

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE  $MgF_2$  DESARROLLADAS  
SOBRE ALEACIONES DE MAGNESIO DE USO POTENCIAL EN LA  
FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

**HENRY ALBERTO BRICEÑO URBINA**

**LUDWING FERNEY CÁCERES REMOLINA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2013**

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE MgF<sub>2</sub>  
DESARROLLADAS SOBRE ALEACIONES DE MAGNESIO DE USO  
POTENCIAL EN LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS**

**HENRY ALBERTO BRICEÑO URBINA**

**LUDWING FERNEY CÁCERES REMOLINA**

**Trabajo de Grado para optar al título de  
INGENIEROS METALÚRGICOS**

**DIRECTORA:**

**ANA EMILSE COY ECHEVERRIA**

**CODIRECTOR:**

**FERNANDO VIEJO ABRANTE**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2013**

*Dedicado a:*

*Primero que todo le agradezco a Dios, pues me ha acompañado en cada camino y lugar, en lo dulce y en lo amargo, quien me ha sabido perdonar por cada falta por grave que esta sea. Te agradezco Dios por conservar mi vida y permitirme llegar hasta este momento y así alcanzar un escalón más en lo que serán muchos triunfos*

*Por dedicar gran parte de su vida dándome amor, cariño y compromiso, por depositar en mí la confianza de un hermoso mañana venidero, por ser pacientes en mis alocadas decisiones, por darme siempre un calor de hogar que alegra mi corazón, gracias a mi madre Clara Isolina Briceño, a mi tío Juan Ramón Briceño, a mi hermana Laura Andrea Briceño y a mi abuela María Jael Flórez.*

*A mi querida princesa, quien trajo la luz a mi vida cuando todo estaba fallando, gracias Leidý Andrea Rojas Flórez por entregarme tu amor de manera incondicional, por hacer que mis días siempre estén iluminados por tu sonrisa, por maravillarme siempre con el misterio de tus ojos.*

*A mis Amigos Carlos Julio Cáceres, Mayerly Andrea Bueno, Yeison Javier Rodríguez, Ludwing Ferney Cáceres y Luis Alejandro Díaz por forjar en mí el verdadero significado de una amistad incondicional, por compartir conmigo algunos de sus momentos más trascendentales.*

*Henry Alberto Briceño Urbina*

*Dedicado a:*

*A Dios,*

*Por estar presente en cada momento para guiarme y llenarme de fortaleza.*

*A mis padres Luz Adriela Remolina y Luzvin Cáceres Jerez,*

*Por su amor, ayuda y paciencia en todo momento.*

*A mis abuelos Gabriel, Manuel, Itala y Ligia*

*Por su amor y apoyo incondicional, desde la tierra y desde el cielo, éste logro también es de ustedes.*

*A mis hermanas y familiares,*

*Por sus consejos, apoyo y colaboración en este proceso.*

*A Silvia Andrea Molano Rangel, quien siempre me brinda su cariño,*

*apoyo y amor en todo momento.*

*A mis "hermanos" del alma, quienes siempre me han apoyado en las buenas y*

*nunca me han abandonado en las malas.*

*Finalmente, a todas y cada una de las personas que hicieron parte de mi*

*formación como persona e Ingeniero Metalúrgico.*

*Ludwing Ferney Cáceres Remolina*

## AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos a:

A la Doctora *Ana Emilse Coy Echeverría* y el Doctor *Fernando Viejo Abrante*, por sus enseñanzas, apoyo, colaboración, confianza y paciencia, en la realización de nuestro trabajo de investigación.

Al Grupo de Investigación en desarrollo y tecnología de nuevos Materiales (*GIMAT*).

Al Profesor *Custodio Vásquez Quintero*, por toda su ayuda en el proceso de investigación.

A todos nuestros amigos y compañeros de universidad, gracias por todos los momentos compartidos.

Al *Grupo de Investigación en Corrosión (GIC)*, por su colaboración en las pruebas electroquímicas.

