Trattamento elettrochimico di anodizzazione della lega di magnesio WE43 per applicazioni biomedicali

A. Acquesta, F. Desiderio, T. Monetta, G. Stornelli, A. Di Schino

Il magnesio e le sue leghe sono promettenti candidati come materiali biodegradabili per applicazioni biomediche, grazie alla loro scarsa resistenza alla corrosione e alla loro biocompatibilità. Tuttavia, il processo di degradazione è troppo rapido e comporta lo sviluppo di idrogeno e l'alcalinizzazione dell'ambiente circostante. Pertanto, per migliorare la resistenza alla corrosione, sono necessari trattamenti superficiali o leghe realizzate ad-hoc. Il processo elettrolitico al plasma è un trattamento elettrochimico superficiale semplice ed ecologico, che consente la crescita di un rivestimento a base di ossido, molto aderente al substrato. La struttura dell'ossido, e di conseguenza le sue proprietà chimico-fisiche, possono essere influenzate da diversi parametri adottati durante il trattamento. In questo lavoro, si propone di studiare l'influenza della densità di corrente applicata durante l'ossidazione elettrolitica al plasma sulla microstruttura e sulle proprietà di corrosione della lega di magnesio composta da terre rare, WE43. La morfologia dei rivestimenti è stata analizzata attraverso la microscopia elettronica a scansione (SEM) e il microscopio confocale a scansione laser. Inoltre, sono state effettuate misure di microdurezza. Le proprietà elettrochimiche sono state studiate attraverso test di polarizzazione potenziodinamica e spettroscopia di impedenza elettrochimica in soluzione di Hanks a 37 °C. I risultati ottenuti hanno rivelato una particolare morfologia dell'ossido, nonché la possibilità di diminuire e controllare la velocità di corrosione della lega in esame.

PAROLE CHIAVE: OSSIDAZIONE ELETTROLITICA AL PLASMA, CORROSIONE, LEGHE DI MAGNESIO, TERRE RARE

INTRODUZIONE

Il magnesio è il più leggero dei metalli strutturali e questa proprietà lo rende un ottimo candidato per un'ampia gamma di applicazioni [1], ma a causa delle sue scarse proprietà meccaniche, deve essere legato con altri elementi che sono solubili in esso [2], ad esempio l'aggiunta di terre rare migliora la resistenza alle alte temperature e al creep. Le leghe di magnesio hanno l'enorme vantaggio di avere proprietà meccaniche e modulo di Young molto simili a quelle dei tessuti ossei [3] e questo permette di ridurre drasticamente il fenomeno del c.d. stress shielding. Tuttavia, il magnesio è molto reattivo e ha una scarsa resistenza alla corrosione, che diminuisce ulteriormente se viene messo a contatto con un ambiente acquoso ricco di ioni cloruro, proprio come l'ambiente biologico [4]. Inoltre, il problema principale da tenere in considerazione riguarda la formazione di idrogeno gassoso durante la corrosione ed è quindi essenziale poter ridurre o controllare la quantità di gas rilasciata durante la degradazione dell'impianto. Infatti, i trattamenti superficiali delle

Annalisa Acquesta, Fulvia Desiderio, Tullio Monetta
Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale, Università degli Studi di Napoli Federico II

Giulia Stornelli, Andrea Di Schino
Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Perugia
annalisa.acquesta@unina.it

leghe di magnesio per applicazioni biomediche mirano a migliorare il comportamento alla corrosione e a garantire l'integrità e la durata del sistema nei tempi richiesti dalle applicazioni specifiche [5]. L'ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) è un trattamento elettrochimico controllato di ossidazione della superficie metallica, simile all'anodizzazione ma che utilizza potenziali più elevati per formare uno strato di ossido. In seguito al trattamento PEO effettuato sulle leghe di magnesio, si osserva un miglioramento della resistenza alla corrosione. In letteratura, sono numerosi i lavori sullo studio del trattamento elettrochimico al plasma sulle leghe a base di zinco ed alluminio. Pochi, invece, sono gli studi del medesimo trattamento effettuato sulle leghe di magnesio a base di terre rare, come la lega WE43. L'obiettivo del presente lavoro è studiare l'influenza di diversi valori di densità di corrente erogate durante la PEO sulla morfologia e risposta elettrochimica del rivestimento anodico accresciuto.

