

# Desarrollo de recubrimientos anticorrosivos sobre aleación de magnesio mediante la técnica de plasma

## Developement of anticorrosive coatings on magnesium alloy by plasma technique

Presentación: 4 y 5 de Octubre de 2022

Doctoranda:

**Paula Torós**

Centro de Tecnologías Químicas - Departamento de Ingeniería Química - Facultad Regional Buenos Aires - Universidad Tecnológica Nacional - Argentina  
ptoros@frba.utn.edu.ar

Director/a:

**Carlos Lasorsa**

Codirector/a:

**Juan Apesteguy**

### Resumen

Las aleaciones de magnesio han sido objeto de estudio para su uso en diversos ámbitos de la industria por tratarse de un metal liviano de excelentes propiedades mecánicas.

Se destaca la aleación de MgAZ31 debido a su biocompatibilidad, lo que la hace sumamente interesante para su empleo en prótesis óseas.

Sin embargo, su elevada velocidad de corrosión, resulta un obstáculo para tal finalidad. Una vez iniciado el proceso, se eleva el pH alrededor de los tejidos, interfiriendo con el crecimiento celular en la superficie de la aleación de magnesio. La aplicación de recubrimientos protectores, con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión, es una efectiva solución a este problema.

En este proyecto se desarrollará un análisis de los recubrimientos obtenidos mediante la técnica de plasma sobre aleación de MgAZ31, que permitan su uso en prótesis, libres del riesgo de corrosión y de bajo costo.

El objetivo principal es hallar un recubrimiento de gran adherencia, biocompatible, que mejore la resistencia a la corrosión y de bajo costo.

El recubrimiento de superficies mediante la técnica de plasma no es novedoso en sí, y tiene numerosas aplicaciones industriales, pero no se ha aplicado aun en aleaciones de Mg con este objetivo.

La viabilidad tecnológica de desarrollar recubrimientos eficientes, económicos y de bajo impacto ambiental permitirá dar respuesta a un problema acuciante en el ámbito de la medicina como así también en la industria.

Palabras clave: corrosión, magnesio, plasma, recubrimiento

## Abstract

Magnesium alloys have been the object of study their use in various fields of industry because it is a light metal with excellent mechanical properties.

The MgAZ31 alloy stands out due to its biocompatibility, which makes it extremely interesting for use in bone prostheses.

However, its high corrosion rate is an obstacle for this purpose. Once the process begins, the pH around the tissues rises, interfering with cell growth on the surface of the magnesium alloy. The application of protective coatings, with the aim of improving corrosion resistance, is an effective solution to this problem.

In this project, an analysis of the coatings obtained by means of the plasma technique on MgAZ31 alloy will be developed, which allow its use in prostheses, free from the risk of corrosion and low cost.

The main objective is to find a low-cost, biocompatible, highly adherent coating that improves corrosion resistance.

Surface coating using the plasma technique is not new in itself, and has numerous industrial applications, but it has not yet been applied to Mg alloys for this purpose.

The technological feasibility of developing efficient, economical and low environmental impact coatings will make it possible to respond to a pressing problem in the field of medicine as well as in industry.

Keywords: corrosion, magnesium, plasma, coating

## Introducción

El titanio es el material utilizado para prótesis en la actualidad dada sus grandes propiedades mecánicas, biocompatibilidad 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. El MgAZ31 presenta un módulo elástico muy similar a la del hueso (45GPa). Esto sumado a su biocompatibilidad y biodegradabilidad lo posicionan como un gran candidato para ser utilizado como prótesis ósea. (Pino, 2008)

El gran inconveniente que este material presenta, es su elevada velocidad de corrosión.

Con la técnica de plasma se puede trabajar a altas temperaturas ya que cuenta con un sistema de vacío en el reactor. Si bien la inversión inicial (montaje del reactor) es más costosa frente a la técnica de "dip-coating" (Torós, 2018) se pueden aplicar recubrimientos tales como carburo de silicio (SiC) o dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) partiendo del precursor Hexamethyldisilazane (HMDS)- CH<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub> y distintos gases de proceso como argón (Ar) metano (CH<sub>4</sub>) y oxígeno O<sub>2</sub> (entre otros) que con otra técnica no se puede realizar. (Lasorsa, 2008)

Es importante mencionar que la modificación estructural de la superficie del sustrato sometida a un proceso de recubrimiento por plasma, genera películas de gran adherencia, ya que las fuerzas involucradas son las del enlace químico. Es además un proceso económicamente rentable y no contaminante. Las superficies tratadas incorporan elementos que forman un recubrimiento de características y prestaciones superiores a las de sustrato sobre el que se deposita. Permiten aumentar la dureza superficial, disminuir el coeficiente de fricción y mejorar la resistencia a la corrosión.