A todas las personas que hacen parte de los laboratorios de caracterización de *Difracción de Rayos X* y *Microscopía Electrónica de Barrido*, sede UIS - Guatiguará, por la gran colaboración en las pruebas realizadas.

A todos los técnicos de los diferentes laboratorios de la *Escuela de Ingeniería Metalúrgica*, por su gran colaboración prestada.

A la Doctora *Elcy María Córdoba Tuta*, por su colaboración en el préstamo de las instalaciones del laboratorio de *Cerámicos* de la *Escuela de Ingeniería Metalúrgica*.

## Contenido

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	16
2. ESTADO DEL ARTE .....	18
3. OBJETIVOS .....	23
3.1 OBJETIVO GENERAL. ....	23
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS. ....	23
4. METODOLOGÍA.....	24
4.1 MATERIAL BASE.....	16
4.2 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO. .....	25
4.2.2 Caracterización de los recubrimientos.. ....	26
4.2.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión.. ....	26
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	28
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ELEKTRON 21.....	28
5.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN. ....	34
5.3.1 Ensayos de Gravimetría.....	34
6. DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE CORROSIÓN.....	45
7. CONCLUSIONES.....	51
8. RECOMENDACIONES.....	52
9. CITAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
BIBLIOGRAFÍA.....	57

## LISTA DE TABLAS

Pág.

<b>Tabla 1.</b> <i>Composición de la aleación Elektron 21 (% en peso).</i> .....	25
<b>Tabla 2.</b> <i>Composición química de la solución Hank (g/l).</i> .....	26
<b>Tabla 3.</b> <i>Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización versus electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.</i> .....	44

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

<b>Figura 1.</b> Diagrama esquemático de la metodología seguida.....	24
<b>Figura 2.</b> a) Micrografía óptica de la aleación Elektron 21, b) Micrografía electrónica de los precipitados presentes en la aleación c) Análisis EDX de los precipitados globulares d) Análisis EDX de los precipitados aciculares. ....	28
<b>Figura 3.</b> Macrografías de la aleación base sin recubrir y con recubrimiento a diferentes concentraciones de ácido (% en volumen). ....	29
<b>Figura 4.</b> Micrografías electrónicas de la aleación recubierta con HF al: a) 4% v/v, b) 10% v/v.....	30
<b>Figura 5.</b> Micrografías electrónicas de la sección transversal de las muestras recubiertas a diferentes concentraciones de HF: a) 4%, b) 10%, c) 10% - detalle de la fase intermetálica y su influencia en el recubrimiento, d) 10% - detalle de la presencia de la fase acicular en el recubrimiento. ....	31
<b>Figura 6.</b> Análisis MEB-EDX cualitativo de composición de una muestra recubierta al 10%v/v de HF: a) micrografía indicando la región seleccionada A-B b) perfil de composición.....	32
<b>Figura 7.</b> Difractogramas de rayos X del material base sin recubrir y las muestras recubiertas a 4 y 10% v/v de HF. ....	33
<b>Figura 8.</b> Ganancia en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank de la aleación Elektron 21 sin recubrimiento y con recubrimiento a diferentes concentraciones de HF. ....	34
<b>Figura 9.</b> Macrografías de las muestras ensayadas gravimétricamente en solución Hank a diferentes tiempos de inmersión. ....	36
<b>Figura 10.</b> Micrografías electrónicas de barrido de las muestras recubiertas con HF e inmersas a diferentes tiempos en solución Hank. ....	37
<b>Figura 11.</b> Análisis EDX de una picadura presentada en la muestra de 4% de HF después de 1 día de inmersión.....	39