MATERIALI E METODI

La lega di magnesio utilizzata in questo lavoro è la WE43 (50 mm x 20 mm x 2 mm), la cui composizione chimica nominale è riportata nella Tabella 1.

Tab. 1 - Composizione chimica nominale della lega di magnesio WE43 / Chemical composition of the WE43 magnesium alloy.

Alloy	Y	Nd	Zr	Mg
WE43	3.69	1.84	0.11	Balance

Preparazione dei campioni

I campioni sono stati sottoposti a due trattamenti consecutivi: mordenzatura in un bagno di acido cloridrico (HCl) 0,15 M per 10s e ossidazione elettrolitica al plasma (PEO). Inoltre, per avere una superficie iniziale replicabile, tutti i campioni sono stati lappati manualmente con carta abrasiva al carburo di silicio (SiC) di grana P320, poi lavati con etanolo in un bagno a ultrasuoni per 10 minuti e asciugati all'aria. Infine, è stato utilizzato del nastro isolante per mascherare i campioni, lasciando esposta un'area di 1 cm^2.

Ossidazione elettrolitica al plasma

Il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma è stato eseguito applicando due valori di densità di corrente (15 mA/cm^2 e 30 mA/cm^2) per 20 minuti in una soluzione composta da 5 g/L di silicato di sodio (Na_2SiO_3) e 2 g /L di idrossido di sodio (NaOH), mantenendo la temperatura costante a 18°C con l'ausilio di un bagno termico e agitando la soluzione. Durante il processo, una lamina di platino è stata considerata come catodo. Dopo il trattamento, i campioni sono stati lavati con etanolo in un bagno a ultrasuoni per rimuovere ogni residuo di soluzione. La nomenclatura utilizzata per i diversi campioni è la seguente:

Tab. 1 - Composizione chimica nominale della lega di magnesio WE43 / Chemical composition of the WE43 magnesium alloy.

CAMPIONE	DESCRIZIONE
WE43_UT	lega di magnesio WE43 non trattata
WE43_PEO15	lega di magnesio WE43 trattata con PEO applicando una densità di corrente 15 mA/cm^2
WE43_PEO30	lega di magnesio WE43 trattata con PEO applicando una densità di corrente 30 mA/cm^2

CARATTERIZZAZIONE

L'analisi morfologica dei rivestimenti PEO è stata eseguita con un microscopio a scansione elettronica (F.E.I. Quanta 200 FEG) dopo aver metallizzato il campione con una sottile lega di oro-palladio; le osservazioni sono state raccolte operando in alto vuoto a una tensione di 30 kV.

Per misurare lo spessore del materiale metallico è stato utilizzato un misuratore di spessore (DUALSCOPE® MP0R, Fischer). Le misure di rugosità sono state eseguite mediante microscopia confocale a scansione laser (Lext 5100, Olympus Evident) e tra i diversi parametri di rugosità sono stati considerati: Sa (altezza media aritmetica); Sq (altezza quadratica media); Ssk (skewness come misura della distribuzione dell'altezza); Sku (Kurtosis come misura dell'acutezza del profilo, si riferisce alla geometria della punta di picchi e valli); Sdr (rapporto di area interfacciale sviluppata). Le prove di microdurezza Vickers sono state effettuate sui campioni sia prima che dopo il rivestimento PEO, utilizzando un microdurometro (HX-10000 Remet). Le proprietà elettrochimiche dei campioni sono state analizzate in una soluzione fisiologica (i.e, Hanks) a 37 °C eseguendo test di polarizzazione potenziodinamica e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) utilizzando un potenziostato (Gamry Instruments, Pennsylvania, USA). Per questi test, i campioni di magnesio trattati e non sono stati utilizzati come elettrodo di lavoro, un elettrodo al calomelano saturo (SCE) come elettrodo di riferimento e un filo di platino come controelettrodo. Dopo la misura dell'Open Circuit Potential (OCP), che consente al sistema di raggiungere un potenziale di equilibrio, è stato avviato il test di polarizzazione potenziodinamica. L'analisi EIS è stata eseguita in un intervallo di frequenza compreso tra 10^{5} e 10^{-2} Hz e registrata per un periodo di 14 giorni di immersione.