En particular, la posibilidad del uso de un material en implantes está ligado a la respuesta bioquímica, electroquímica, superficial y mecánica del mismo en el organismo.

Asimismo, se debe considerar el concepto de biocompatibilidad como la capacidad de un material de ser utilizado en una aplicación específica con una respuesta adecuada del tejido receptor, sin que se generen efectos nocivos debidos a la corrosión y desgaste del mismo. (Witte, 2008)

Los metales empleados en la actualidad en prótesis óseas, como el titanio, son de alto costo y muy baja biocompatibilidad. El acero quirúrgico es más económico, pero también de baja biocompatibilidad y requiere un estricto control para garantizar su resistencia a la corrosión en medio orgánico, ante el riesgo cierto de liberar iones susceptibles de producir toxicidad sistémica.

## Desarrollo

Se acondicionan las muestras realizando un pulido con 4 granulometrías distintas (#150, #320, #600 y #1000) y posteriores lavados mediante lavador ultrasónico Testlab® (modelo: TB 10 TA) en acetona, alcohol etílico y finalmente agua destilada.

Luego se procedió a realizar el recubrimiento mediante la técnica de plasma, para lo cual se dispone de un reactor del tipo PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Este, 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 a una presión absoluta de 70,5mmHg y con un caudal de ingreso de precursores de 0,4 dm<sup>3</sup>/h, así como una fuente eléctrica de ionización. Para los recubrimientos de SiO<sub>2</sub> los precursores empleados fueron oxígeno y hexametildisilazano (HMDS), mientras que para los de SiC se utilizó metano

(CH<sub>4</sub>) o argón y hexametildisilazano (HMDS).

El equipo operó durante distintos períodos con la finalidad de encontrar un tiempo óptimo de operación. Se llevó a cabo a una temperatura de 630°C y con descarga continua de 700V, 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 proceso con la salida de los gases no intervinientes en la ejecución del recubrimiento por el sistema de bombeo de vacío.

Para analizar la velocidad de corrosión del material se realizaron las curvas de polarización potenciodinámicas se empleó un potenciostato/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% CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, %m/m) a 37°C a fin de evaluar el poder protector de la película aplicada.

## Resultados

En la figura 1 se representan las curvas correspondientes a los ensayos potenciodinámicos de aleación AZ31 sin tratar (curva azul), y tres muestras recubiertas con SiC mediante la técnica PECVD, cuya diferencia estriba en el tiempo de operación 60 minutos (curva roja), 90 minutos (curva verde) y 120 minutos (curva violeta). Todas con un tratamiento térmico a 630 °C. Se observa un desplazamiento hacia valores mayores del potencial de corrosión y una disminución de valor de intensidad específica  $i_0$ , más significativo en el caso de la muestra tratada a tiempo de operación de 90 minutos. Encontrando de esta manera el tiempo óptimo de operación. Observando los recubrimientos bajo el microscopio se observó que las películas eran homogéneas.