<b>Figura 12.</b> Análisis EDX de una picadura presentada en la muestra de 4% de HF después de 11 días de inmersión. a) Micrografía indicando la presencia de fosfato tetracálcico b) Análisis EDX de la fase presente dentro de la zona de picadura c) Micrografía indicando la presencia de hidroxiapatita no estequiométrica d) Análisis EDX de la fase presente fuera de la zona de picadura. ....	40
<b>Figura 13.</b> Difractogramas de rayos x de las muestras recubiertas antes y después de 90 días de inmersión. a) 4% de HF, b) 10% de HF. ....	41
<b>Figura 14.</b> Evolución de hidrógeno de las muestras sin recubrimiento y recubiertas, al ser expuestas en solución Hank a 37°C durante 15 días. ....	42
<b>Figura 15.</b> Curvas de polarización anódica de la aleación Elektron 21 sin recubrimiento y con recubrimientos de HF a diferentes concentraciones. ....	43
<b>Figura 16.</b> a) Micrografía electrónica de barrido del material base después de la prueba de inicio de ataque b) Análisis EDX de la zona de inicio de ataque. ....	45
<b>Figura 17.</b> Esquema del proceso de degradación de la aleación Elektron 21 en solución Hank. ....	47
<b>Figura 18.</b> Micrografía tomada mediante SEM con un detector BSED, para una muestra de 4% de HF sumergida en solución Hank durante 1 hora. ....	48
<b>Figura 19.</b> Micrografía tomada mediante MEB para una muestra de 4% de HF, sumergida en solución Hank durante 15 días. ....	49
<b>Figura 20.</b> Esquema del proceso de degradación de la película de hidroxifluoruro en solución Hank. ....	49
<b>Figura 21.</b> Proceso de degradación una vez queda expuesto el material base. ...	50

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE  $MgF_2$  DESARROLLADAS SOBRE ALEACIONES DE MAGNESIO DE USO POTENCIAL EN LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS <sup>1</sup>

**AUTORES:** HENRY ALBERTO BRICEÑO URBINA \*\*  
LUDWING FERNEY CACERES REMOLINA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Magnesio, biodegradable, corrosión.

**DESCRIPCIÓN:** En la actualidad, muchas investigaciones se han enfocado en la búsqueda de nuevos materiales candidatos a usarse en la fabricación de implantes ortopédicos temporales, que cumplan características de tener propiedades similares a las del tejido tratado, ser biodegradables y además de ser absorbibles por el organismo una vez finalizada su función. Cumpliendo con estos requisitos se encuentra el magnesio y sus aleaciones. Sin embargo, debido a la alta reactividad que este posee, se hace necesario encontrar algún tipo de tratamiento superficial que mejore su resistencia a degradarse rápidamente. En este sentido sobresalen los recubrimientos de  $MgF_2$  obtenidos por conversión química utilizando el ácido fluorhídrico (HF), estos recubrimientos son de fácil elaboración y además han mostrado que al degradarse no afectan al organismo. En el presente trabajo se han sintetizado recubrimientos de  $MgF_2$  sobre la aleación Elektron21 mediante conversión química utilizando diferentes concentraciones de HF de 4, 8 y 10% v/v, durante un tiempo de inmersión de 24 horas. A estos recubrimientos se les realizó una caracterización microestructural mediante MEB - EDX y se analizaron sus fases constituyentes mediante DRX. Se evaluó la resistencia a la corrosión en solución Hank mediante ensayos de gravimetría, polarización anódica potenciodinámica, evolución de hidrogeno. Los productos de corrosión formados durante los días 1, 15 y 90 del ensayo de gravimetría se caracterizaron mediante MEB-EDX y DRX. Los resultados mostraron que los recubrimientos obtenidos, mejoran la resistencia a la corrosión y además tienen la posibilidad de degradarse en medio fisiológico.

---

<sup>1</sup> Proyecto de Grado. Modalidad Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia De los materiales: Dra. Ana E. Coy. Codirector: Dr. Fernando Viejo Abrante.

