

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE PIEZAS DE MAGNESIO RECUBIERTAS CON TiO_2 POR LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO

Aguilar Muñoz Daniel (1), Hernández Rodríguez Eric Noé (2), C. Santos Hernández (3), Mejía Ayala Hugo Andrés (2), Peñuela Cruz Cristian Esneider (2)

1 [Licenciatura en Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato, DICIS] | [d.aguilarmunoz@ugto.mx]

2 [Departamento de Ingeniería Mecánica, División de Ingenierías, Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato, DICIS] | [noe.hernandez@ugto.mx; ha.mejiaayala@ugto.mx; ce.penuelacruz@ugto.mx]

3 [Maestría en Ingeniería Industrial, Instituto Tecnológico Superior de Tantoyuca, ITSTA, Tantoyuca, Veracruz] | [cecisanto8624@ugto.mx]

Resumen

En la ciencia médica el magnesio se ha plantado como buen candidato para la realización de prótesis e injertos ortopédicos temporales para el cuerpo humano, ya que muestra ser biocompatible y biodegradable. Es importante su estudio cuando este es recubierto por materiales con alta resistencia a la corrosión como el TiO_2 , porque nos ayuda en la caracterización y evaluación de su resistencia y así a adecuar una degradación temporal programada. En este trabajo se usó un método de basado en la pirólisis de un aerosol producido por pulverización ultrasónica para la formación del óxido TiO_2 y la evaluación de la resistencia de corrosión se realizó mediante la aplicación de técnicas como espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y polarización potencioestática (Tafel).

Abstract

In medical science, magnesium has been planted as a suitable candidate for prosthetic and temporary orthopedic grafts for the human body, since it is biocompatible and biodegradable. Its study is important when it is coated by materials with high resistance to corrosion such as TiO_2 , because it helps us in the characterization and evaluation of its resistance and thus to adapt a programmed temporary degradation. In this work, a method based on the pyrolysis of an aerosol produced by ultrasonic spray for the formation of TiO_2 oxide was used and the evaluation of the corrosion resistance was carried out by applying techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiostatic polarization (Tafel).

Palabras clave

Corrosión electroquímica; Curvas de Tafel; Impedancia electroquímica; Solución de Hank.

INTRODUCCIÓN

magnesio, resistencia a la corrosión y biomedicina

- *Técnica de aplicación de recubrimientos, test electroquímico, fluidos corporales.*

La resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio es pobre y sufren una rápida disolución en medios fisiológicos simulados. De hecho, este comportamiento los hace inadecuados para la fabricación de implantes permanentes, tales como endoprótesis o dispositivos de reemplazo de cadera. Sin embargo, también es posible aprovechar su rápida biodegradación para diseñar implantes temporales que sean biodegradables por el cuerpo humano [1]. Los fluidos corporales son más agresivos que el agua pura. Los fluidos corporales son soluciones salinas complejas que contienen ingredientes como proteínas y, suero sanguíneo, los fluidos más comunes para llevar a cabo pruebas in vitro y para predecir la tasa de degradación del magnesio y sus aleaciones son la solución salina equilibrada de Hank que se compone principalmente de iones cloruro, sodio, potasio, magnesio y calcio [2].

La técnica química de spray pyrolysis (SPT) ha sido, una de las principales técnicas para depositar una amplia variedad de materiales en una forma de película delgada. El principal requisito para obtener una buena película delgada es la optimización de las condiciones preparativas, temperatura de sustrato, velocidad de pulverización, concentración de solución, etc. Sin embargo, en los últimos años se ha enfatizado una variedad de técnicas de atomización tales como nebulización ultrasónica, hidrólisis por pulverización mejorada, pirólisis por pulverización en corona, pirólisis por pulverización electrostática y pirólisis por pulverización basada en microprocesador [3].

El método de pirólisis por pulverización se aplicó al crecimiento de películas de TiO_2 usando una solución de oxyacetilacetato de titanio (IV). La solución se atomizó mediante un sistema de pulverización neumático que usa aire comprimido como gas portador [4-5].