RISULTATI

Curve di potenziale-trattamento nel tempo

L'andamento della tensione nel tempo e l'evoluzione delle microscariche sulla superficie del campione consentono di schematizzare il trattamento PEO in quattro diverse fasi. Nella prima fase, il potenziale aumenta rapidamente a causa della rapida passivazione del magnesio a contatto con la soluzione alcalina, e contemporaneamente si verifica la rottura dello strato di ossido anodico.A seguito di ciò, sulla superficie del campione iniziano a formarsi piccole e fitte scintille bianche, visibili a occhio nudo, seguite da emissioni acustiche, indicative della rottura delle aree più deboli del film di ossido con conseguente formazione di pori. Nel terzo stadio si verifica un cambiamento nella colorazione delle scintille, da bianche ad arancioni, la velocità di variazione del potenziale diminuisce e le emissioni acustiche diventano stridenti. Infine, nell'ultima fase, l'andamento della tensione si riduce ampiamente, le scintille diventano ancora più grandi e la loro densità sulla superficie diminuisce significativamente. Di seguito sono riportate le curve potenziale-tempo registrate durante il trattamento.

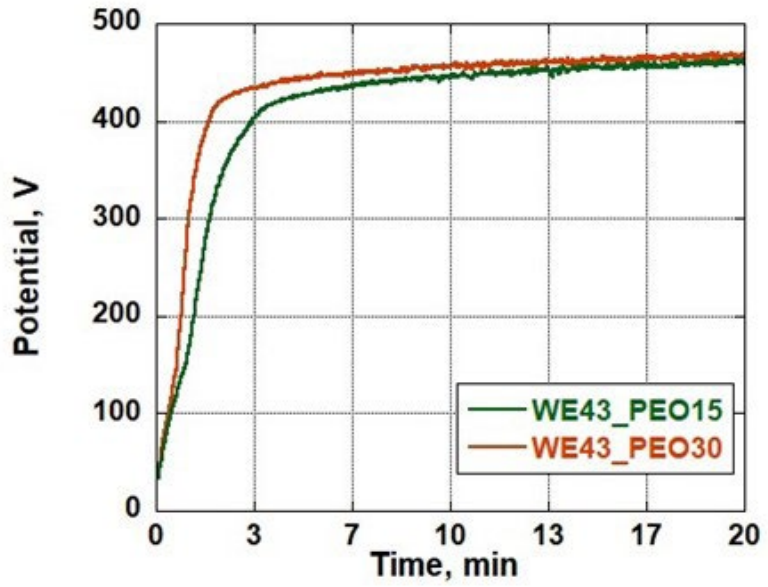

Fig.1 - Curve di trattamento potenziale-durata registrate durante il trattamento PEO / Potential-duration treatment redorded during the PEO

Il trattamento di ossidazione elettrolitica al plasma (PEO) è stato eseguito in corrente continua (DC) e utilizzando due valori di densità di corrente: 15 mA/cm^2 e 30 mA/cm^2. In particolare, la tensione di rottura di 200 V è stata raggiunta in minor tempo dal campione WE43_PEO30 rispetto al campione rivestito applicando una minore densità di corrente (WE43_PEO15). Inoltre, per quest'ultimo, il terzo stadio è iniziato con un ritardo significativo, mentre dopo neanche 3 minuti WE43_PEO30 è passato al quarto stadio, misurando una tensione superiore a 400 V. Sebbene il valore della densità di corrente applicata sia diverso, per entrambi i campioni è stato osservato un valore di potenziale finale comparabile.

ANALISI MORFOLOGICA

Per il campione non trattato, il solo trattamento di mordenzatura ha rimosso parzialmente le tracce della precedente pulizia meccanica, mentre al contrario, i campioni trattati con PEO hanno mostrato uno strato di ossido poroso, bianco, uniforme e compatto. In particolare, il campione trattato con una minore densità di corrente è ricoperto da numerosi pori di piccole dimensioni, distribuiti in modo casuale su tutta la superficie del campione, mentre il campione a maggiore densità di corrente presenta pori più grandi ma in quantità minore e distribuiti in modo casuale con preferenza lungo i bordi dell'area considerata.
Attraverso le osservazioni al SEM, riportate in Fig.2, si è osservato che entrambi i campioni, pur essendo stati trattati con densità di corrente diverse, hanno uno spessore simile ma una morfologia diversa. Infatti, il campione WE43_PEO15 ha uno spessore di circa 12 μm e presenta una struttura stratificata, costituita, partendo dal substrato, da: un sottile barrier layer, uno strato intermedio striato e uno strato esterno con struttura porosa. Inoltre, se osservato in sezione, presenta una morfologia scanalata fatta di canali aperti che si estendono fino al barrier layer. Il campione WE43_PEO30, invece, presenta la classica struttura porosa, con un evidente barrier layer, seppur nanometrico, e uno spessore di 11 μm.