## ABSTRACT

**TITLE:** DEGRADATION STUDY OF MgF<sub>2</sub> COATINGS DEVELOPED ON MAGNESIUM ALLOYS WITH POTENTIAL USE ON BIODEGRADABLE IMPLANTS <sup>2</sup>

**AUTHORS:** HENRY ALBERTO BRICEÑO URBINA \*\*  
LUDWING FERNEY CACERES REMOLINA\*\*

**KEYWORDS:** Magnesium, biodegradable, corrosion.

**DESCRIPTION:** Nowadays, a lot of investigations are focused to find new materials that can be used in the fabrication of orthopedic temporal implants; these materials must have similar properties with the treated tissue, be biodegradables and bioabsorbable by the organism after their function. Fulfilling these requirements is made by magnesium and its alloys. Nevertheless, due to the high reactivity it possesses, is necessary to find some kind of superficial treatment that improve their resistance to degrade rapidly. In this regard protrude MgF<sub>2</sub> coatings obtained by chemical conversion using hydrofluoric acid (HF), these coatings are easy to prepare and have shown that its degrade is not dangerous in the organism. In this investigation, MgF<sub>2</sub> coatings were synthesized on the Elektron21 alloy by chemical conversion using different HF concentrations of 4, 8 and 10% v/v, for an immersion time of 24 hours. These coatings were characterized using SEM observations, EDX analysis and its constituents phases were studied by XRD. Corrosion resistance tests were made in Hank's solution by gravimetric tests, anodic potentiodynamic polarization test, and hydrogen evolution. The corrosion products formed during days 1, 15 and 90 gravimetric assay were characterized by XRD, SEM and EDX. Corrosion resistance tests were made in Hank's solution by gravimetric tests, anodic potentiodynamic polarization test, and hydrogen evolution. The corrosion products formed during days 1, 15 and 90 gravimetric assay were characterized by XRD, SEM and EDX. Results showed that the obtained coatings enhance corrosion resistance if the concentration of HF is increased in the solution to form MgF<sub>2</sub> coatings, and have the ability to degrade in the physiological environment.

---

<sup>2</sup> Degree Project. Modality Investigation

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials Science: Dra. Ana E. Coy. Codirector: Dr. Fernando Viejo Abrante.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los materiales metálicos más comunes que se emplean para la fabricación de implantes ortopédicos de uso temporal o permanente son los aceros inoxidables, las aleaciones de titanio y las aleaciones de cobalto, debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, el principal inconveniente que presenta este tipo de materiales es la necesidad de realizar una segunda intervención quirúrgica para la extracción del implante una vez el hueso ha sanado, lo que trae consigo efectos negativos para el paciente y costos adicionales del tratamiento.

Por otro lado, la elevada rigidez mecánica de estos materiales comparada con la del hueso crea, durante su interacción con el cuerpo, el fenómeno denominado “*stress shielding*” o protección del hueso contra la carga. Este fenómeno ocurre cuando el sistema implante-hueso recibe el esfuerzo y éste es soportado exclusivamente por el implante, evitando que el hueso reciba el estímulo necesario para funcionar correctamente y ocasionando la pérdida de materia ósea y la descohesión del implante del resto de la estructura. Además, en el caso específico de los aceros inoxidables, el contacto prolongado con fluidos corporales puede dar lugar a fenómenos de corrosión liberando iones de hierro, cromo y níquel, que pueden dar lugar a enfermedades citotóxicas como inflamación, alergias, necrosis o cáncer<sup>[1]</sup>.

Con el fin de solucionar estos problemas, en la actualidad muchas de las investigaciones se han enfocado en la búsqueda de nuevos materiales biodegradables que, además de cumplir con los requerimientos establecidos para funcionar como biodegradables, sean capaces de absorberse en el interior del organismo una vez que se haya cumplido su función y a su vez, tengan propiedades similares a las del tejido tratado. Cumpliendo con estos requisitos sobresalen el magnesio y sus aleaciones, los cuales poseen una densidad y un módulo elástico muy cercanos a los del hueso humano (1,74 g/cm<sup>3</sup> frente a 1,18 - 1,33 g/cm<sup>3</sup> y 40-45 GPa frente a 10-40 GPa), que a diferencia de los otros

materiales metálicos utilizados para estas aplicaciones, permitiría reducir el fenómeno de “stress-shielding” <sup>[2]</sup>. También aportan algunas características importantes y novedosas como lo son la biodegradabilidad y reabsorbabilidad, pues los productos de corrosión generados pueden ser absorbidos o excretados a través de la orina, lo que evitaría una segunda intervención quirúrgica para su extracción <sup>[3]</sup>. Sin embargo, dicha disolución debe ocurrir una vez se haya logrado la reparación del tejido.

