

Estudio comparativo de distintas técnicas de aplicación para recubrimiento anticorrosivo de SiO₂ sobre aleación de Mg AZ31

Paula Torós¹, Pedro Pineda Ramos², Carlos Lasorsa², María Cristina Di Stefano¹, Valeria Cerutti¹

1 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Buenos Aires, Departamento de Ingeniería Química, Centro de Tecnologías Químicas (CTQ), Av. Medrano 951, (C1179AAQ) Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina

2 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Haedo, París 532 (1706), Haedo, Buenos Aires, Argentina

ptoros@frba.utn.edu.ar

Recibido el 15 de julio de 2022, aprobado el 3 de agosto de 2022

Resumen

Las aleaciones de magnesio son objeto de estudio para su uso en prótesis óseas, ya que cuenta con excelentes propiedades mecánicas, de biocompatibilidad, de degradabilidad y su bajo costo frente a materiales como el titanio. Sin embargo, el uso de estas aleaciones se ve fuertemente limitado por su elevada velocidad de corrosión. En este trabajo presentamos el estudio comparativo de dos metodologías distintas para la aplicación de un recubrimiento anticorrosivo de SiO₂ sobre aleación de magnesio AZ31. La evaluación de la velocidad de corrosión fue realizada mediante un estudio comparativo de las curvas de polarización de las muestras recubiertas con el fin de evaluar el efecto de las distintas técnicas. Este estudio revela una mejora en la resistencia a la corrosión de las muestras recubiertas por la técnica de plasma.

PALABRAS CLAVE: MAGNESIO - CORROSIÓN – RECUBRIMIENTO – PLASMA – DIP COATING

Abstract

Magnesium alloys are being studied for their use in bone prostheses, since they have excellent mechanical properties, biocompatibility, degradability and low cost compared to materials such as titanium. However, the use of these alloys is strongly limited by their high corrosion rate. In this work we present the comparative study of two different methodologies for the application of an anticorrosive SiO₂ coating on AZ31 magnesium alloy that allows its use in prostheses. The evaluation of the corrosion rate was carried out by means of a comparative study of the polarization curves of the coated samples in order to evaluate the effect of the different techniques. Our study reveals an improvement in the corrosion resistance of the samples coated by the plasma technique.

KEYWORDS: MAGNESIUM – COATING – CORROSIÓN - PLASMA

Introducción

El titanio es el material utilizado para prótesis (Pino, 2008) en la actualidad dada sus grandes propiedades mecánicas y su elevada resistencia a la corrosión. El gran obstáculo que estos materiales presentan, además de su alto costo, son los efectos de la osteopenia asociada al uso de implantes protésicos. Esto es causado por la diferencia en el módulo elástico entre el material extraño de implante y el tejido que lo recibe. Como la prótesis es más rígida que el hueso, actúa sobre éste como un escudo, de modo que el hueso ya no recibe carga, por lo que acaba produciéndose una pérdida de masa ósea por resorción (osteopenia).

Un bajo módulo elástico parece deseable para disminuir la osteopenia en el tejido del hueso al entrar en contacto con el implante (Hernández, 2017). El MgAZ31 presenta un módulo elástico muy similar a la del hueso (45 GPa). Esto sumado a su biocompatibilidad y biodegradabilidad lo posicionan como un gran candidato para ser utilizado como prótesis ósea (Liu, 2009), (Esmaily, 2017). El gran inconveniente que este material presenta, es su elevada velocidad de corrosión.

En este trabajo presentamos el estudio comparativo de la aplicación de SiO₂ (Zhao, 2015), sobre la aleación de magnesio AZ31 mediante inmersión (*dip-coating*) (Torós, 2018) como así también mediante la técnica de plasma (Lasorsa, 2008) con el fin de evaluar la mejor técnica para incrementar la resistencia a la corrosión del sustrato.