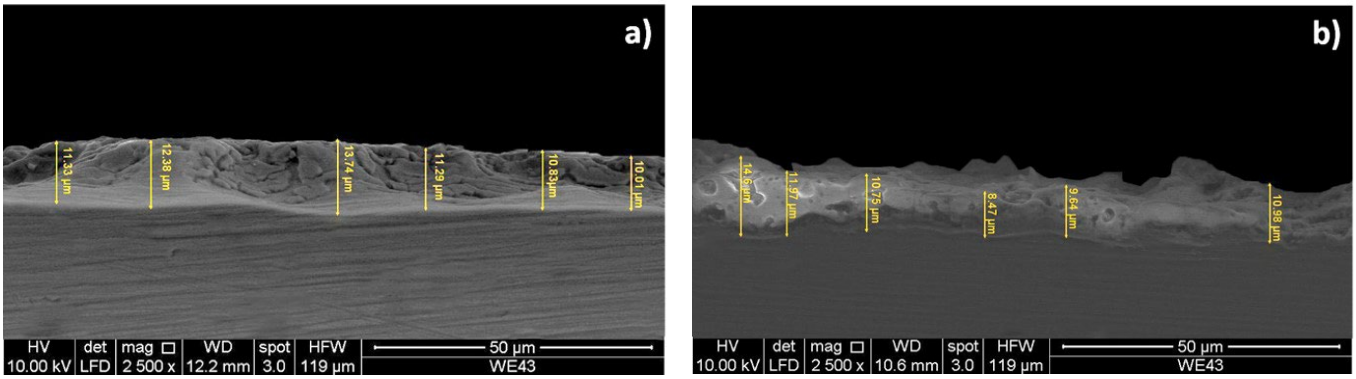

Fig.2 - Immagini SEM dei campioni a) WE43_PEO15 e b) WE43_PEO30 / SEM images of the samples a) WE43_PEO15 and b) WE43_PEO30

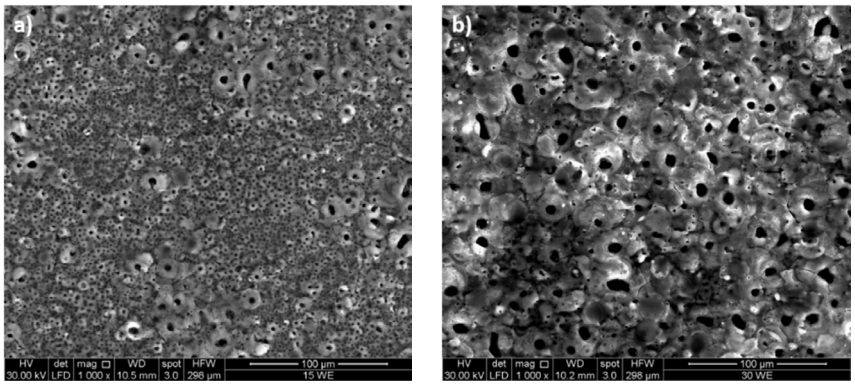

Fig.3 - Immagini SEM dei campioni visti dall'alto a) WE43_PEO15 e b) WE43_PEO30 / Top view SEM images of a) WE43_PEO15 and b) WE43_PEO30

MISURE DI RUGOSITÀ

La diversa morfologia del rivestimento PEO dei due campioni rispetto al campione non trattato è stata ulteriormente evidenziata dalle seguenti immagini 3D delle misure di rugosità.