En este sentido, es sabido que el magnesio es altamente activo y sufre una rápida degradación que puede llegar a comprometer las propiedades mecánicas del implante, lo que impediría la completa recuperación del tejido tratado. Además, durante el proceso de corrosión se genera hidrógeno gaseoso, cuya cinética de producción puede ser lo suficientemente alta como para evitar que se absorba correctamente dando lugar a la formación de abultamientos o bolsas de gas a nivel subcutáneo <sup>[4-5]</sup>.

Todo esto ha llevado a desarrollar diversas investigaciones que permitan reducir y/o controlar la velocidad de degradación del magnesio, bien sea mediante la modificación de su composición con la adición de elementos aleantes como Al, Zn o tierras raras, o mediante el desarrollo de recubrimientos <sup>[6]</sup>. En el segundo caso se destaca la generación de recubrimientos de  $MgF_2$  por conversión química, que ofrecen buenos resultados en cuanto a la reducción de la velocidad de degradación del magnesio y además son de carácter biodegradable.

Sin embargo, hasta la fecha todavía existe un gran desconocimiento acerca de cómo realmente actúan dichos recubrimientos, lo que ha dado lugar a un notorio aumento en los últimos años de trabajos publicados relacionados con su mecanismo de protección y degradación.

En este sentido, la presente investigación propone aportar algo en el conocimiento sobre la degradación de películas de  $MgF_2$  obtenidas por conversión química sobre aleaciones de magnesio de potencial uso en la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables.

## 2. ESTADO DEL ARTE

El  $Mg^{2+}$  es el cuarto catión de mayor abundancia dentro del organismo (0,73 – 1,16 mmol/L de sangre) por lo que se considera no tóxico y se puede encontrar almacenado en su mayoría en el tejido óseo, mientras que su exceso puede ser excretado en la orina; es un regulador de más de 350 proteínas<sup>[6]</sup>, co-regulador de la energía metabólica y proliferador celular <sup>[7-8]</sup> y presenta propiedades osteoinductivas y osteoconductoras ofreciendo, de esta manera, una reparación menos invasiva y apoyo temporal durante la recuperación del tejido. Todo ello hace del magnesio un candidato potencial para ser usado como biomaterial.

Sin embargo, debido a su elevada inestabilidad termodinámica, el magnesio es el elemento estructural más activo existente presentando una fuerte tendencia a transformarse espontáneamente hacia su estado oxidado. Por un lado, este hecho puede generar riesgo de pérdida de la integridad mecánica del implante antes de que el hueso haya sanado completamente; por otro, su mecanismo de corrosión genera una gran cantidad de hidrógeno gaseoso (1g de Mg produce 1 L de  $H_2$ ) que el cuerpo no es capaz de absorber rápidamente y genera su acumulación, dando lugar a abultamientos cutáneos indeseados y a la necrosis del tejido circundante <sup>[9]</sup>.

Es por ello que para aprovechar sus características de biocompatibilidad, biodegradabilidad y adecuadas prestaciones mecánicas, en la actualidad se están desarrollando investigaciones que permitan reducir y/o controlar su elevada velocidad de corrosión en medios fisiológicos a través del diseño de nuevas aleaciones <sup>[10]</sup> como por ejemplo, las aleaciones WE43 (Mg-Y-RE) y JDBM <sup>[11]</sup> (Mg-Nd-Zn-Zr), aleaciones que han sido desarrolladas con potencial uso biomédico. Las dos tienen en común que contienen elementos de tierras raras, los cuales no son tóxicos y que permiten mejorar propiedades mecánicas o aumentar la resistencia a la corrosión.