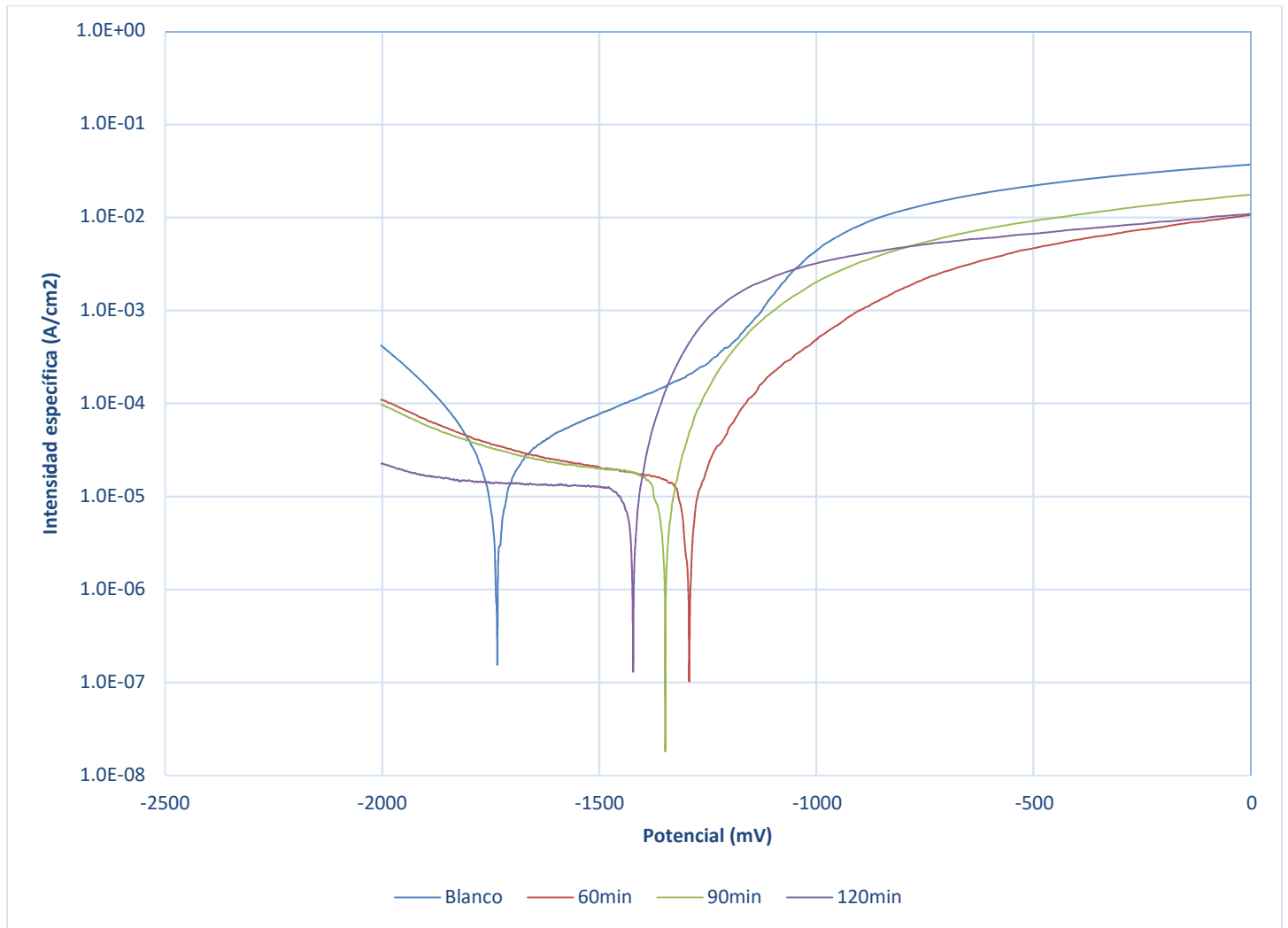


Figura 1: Curvas potenciodinámicas MgAZ31-SiC

En cuanto a la figura 2 se puede observar las curvas correspondientes a los ensayos potenciodinámicos de aleación AZ31 sin tratar (curva azul), y tres muestras recubiertas con SiO<sub>2</sub> para los tiempos de operación de 30 minutos (curva roja), 60 minutos (curva verde) y de 90 minutos (curva naranja), mediante la técnica ya mencionada. Todas con un tratamiento térmico a 630 °C. En este caso se observa un desplazamiento hacia valores mayores del potencial de corrosión y una disminución de valor de intensidad específica  $i_0$ , más significativo en el caso de la muestra tratada a tiempo de operación de 60 minutos. Pero en este caso de la observación bajo el microscopio se destaca que las muestras presentan evidencia de corrosión por picado contrario al caso anterior.