La técnica de *dip-coating* es una de las más utilizadas para la realización de recubrimientos sol-gel. Esta se lleva a cabo en una primera etapa en donde se realiza una inmersión del sustrato en la solución, luego se realiza la extracción a velocidad constante estableciéndose un régimen estacionario (Figura 1). De esta forma, una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico en donde se consolida el mismo.

La formación del plasma se produce generalmente sobre la base de una descarga eléctrica en un gas a baja presión, en la que su campo eléctrico aporta energía cinética a las especies para su ionización. Estas especies son electrones libres e iones, más átomos y moléculas no ionizadas, que se recombinan, mediante enlaces químicos sobre el material que actúa como sustrato. Un recubrimiento aplicado mediante un proceso por plasma posee una alta fuerza de cohesión y adhesión sobre el sustrato, semejante a un enlace químico. Es además un proceso económicamente rentable y no contaminante.

Para la aplicación de plasma se utilizó un reactor PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), con una fuente de potencial eléctrico de descarga continua. (Torós, 2018)

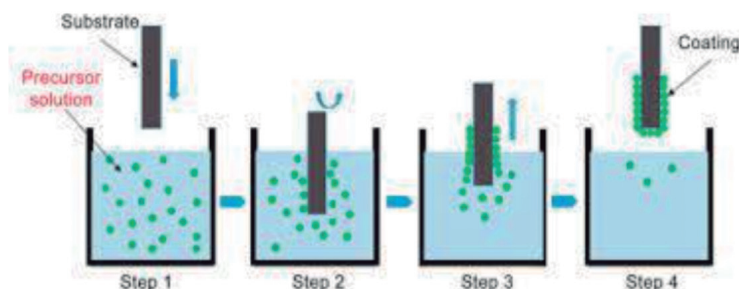


Fig. 1. Etapas del proceso de inmersión-emersión

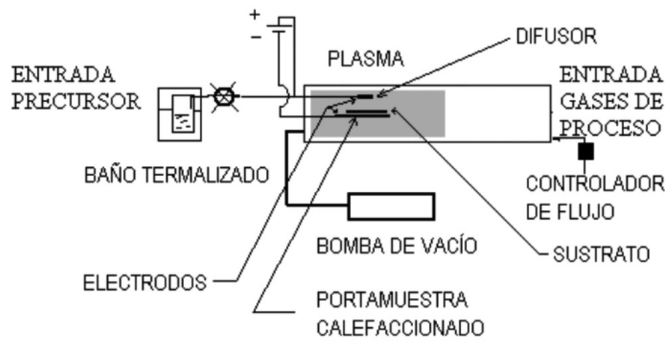


Fig. 2. Esquema reactor PECVD

El equipo cuenta con un sistema de bombeo que asegure un vacío dinámico y el ingreso permanente de los elementos precursores, así como una fuente eléctrica de ionización. (Figura 2)

El equipo, en su cámara de ingreso (cámara de mezcla) por su configuración de electrodos, y distribución de potenciales eléctricos produce una descarga muy intensa, lo que facilita un elevado grado de ionización en las especies entrantes. La ionización y el proceso de recombinación se completan en el tramo central del equipo, donde se produce el recubrimiento, dando por terminado el ciclo del proceso con la salida de los gases que no intervienen en la formación del recubrimiento mediante el sistema de bombeo.

Materiales y métodos

Para ambas técnicas se acondicionan las muestras de magnesio AZ31 (3 % Al, 1 % Zn, 0,2 % Mn, $Fe < 0,005$ %, $\%m/m$) puliendo con papel abrasivo de carburo de silicio (SiC) de cuatro granulometrías distintas (#150, #320, #600 y #1000) y posteriores lavados mediante lavador ultrasónico Testlab® (modelo: TB 10 TA) en alcohol etílico y finalmente agua destilada. Es determinante esta etapa para conseguir una buena adherencia del recubrimiento.

Para la técnica de inmersión, se efectuó un pretratamiento con solución de NaOH 1 M y una temperatura de 80 °C, durante una hora, con el fin de suministrar una mayor adherencia del recubrimiento vítreo.