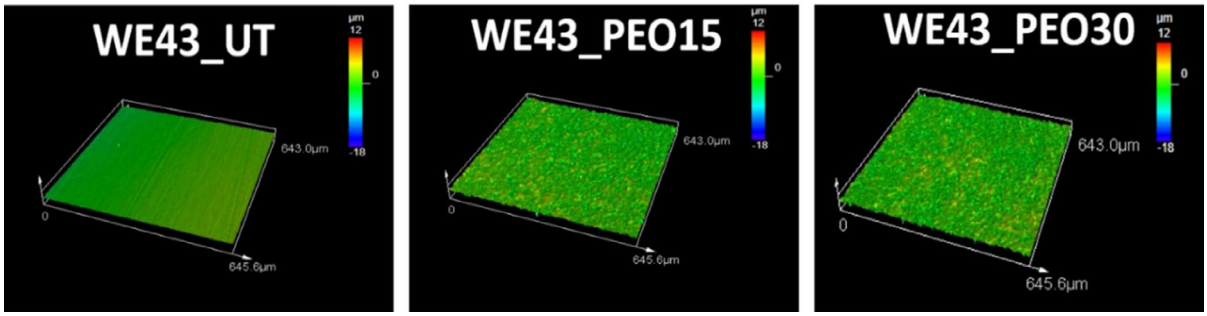

Fig.4 - Immagini 3D delle misure di rugosità / 3D images of roughness measurements

Un confronto delle misure di rugosità tra i tre campioni mostra che i parametri Sa e Sdr sono significativamente più alti nei due campioni anodizzati, a seguito della particolare morfologia porosa che comporta il trattamente PEO, mentre il parametro Ssk è negativo per tutti i campioni, indicando che la superficie ha una prevalenza di valli. Infine, il parametro Kurtosis, che fornisce informazioni sulla morfologia dei picchi, è maggiore di 3 in tutti e tre i casi e indica una superficie caratterizzata da picchi acuti.

Tab.3 - Risultati delle misure di rugosità / Results of the roughness measurements

	Sa(µm)	Sq(µm)	Ssk	Sku	Sdr(%)
WE43_UT	0,35 ± 0,06	0,43 ± 0,06	-1,73 ± 1,24	12,17 ± 6,47	7,70 ± 0,17
WE43_PEO15	1,37 ± 0,02	1,86 ± 0,01	-0,92 ± 0,03	5,23 ± 0,07	287,21 ± 5,81
WE43_PEO30	1,22 ± 0,01	1,62 ± 0,01	-0,76 ± 0,08	4,85 ± 0,19	249,71 ± 2,98

Microdurezza

Le misure di microdurezza, effettuate mediante microtester, hanno evidenziato una significativa differenza tra la lega WE43 allo stato nudo e i campioni trattati con PEO. Il valore medio di durezza della lega WE43_UT è di 110 HV, mentre i campioni WE43_PEO15 e WE43_PEO30 mostrano valori di durezza molto più elevati, rispettivamente 482 HV e 494 HV. Questa differenza è attribuibile alla formazione di un film ceramico nei campioni anodizzati, che aumenta notevolmente la resistenza meccanica e la durezza superficiale.

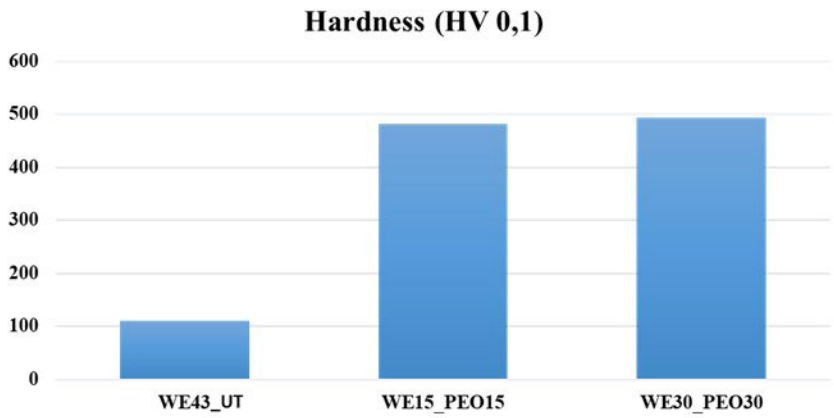

Fig.5 - Valori di microdurezza dei campioni: WE43_UT; WE43_PEO15; WE43_30 / Microhardness values of the samples: WE43_UT; WE43_PEO15; WE43_30