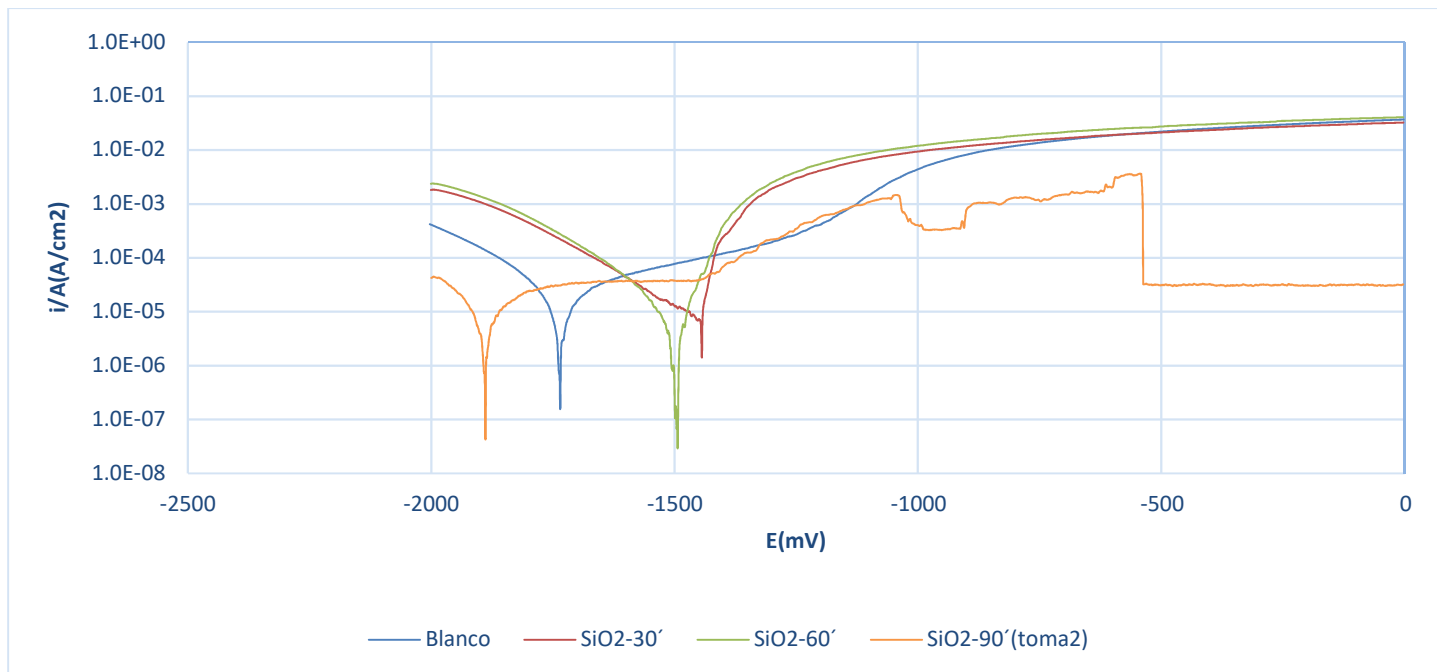


Figura 2 : Curvas Potenciodinamicas MgAZ31-SiO2

## Conclusiones

Mediante el ensayo realizado se observan los siguientes efectos:

La modificación de la superficie de las aleaciones de Mg AZ31 mediante la aplicación de la técnica de plasma es un procedimiento efectivo para disminuir su reactividad.

El aumento del tiempo de operación mejora la resistencia a la corrosión del recubrimiento de SiC mediante la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).

Se encontró que para el caso del SiC, el tiempo de operación óptimo es de 90 minutos ya que disminuye un orden su intensidad específica  $i_0$ . Mientras que para los tiempos de operación tanto de 60 minutos como de 120 minutos el descenso del  $i_0$  no es tan significativo con respecto al de la muestra sin recubrir. En el caso de la muestra de 60 minutos por ser de menor espesor, en cuanto a la de 120 minutos su elevado espesor pareciera generar tensiones internas dentro de recubrimiento que podrían dar lugar a microfisuras del material.

En cuanto al recubrimiento de SiO<sub>2</sub> podemos concluir que el recubrimiento no es aceptable ya que no resulta homogéneo, la utilización de oxígeno como gas de proceso induce una reacción con el magnesio a alta temperatura produciendo porosidad en el recubrimiento y la muestra se corroe independientemente de que las curvas potenciodinámicas muestren una mejora en su velocidad de corrosión.

## Referencias

Esmaily, M., (2017) "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion" Progress in Materials Science, v.89, pp. 92–193.

Torós, P., Fontinovo, F., Di Stefano, M. y Gilabert, U. (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., Lasorsa, C.; Di Stefano, M. y Gilabert, U. (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 (TiN<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) 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. y 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.