En este trabajo realizamos estudios de polarización potenciodinámica (Tafel) y mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para inspeccionar la resistencia a la corrosión de piezas de magnesio recubiertas con TiO_2 .

Justificación:

El presente trabajo se realiza con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de operación de un equipo de preparación de recubrimientos mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, la aplicación precisa de los recubrimientos sobre piezas de magnesio y el análisis adecuado de la resistencia a la corrosión mediante técnicas electroquímicas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales:

- Lijas (numero 400, 600, 800, 1000, 1200 y 1500)
- 4 piezas de Magnesio (99.8% de pureza) de 2.54x2.54 cm
- Cámara de rocío pirolítico
- Solución de Hank, Oxiacetilacetato 90% (titanio IV), Etanol
- Potenciostato/galvanostato para realizar técnicas electroquímicas (VersaSTAT 3)
- Software de electroquímica VersaStudio. Y software de análisis de datos OriginPro.
- Equipo para experimentos.

Método:

- Usando guantes de nitrilo cortar 4 piezas de magnesio de 2.54x2.54 cm. y a 2 de estas muestras se les aplica un proceso de pulido hasta lograr lo más cercano a un acabado espejo, mientras que las otras dos se dejan en su estado original. Dos de estas piezas son recubiertas (una pulida y otra en su estado original, es decir, sin pulir), los dos restantes servirán como muestras de control.
- Realizar un lavado ultrasónico a 50W durante 300 segundos dentro una solución de metanol, con la finalidad de eliminar impurezas y contaminantes en las 4 piezas de magnesio.
- Preparación de solución precursora para la formación del recubrimiento: se prepara una solución de oxiacetylacetonato de Titanio mezclando; 0.728gr de oxiacetylacetonato 90% (titanio IV), por cada 100ml de Etanol. Se realiza la mezcla sobre un agitador magnético por 2hr.
- Aplicación del recubrimiento; dentro de la cámara para hacer el depósito de TiO_2 se encuentra una base de grafito que se precalienta a la temperatura a la cual se requiere hacer el recubrimiento, cuando se alcanza la temperatura deseada se coloca la muestra que se desea recubrir (figura 1a). A continuación, se inicia el depósito del spray ajustando a los parámetros de recubrimiento deseados que son el flujo del gas de arrastre del spray, la presión del gas de arrastre y el tiempo de formación del recubrimiento. (figura 1b)
- Caracterización electroquímica: con el uso del potenciostato VersaSTAT 3 y el software VersaStudio se realizan los experimentos en el siguiente orden, 1 -open circuit- 2 -potentiostatic EIS- y 3 -corrosión (Tafel), para esto se coloca la pieza de magnesio recubierto dentro de una celda electroquímica donde se expone a la solución de Hank (figura 1c)
- Interpretación de la resistencia a la corrosión: con los datos obtenidos que arroja el programa del experimento de corrosión Tafel y por medio de OriginPro se realiza una gráfica comparativa de potencial contra corriente, entre la muestra con recubrimiento y la que se mantiene virgen o sea sin recubrimiento (muestras de control). Este proceso se realiza en dos partes, primero para las muestras pulidas y segundo para las muestras no pulidas.
- Evaluación de resultados; se revisan ambas curvas de Tafel en la misma gráfica y se analiza la corriente generada durante el proceso de corrosión para cada una de ellas para obtener resultados y conclusiones.

Figura a)

Figura b)

Figura c)

Figuras: Equipo experimental a) cámara de depósito del recubrimiento, b) base de calentamiento del sustrato y boquilla para rociar el spray que forma el recubrimiento, c) celda electroquímica, potenciostato software de control.

La tabla 1, a continuación, presenta todas las muestras realizadas, así como las condiciones experimentales usadas para la preparación del recubrimiento de TiO₂ por la técnica de rocío pirolítico.