Polarizzazione potenziodinamica

Il comportamento elettrochimico è stato analizzato mediante test di polarizzazione potenziodinamica (PD) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) immergendo i campioni nella soluzione di Hanks a 37 °C [6]. Come illustrato nella Fig. 6, la curva di polarizzazione potenziodinamica del campione di magnesio non trattato ha presentato la più alta densità di corrente di corrosione, pari a 1,25 x 10^{-5} A/cm^2 e l'anodizzazione ha ridotto la velocità di corrosione. Il campione WE43_PEO15 ha registrato un potenziale di corrosione, Ecorr, come quello non trattato, ma ha presentato un breve intervallo di pseudo-passività tra -1,56 e -1,66 V vs SCE. Il campione WE43_PEO30 ha presentato un potenziale di corrosione più basso rispetto ai campioni precedenti, suggerendo una maggiore tendenza termodinamica ai fenomeni di corrosione, ma un intervallo più ampio di pseudo-passività, tra -1,56 e -1,75 V vs SCE. Poiché lo spessore dei rivestimenti PEO era simile, la diversa risposta elettrochimica potrebbe essere attribuita alla loro diversa morfologia, come evidenziato dalle osservazioni al SEM. Entrambi i campioni anodizzati hanno registrato il potenziale di transpassività, il potenziale al quale avviene la rottura del rivestimento di ossido, a -1,56 v vs SCE, secondo quanto riportato in letteratura [7].

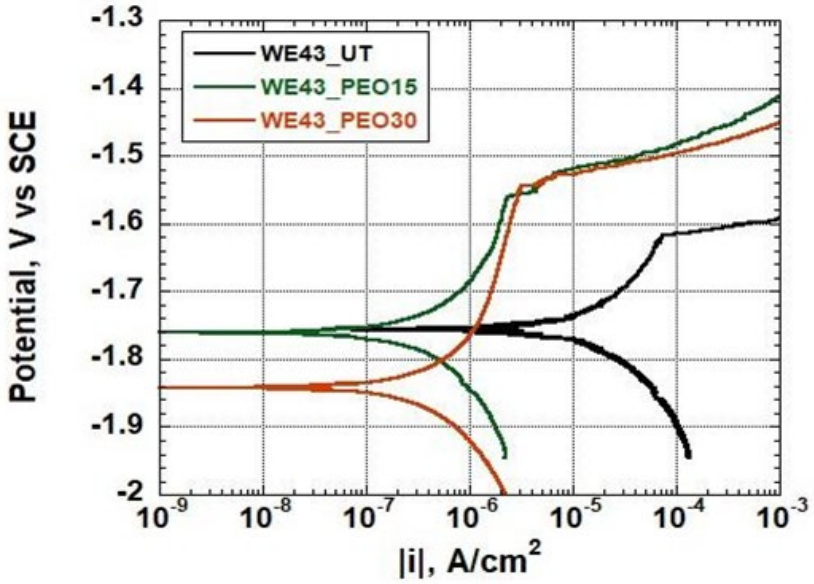

Fig.6 - Curve di polarizzazione potenziodinamica dei campioni WE43_UT, WE43_PEO15 e WE43_PEO30 / Potentiodynamic polarization curves of the samples WE43_UT, WE43_PEO15 and WE43_PEO30

CARATTERIZZAZIONE DELLA SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA

Il comportamento dei campioni WE43 non trattati e anodizzati è stato verificato ripetendo il test per un periodo di 14 giorni.

Il magnesio nudo, all'inizio della prova, ha presentato un andamento della curva del modulo di impedenza, caratterizzato da un comportamento resistivo alle alte e basse frequenze e da un comportamento capacitivo nell'intervallo di frequenza intermedio, registrando un modulo di impedenza alla frequenza più bassa di 1,43 x 10^3 Ω cm^2. Dopo 24 ore di immersione non sono stati rilevati cambiamenti. Nel resto del tempo di immersione è stato registrato un aumento e una diminuzione alternati del modulo d'impedenza, suggerendo una continua formazione e dissoluzione dello strato di ossido sulla sua superficie. In particolare, dopo 168 ore l'aumento del modulo Z ad alta frequenza indica la formazione di uno strato protettivo, dovuto all'interazione del substrato con l'ambiente fisiologico.

