for 1 L of SBF	20
3.8 Common properties of corrosion evaluation using VersaStudio software	21
3.9 Scan properties of open circuit using VersaStudio software	21
3.10 AC properties of potentiostatic EIS using VersaStudio software	22
3.11 Scan properties of potentiostatic EIS using VersaStudio software	22
3.12 DC properties of potentiostatic EIS using VersaStudio software	22
3.13 End points properties of potentiodynamic polarization using VersaStudio software	22
3.14 Scan points properties of potentiodynamic polarization using VersaStudio software	22
4.1 Values of minor resistances from fitting with an equivalent circuit for coated samples with various ratio of ethyl alcohol and constant potential	26
4.2 Electrochemical parameters of bare sample and coated samples using constant potential with aqueous and non-aqueous electrolytes	29
4.3 The coating thickness of coated samples using constant and pulse potentials with aqueous and non-aqueous electrolytes	29
4.4 Values of minor resistances from fitting with an equivalent circuit for coated samples with different electrolytes and potentials	31
4.5 Electrochemical parameters of coated samples using constant and pulse potentials with aqueous and non-aqueous electrolytes	32
C.1 Values of each element from an equivalent circuit of all coated samples	48

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 The simple scheme of electrochemical deposition	8
2.2 Three-electrode system	8
2.3 Typical pulse potential or current waveforms	9
3.1 The methodology of this thesis	10
3.2 Electrochemical cell system for calcium phosphate coating	18
3.3 Pulse potential waveform of this thesis	19
3.4 Electrochemical cell system for corrosion evaluation	21
4.1 pH values of electrolytes using various ratios of ethyl alcohol adding	24
4.2 Current of aqueous and non-aqueous electrolytes using constant potential	25
4.3 Coating thicknesses of coated samples using aqueous and non-aqueous electrolytes	25
4.4 Morphologies of calcium phosphate coated on AZ91magnesium alloys with constant potential by using various ratios of ethyl alcohol	26
4.5 Bode-magnitude plot of coated calcium phosphate on AZ91magnesium alloys using aqueous and non-aqueous electrolytes	26
4.6 Nyquist plot of calcium phosphate coated on AZ91magnesium alloys using electrolytes with various ratios of ethyl alcohol	27
4.7 Equivalent circuits of EIS data for bare metal and coated samples	27
4.8 Potentiodynamic polarization curves of coated calcium phosphate on AZ91magnesium alloys using aqueous and non-aqueous electrolytes	28
4.9 Morphologies of calcium phosphate coated on AZ91magnesium alloy using different electrolytes and potentials	29
4.10 Bode-magnitude plot of coated calcium phosphate on AZ91magnesium alloys with constant and pulse potentials using aqueous and non-aqueous electrolytes	30
4.11 Current of aqueous and non-aqueous electrolytes using constant and pulse potentials	30
4.12 Nyquist plot of coated calcium phosphate on AZ91magnesium alloys with constant and pulse potentials using aqueous and non-aqueous electrolytes	31
4.13 Potentiodynamic polarization curves of coated calcium phosphate on AZ91magnesium alloys with constant and pulse potentials using aqueous and non-aqueous electrolytes	32
4.14 FTIR spectra of coating material on AZ91 magnesium alloy using constant and pulse potentials with aqueous and non-aqueous electrolytes	33
4.15 SEM micrographs of coated calcium phosphate on AZ91 magnesium alloy	34
4.16 SEM micrographs of coated calcium phosphate on AZ91 magnesium alloy after corrosion evaluation	35

LIST OF FIGURES (CONT.)

FIGURE	PAGE
C.1 Equivalent circuit for bare sample	46
C.2 Fitting curve between EIS data and equivalent circuit data for bare sample	46
C.3 Equivalent circuit for coated sample using constant potential with aqueous electrolyte	47
C.4 Fitting curve between EIS data and equivalent circuit data for coated sample using constant potential with aqueous electrolyte	47
D.1 Potentiodynamic polarization curve of coated sample using electrolyte without ethyl alcohol and constant potential (1 st step of E_{corr} and i_{corr} calculation)	50
D.2 Potentiodynamic polarization curve of coated sample using electrolyte without ethyl alcohol and constant potential (2 nd step of E_{corr} and i_{corr} calculation)	50
D.3 Potentiodynamic polarization curve of coated sample using electrolyte without ethyl alcohol and constant potential (3 rd step of E_{corr} and i_{corr} calculation)	51
D.4 Potentiodynamic polarization curve of coated sample using electrolyte without ethyl alcohol and constant potential (4 th step of E_{corr} and i_{corr} calculation)	51