Tabla 1: Muestra y características

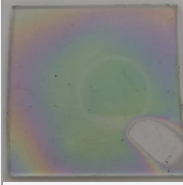



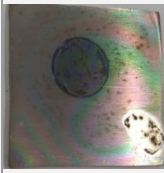
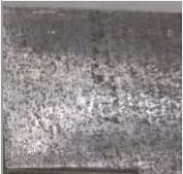
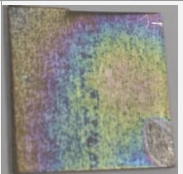
Muestra	Condiciones experimentales			
	Estado de la muestra	Parámetros de aplicación de recubrimiento		Tiempo de aplicación
		T _i [°C]	flujo [L/min]	T [min]
vidrio (prueba de funcionamiento del equipo experimental)		450	3	20
Magnesio #1	Pulida sin recubrimiento			
Magnesio #2	Pulida con recubrimiento	450	3	20
Magnesio #3	No pulida sin recubrimiento			
Magnesio #4	No pulida con recubrimiento	350	3	20

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

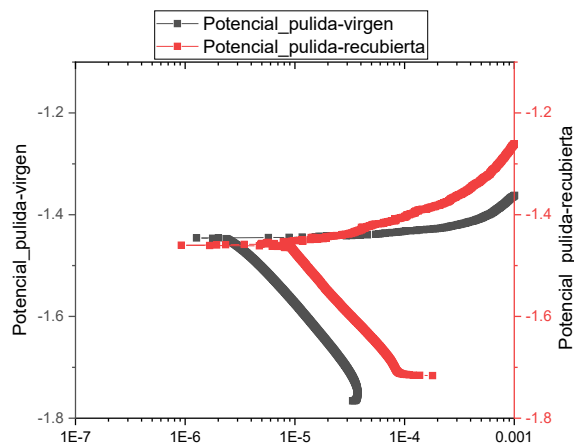
Con la metodología descrita se obtiene el análisis de corrosión de las 4 muestras de magnesio (sin pulir con y sin recubrimiento) observando desprendimiento de material por la corrosión al término de la prueba Tafel. Sin embargo, se pudo ver que el grado de corrosión en las piezas varía de acuerdo con las condiciones de preparación de las muestras de magnesio, es decir, si fueron pulidas o si fueron recubiertas.

La tabla 2 muestra las fotografías de las muestras tal como quedan antes y después de la prueba de corrosión (excepto para la muestra de vidrio, donde no aplica este estudio). Se puede observar el recubrimiento (distintas tonalidades sobre la superficie de las muestras) y la superficie de las muestras que no fueron recubiertas (superficie metálica gris). También se puede observar el grado de corrosión en las diferentes muestras.

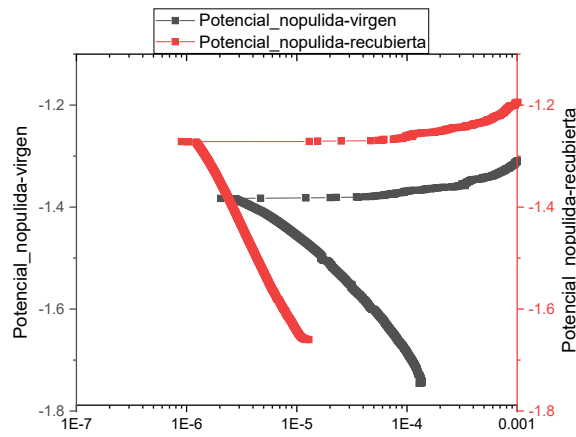
Tabla 2: Comparación experimental

Comparación de las muestras antes y después de realizar el experimento de corrosión				
Vidrio (prueba)				n/a
Magnesio #1	Pulida sin recubrimiento			
Magnesio #2	Pulida con recubrimiento			
Magnesio #3	No pulida sin recubrimiento			
Magnesio #4	No pulida con recubrimiento			