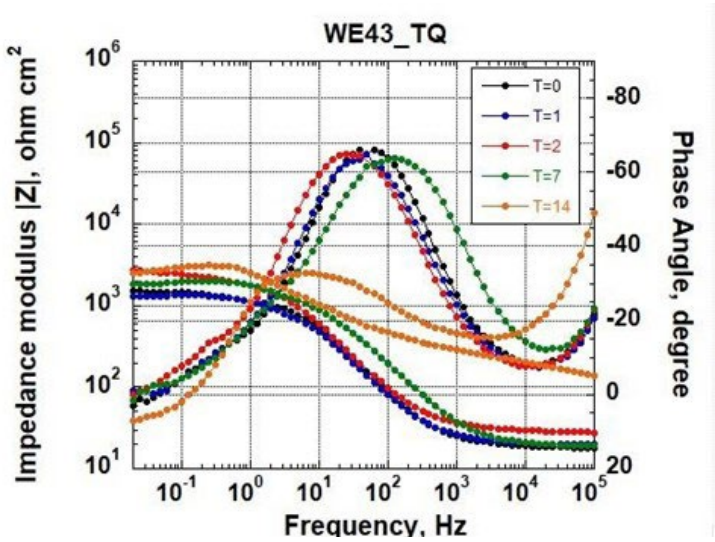

Fig.7 - Grafico di Bode del campione WE43_UT / Bode plot of the sample WE43_UT

L'anodizzazione ha comportato una diversa risposta elettrochimica rispetto al campione non modificato. Il campione WE43_PEO15 ha mostrato un comportamento capacitivo a partire dalla gamma delle alte frequenze con un cambiamento di pendenza nell'intervallo intermedio per registrare un comportamento resistivo alle frequenze più basse, in cui il modulo di impedenza ha raggiunto un valore di circa 1,2 x 105 Ω cm2, due ordini di grandezza maggiori rispetto al campione non trattato. Un leggero miglioramento del modulo di impedenza alla frequenza più bassa è stato registrato fino a due giorni di immersione. Dopo 168 ore, è stata rilevata una piccola diminuzione di Z, che è rimasta stabile fino ad altri 7 giorni. Un tempo di immersione di circa 500 h ha comportato una riduzione del modulo di impedenza di circa un ordine di grandezza. La vicinanza delle curve attesta la stabilità del rivestimento di ossido anodico sotto esame. Invece il campione WE43_PEO30, pur mostrando lo stesso andamento del campione precedente, ha registrato valori più bassi del modulo di impedenza, pari a 6,5 x 104 Ω cm2 e 2,8 x 103 Ω cm2, all'inizio e alla fine, rispettivamente, delle osservazioni temporali.

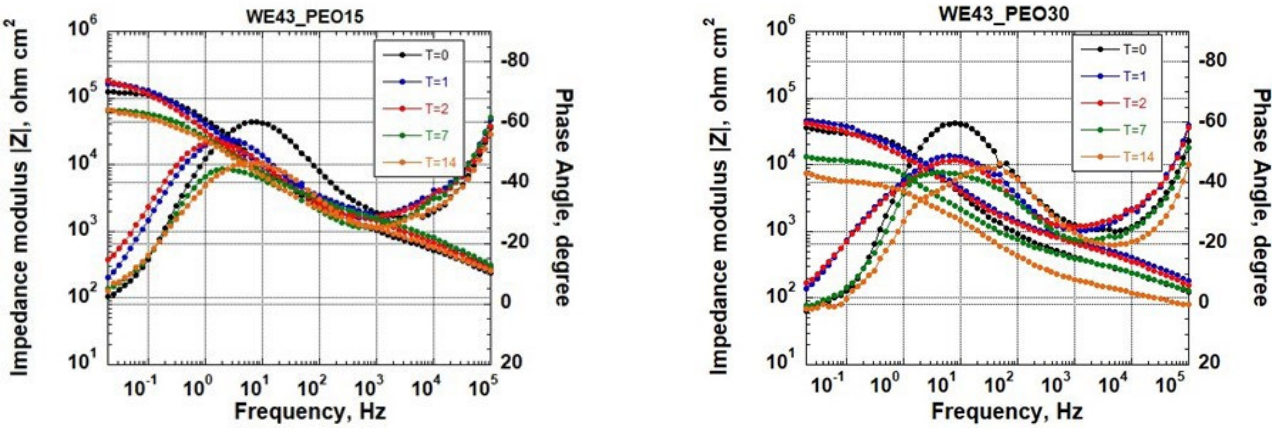

Fig.8 - Grafico di Bode dei campioni WE43_PEO15 e WE43_PEO30 / Bode plots of the samples WE43_PEO15 and WE43_PEO30