La solución precursora del biovidrio 45S5 Bioglass® (46,14 % SiO₂, 26,91 % CaO, 24,35 % Na₂O, 2,60 % P₂O₅) se preparó a partir de una solución de HNO₃ 1M a la cual se añadieron sucesivamente, a temperatura ambiente y con agitación constante NaNO₃, Ca(NO₃)₂, tetraetil orto silicato (TEOS) y fosfato de trietilo (TEP). La agitación se mantuvo durante 3 horas.

Para la aplicación se empleó una velocidad constante de inmersión-emersión: 4 cm/min. Se efectuaron 2 baños, de 80 segundos cada uno, con una pausa de un minuto entre ellos. (Figura 3)

Las muestras se mantuvieron 24 horas expuestas al aire, a temperatura ambiente. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico en aire 430 °C. Una mayor temperatura en el tratamiento térmico consolida la estructura vítrea del recubrimiento.

En cuanto a la técnica de plasma, se dispone de un reactor del tipo PECVD el cual está conformado por un tubo de vidrio Pyrex de 100 cm de longitud y 15 cm de diámetro interno.

El mismo cuenta con un sistema de bombeo que asegura un vacío dinámico, se trabajó

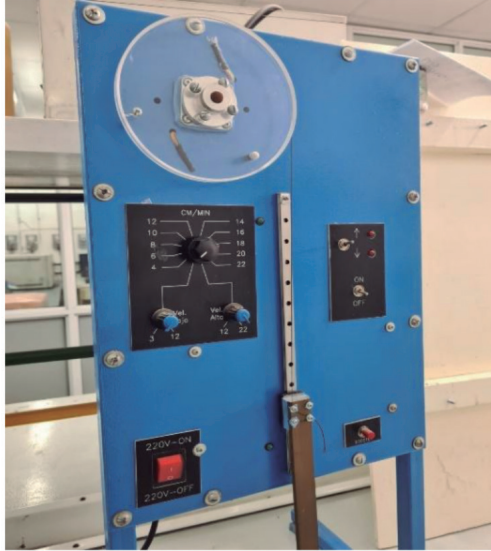


Fig. 3. Equipo para realizar recubrimientos por dip-coating



Fig.4. Reactor PECVD en funcionamiento

a una presión absoluta de 70,5 mm Hg y con un caudal de ingreso de precursores de 0,4 dm³/h, así como una fuente eléctrica de ionización. Los precursores empleados fueron oxígeno y hexametildisilazano (HMDS) CH₃SiNHSiCH₃.

El equipo operó durante 60 minutos a una temperatura de 630 °C y con descarga continua de 700 V, lo que facilita un elevado grado de ionización en las especies entrantes; la ionización y el proceso de recombinación se completan en el tramo central del equipo, donde se produce el recubrimiento, dando por terminado el ciclo del proceso con la salida de los gases que no intervienen en la formación del recubrimiento mediante a la salida por el sistema de bombeo. (Figura 4)

Se efectuó el ensayo de cinta adhesiva para el cual se utilizó una cinta de adhesividad comprendida entre 6 y 7,5 N/cm. Se presionó la cinta adherida al sustrato con un rodillo de goma de aproximadamente 2 kg de peso, mediante dos pasadas sucesivas. Sujetando firmemente el extremo no pegado, se tiró bruscamente de la cinta con un ángulo comprendido entre 45° y 90° (ASTM D-3359)