La Gráfica 1a presenta las curvas de Tafel de las muestras pulidas. Se puede observar que, para las condiciones experimentales usadas para la preparación del recubrimiento, la resistencia a la corrosión del magnesio no mejora. Lo cual se determina porque la corriente de corrosión es mayor en esta muestra (curva roja) que en la muestra no recubierta (curva gris). La posible causa de esto podría ser que se utilizó una temperatura relativamente alta durante el depósito del recubrimiento 450° C, la cual puede afectar al sustrato de magnesio. Por otra parte, la Gráfica 1b muestra que el recubrimiento aplicado al magnesio no pulido si mejora la resistencia a la corrosión (curva roja), observándose una menor corriente en comparación con la muestra no recubierta (curva gris). En este caso, el recubrimiento se preparó a 350° C. Lo anterior demuestra que, bajo las condiciones experimentales de preparación adecuadas, el recubrimiento de TiO₂ puede servir para reducir la corrosión de piezas de magnesio.



Gráfica 1a)
Curvas de Tafel para muestras pulidas



Gráfica 1b)
Curvas de Tafel para muestras sin pulir

CONCLUSIONES

De las curvas de Tafel, se encontró que la densidad de corriente de corrosión es menor en la pieza recubierta con la película de TiO_2 en las piezas no pulidas (gráfica 1b) como se esperaba, esto quiere decir que sí existe una protección al magnesio por parte del recubrimiento para disminuir y retrasar la corrosión. En la muestra pulida es mayor la densidad de corriente cuando tiene el recubrimiento, esto puede deberse a factores observados durante el experimento como la alta temperatura de depósito o, una posible falla en el experimento debido a que el crecimiento de la película fue muy lento lo que ocasionó una película más delgada de lo requerido.

NOTA:

Parámetros que se pueden mejorar: la aplicación del recubrimiento debe hacerse constante y eficiente en cada muestra con la misma densidad del spray, se deben de evitar caídas de temperatura durante la aplicación, y se deberán de tener tiempos más prolongados de aplicación de recubrimiento para obtener un material más grueso.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por darme la oportunidad de participar en el 24 verano de investigación científica, a mi asesor el Dr. Eric por la confianza depositada para realizar experimentos bajo su supervisión y por compartir su amplio conocimiento para mi desarrollo como estudiante, también a la DICIS por autorizar el uso del laboratorio de química para la realización de los experimentos.

REFERENCIAS

- [1] L.C. Córdoba, M.F. Montemor, T. Coradin, Silane/ TiO_2 coating to control the corrosion rate of Magnesium alloys in simulated body fluid. CQE, Instituto Superior Técnico de Lisboa. Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa Portugal. Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France

- [2] S. González, E. Pellicer, S. Suriñach, M.D. Baró and J. Sort. Biodegradation and Mechanical Integrity of Magnesium and Magnesium Alloys Suitable for Implants.
- [3] Pramod S. Patil Versatility of chemical spray pyrolysis technique. Thin Film Physics Laboratory, Department of Physics, Shivaji University, Kolhapur 416004, India. Materials Chemistry and Physics 59 (1999) 185-198 ELSEVIER
- [4] I. Oja Acik, A.junolainen, V.Mikli, M.Danilson, M.krunks. growth of ultra-thin TiO₂ films by spray pyrolysis on differents substrates. Departamento of Materials Science, Tallin University of technology, Ehitajate tee 5, Tallin, Estonia. Centre for Materials Research, Tallin University og technology Ehitajate tee 5, Tallin , Estonia
- [5] DAINIUS PEREDNIS & LUDWIG J. GAUCKLER Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. Nonmetallic Inorganic Materials, Department of Materials, Swiss Federal Institute of Technology, Wolfgang-Pauli-Str. 10, CH-8093 Zurich, Switzerland
- [6] I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, Electrochemical Corrosion Testing, in: F. Mansferld, U. Betocchi (Eds.), ASTM STP 727, ASTM, 1981, p. 150.