CONCLUSIONI

Il presente lavoro mirava a studiare l'influenza della densità di corrente applicata durante l'ossidazione elettrolitica al plasma sulla microstruttura e sulle proprietà di corrosione della lega di magnesio composta da terre rare, WE43. La morfologia dei rivestimenti, analizzata attraverso la microscopia elettronica a scansione (SEM), è risultata essere diverse per le due tipologie di campioni. Infatti, il rivestimento ottenuto applicando una densità di corrente più alta presentava la classica tipologia di rive-

stimento porosa attesa, a differenza di quello ottenuto applicando una densità di corrente più bassa che ha mostrato una tipologia di pori passanti. Le misure di rugosità hanno dimostrato una rilevante estensione dell'area reale nel caso dei rivestimenti anodizzati. Una maggiore durezza dei rivestimenti ceramici è stata mostrate della misura di microdurezza. Le proprietà elettrochimiche, effettuate attraverso test di polarizzazione potenziodinamica e spettroscopia di impedenza elettrochimica in soluzione di Hanks a 37 °C, hanno mostrato un miglioramento delle proprietà elettrochimiche dei campioni anodizzati. In particolare, il rivestimento ottenuto a minore densità di corrente ha mostrato una maggiore stabilità nel tempo, rispetto a quello accresciuto applicando densità di corrente maggiori. Quindi, tale studio ha confermato che la densità di corrente, come parametro di processo, ha un'influenza sulla morfologia del rivestimento, ma soprattutto ha dimostrato che applicare una densità di corrente di corrosione pari a 15 mA/cm2 è sufficiente se non migliore per allungare la durabilità della lega in esame, quando utilizzato in fluidi simulanti quelli biologici.

BIBLIOGRAFIA

[1] Dewidar, M.M.; Yoon, H.-C.; Lim, J.K. Mechanical Properties of Metals for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy Process: A Review. Met. Mater. Int. 2006, 12, 193–206.
[2] Handbook, A.S. Magnesium and Magnesium Alloys. ASM Int. 1999, 106–118.
[3] Zheng, Y. Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials. 2015.
[4] Makar, G.L.; Kruger, J.L. Corrosion of Magnesium. Int. Mater. Rev. 1993, 38, 138–153.
[5] Narayanan, T.S.; Park, I.-S.; Lee, M.-H. Surface Modification of Magnesium and Its Alloys for Biomedical Applications: Opportunities and Challenges. Surf. Modif. Magnes. Its Alloys Biomed. Appl. 2015, 29–87.
[6] Carangelo, A., Acquesta, A.Monetta, T. Durability of AZ31 magnesium biodegradable alloys polydopamine aided. Part 2: Ageing in Hank's solution, J. of Magnes. Alloys, 2019, 7(2), 218–226.
[7] Tekin, K.C.; Malayoğlu, U.; Shrestha, S. Electrochemical Behavior of Plasma Electrolytic Oxide Coatings on Rare Earth Element Containing Mg Alloys. Surf. Coat. Technol. 2013, 236, 540–549, doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.051.

Electrochemical anodizing treatment of WE43 magnesium alloy for biomedical applications

Magnesium and its alloys are promising candidates as biodegradable materials for biomedical applications due to their low corrosion resistance and biocompatibility. However, the degradation process is too rapid and results in the development of hydrogen and the alkalinisation of the surrounding environment. Therefore, ad-hoc surface treatments or alloys are required to improve corrosion resistance. The electrolytic plasma process is a simple and environmentally friendly electrochemical surface treatment, which allows the growth of an oxide-based coating that is very adherent to the substrate. The oxide morphology, and consequently its chemical-physical properties, can be influenced by various parameters adopted during the treatment. In this work, it is proposed to study the influence of the current density applied during electrolytic plasma oxidation on the microstructure and corrosion properties of the rare-earth magnesium alloy, WE43. The morphology of the coatings was analysed by means of scanning electron microscopy (SEM) and laser scanning confocal microscopy. Additional microhardness measurements were carried out. Electrochemical properties were investigated through potentiodynamic polarisation tests and electrochemical impedance spectroscopy in Hanks' solution at 37 °C. The results revealed a peculiar morphology of the oxide layer, as well as the possibility of decreasing and controlling the corrosion rate of the alloy under investigation.

KEYWORDS: PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION, CORROSION, MAGNESIUM ALLOYS, RARE-EARTH

TORNA ALL'INDICE >