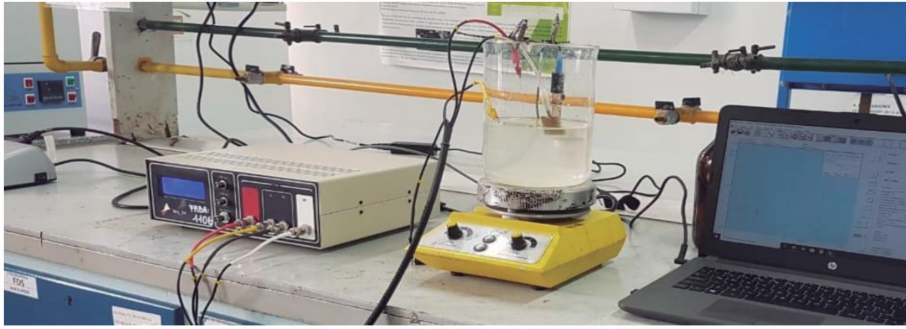


Fig. 5. Potencioestato Teq_4Z

Para analizar la velocidad de corrosión del material se realizaron las curvas de polarización potenciodinámicas, se empleó un potencioestato/galvanostato Teq_4Z, controlado por microprocesador que opera en el rango de corriente que va desde 5 nA FS hasta 250 mA FS. Los ensayos potenciodinámicos se efectuaron a una velocidad de barrido de 1,67 mV/s, desde -2000 mV a 0 mV. Se empleó una celda convencional de vidrio Pyrex, de tres electrodos. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado y un contraelectrodo de platino. Las curvas de polarización se determinaron en medio fisiológico simulado (SBF) (0,85 % NaCl, 0,04 % KCl, 0,034 % CaCl₂·2H₂O, %m/m) a 37 °C a fin de evaluar el poder protector de la película aplicada. La resistencia a la corrosión de las muestras tratadas fue significativamente superior a la de las muestras libres de recubrimiento. (Figura 5)

Resultados y discusión

En la Figura 6 se representan las curvas correspondientes a los ensayos potenciodinámicos de aleación AZ31 sin tratar (blanco), la muestra recubierta mediante la técnica inmersión-emersión y la muestra recubierta por la técnica PECVD. Se observa un desplazamiento hacia valores mayores del potencial de corrosión y una disminución de valor de intensidad específica i_0 , que fue determinada por extrapolación de rectas de Tafel, más significativo en el caso de la muestra tratada con respecto a la muestra

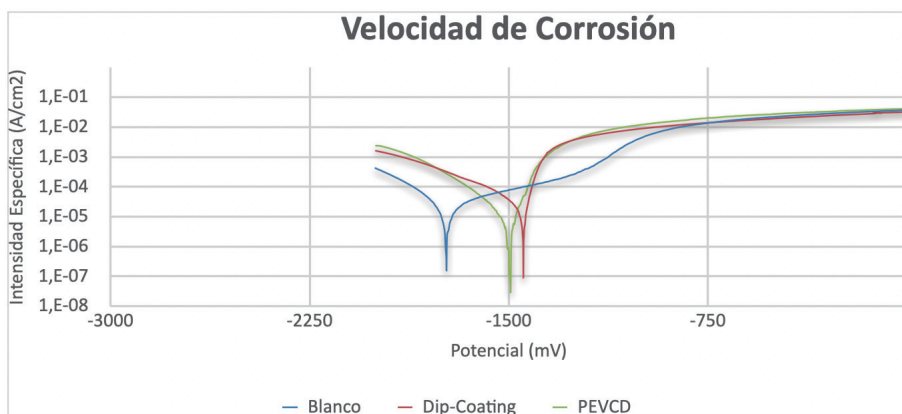


Fig.6. Curvas Potenciodinámicas

Tabla 1. Resumen curvas de polarización

Ensayo	E _{corr} (mV)	I _{corr} (A/cm ²)	Pérdida de masa (mg/año.cm ²)
Blanco	-1734,8	1,568E⁻⁷	0,622
Dip-Coating	-1445,28	9,049E⁻⁸	0,359
PEVCD	-1493,6	2,928E⁻⁸	0,116

sin recubrimiento. Si bien en ambos casos se desplaza hacia la derecha el potencial de corrosión, podemos ver que el i_0 es más significativo en la muestra tratada por PECVD.

Si se observan los datos de la Tabla 1 es posible concluir que para la muestra recubierta con SiO_2 por la técnica PECVD, el recubrimiento obtenido retrasa el proceso corrosivo de manera muy significativa, la pérdida de masa es 0,116 mg/año mientras que las muestras recubiertas por la técnica de *dip-coating* es 3 veces mayor.

Conclusiones

Mediante los ensayos realizados se observan los siguientes efectos:

La modificación de la superficie de las aleaciones de Mg AZ31 mediante ambas técnicas es un procedimiento efectivo para disminuir su reactividad.

El recubrimiento realizado por la técnica de PECVD mejora la resistencia a la corrosión no solo frente a la muestra sin recubrir, sino que también frente a la muestra recubierta por otra técnica.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica Nacional, a la Facultad Regional Buenos Aires, al Departamento de Ingeniería Química, al Centro de Tecnologías Químicas y a la Facultad Regional Haedo por el apoyo en esta investigación. Agradecen también a la Ing. Ingrid Bermúdez por su mirada desinteresada.

Referencias

- ASTM D-3359, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test.
- ESMAILY, M., (2017) "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion" *Progress in Materials Science*, v.89, pp. 92–193.
- TORÓS, P., (2018) "Obtención y caracterización de recubrimientos de biovidrio sobre la aleación de Mg AZ31". *Matéria (Rio J.)*, 2018, vol.23, no.2. ISSN 1517-7076
- TORÓS, P., (2018) "Aplicación de recubrimiento anticorrosivo de SiC sobre aleación de Mg AZ31 mediante la técnica de plasma" *Revista Proyecciones*, Octubre 2018, Vol.16, n° 2. ISSN 1667-8400
- LASORSA, (2008) "Recubrimiento de oxinitruro de titanio (TiNxOy) para uso en convertidores térmicos de la energía solar. CONAMET/SAM (Asociación Argentina de Materiales, Congreso Nacional de Metalurgia y Materiales). Santiago de Chile- Chile.
- PINO (2008). "Estudio nanométrico de biocompatibilidad celular a biomateriales utilizados en cirugía ortopédica". Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Compostela, España.
- GRAY, J. E., (2002) "Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review", *Journal of Alloys and compounds*, v. 336, pp. 88-113.
- HUANG, K., (2003) "Preparation and characterization of mesoporous 45S5 bioactive glass–ceramic coatings on magnesium alloy for corrosion protection" *Journal of Alloys and Compounds*, v.580, pp.290–297.
- KOKUBO, T., (2006) "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity", *Biomaterials*, v. 27, pp. 2907-2915.
- LIU, L. J., (2009) "Corrosion of magnesium and its alloys" *Corrosion Science*, v.51, pp. 1733–1737.
- PIRAYESH, H. & NYCHKA, J. A., (2013) "Sol-gel synthesis of bioactive glass-ceramics 45S5 and its in vitro dissolution and mineralization behavior", *Journal of American Ceramic Society*, v. 96, pp. 1643-1650.
- REN, M. G., (2013) "Influence of heat treatment on crystallization and corrosion behavior of calcium phosphate glass coated AZ31 magnesium alloy by sol-gel method", *Journal of Non Crystalline Solids*, v. 369, pp. 69-75.
- SHAW, B. A., (2003) Corrosion resistance of magnesium alloys. In: Stephen D, editor. ASM
- WITTE, F., (2005) "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*, v.26(17), pp.3557–63.
- WITTE, F., (2006) "In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys". *Biomaterials*, v. 27(7), pp.1013–8.
- WITTE, F., (2008) "Degradable biomaterials based on magnesium corrosion" *Materials Science*, v.12, pp. 63–72.
- XU, LP., (2007) "In vivo corrosion behavior of Mg–Mn–Zn alloy for bone implant: application". *J Biomed. Mater. Res.*, v. 83A, pp. 703–11.
- ZHAO, H., (2015) "The influence of alkali pretreatments of AZ31 magnesium alloys on bonding of bioglass-ceramic coatings and corrosion resistance for biomedical applications", *Ceramics International*, v. 41, pp. 4590-4600.