Otra forma de controlar esta elevada velocidad de corrosión es mediante la síntesis de recubrimientos biodegradables <sup>[5]</sup>, dentro de los cuales se destacan los

recubrimientos de  $MgF_2$  obtenidos por conversión química. Se obtienen fácilmente incluso sobre piezas complejas por simple inmersión del sustrato en una solución, que dependiendo de su composición, puede dar lugar a la formación de óxidos, hidróxidos, fosfatos, cromatos o, en este caso, fluoruros <sup>[12]</sup>. En general, estos recubrimientos poseen una buena adhesión al sustrato y un excelente acabado superficial, con espesores del orden de micrómetros, por lo que su síntesis no afecta de manera significativa a las dimensiones iniciales de las piezas a recubrir. En particular, los recubrimientos por conversión química de  $MgF_2$  sobre aleaciones de magnesio se presentan como excelentes candidatos para aplicaciones biomédicas debido a que no son tóxicos, son biodegradables, de fácil eliminación y permiten una adecuada protección contra la corrosión.

Por otra parte, el flúor favorece la deposición de minerales en el hueso esponjoso nuevo, es esencial en la dieta de los seres humanos y se requiere para el crecimiento dental y óseo <sup>[13]</sup>. Así mismo, es uno de los pocos agentes conocidos que puede estimular la proliferación de osteoblastos, por lo que está involucrado en el desarrollo, crecimiento y reparación del tejido óseo.

En la mayoría de los procesos de conversión química realizados, el sustrato metálico se sumerge en una solución que contiene fluoruro, principalmente ácido fluorhídrico (HF), en concentraciones que van desde el 38 a 48% v/v. La reacción del sustrato metálico con la solución ácida genera capas de  $MgF_2$  de forma espontánea y que en todos los casos incrementan la resistencia a la corrosión, aunque su efecto protector depende de las experimentales de síntesis del recubrimiento, la concentración de HF y el tiempo de tratamiento. Es por ello que la información existente es muy diversificada.

Chiu y colaboradores <sup>[14]</sup> realizaron un estudio de la resistencia a la corrosión en solución de Hank de recubrimientos base  $MgF_2$  obtenidos por conversión química en implantes de magnesio puro. Los resultados de las pruebas mostraron que el daño por corrosión en las muestras recubiertas era menos severo y más uniforme, comparado con muestras sin recubrir, evidenciando de esta manera que los

recubrimientos de  $MgF_2$  son una forma simple y prometedora de mejorar la resistencia del magnesio en medios fisiológicos simulados.

Con respecto a las aleaciones de magnesio, Carboneras y colaboradores en el 2011 <sup>[15]</sup> estudiaron el comportamiento frente a la corrosión y la biocompatibilidad *in vitro/in vivo* de la aleación AZ31. Para ello se evaluaron muestras con y sin recubrimiento en medio DMEM<sup>3</sup> suplementado con suero fetal bovino y antibióticos. Mediante pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) se comprobó la eficacia de los recubrimientos de  $MgF_2$  por conversión química, que retrasaron el proceso de corrosión de manera significativa hasta por una semana de inmersión.

Por otro lado, en un estudio realizado por Seitz y colaboradores <sup>[16]</sup> sobre aleaciones Mg-Li-Al-Nd y Mg-Nd encontraron que el efecto protector contra la corrosión de los recubrimientos de  $MgF_2$  en SBF dependía especialmente de la composición de la aleación. En este sentido, el recubrimiento de  $MgF_2$  desarrollado sobre la aleación Mg-Li-Al-Nd retrasó la corrosión hasta por 20 días, mientras que para la aleación Mg-Nd los recubrimientos no tuvieron un efecto significativo en la velocidad de degradación.

Por su parte, Witte y colaboradores <sup>[17]</sup> en el año 2009, estudiaron el efecto de los elementos de tierras raras en las aleaciones de magnesio. Para ello realizaron pruebas *in vivo* con y sin recubrimiento de  $MgF_2$ . En etapas iniciales, las pruebas mostraron bajas velocidades de corrosión y, por tanto, poca producción de hidrógeno que se acumuló en las cavidades subcutáneas. La efectividad del recubrimiento fue de aproximadamente 4 semanas. Además, los resultados mostraron la existencia de corrosión por picadura en las muestras recubiertas.

Jaimes y Casanova en 2012 <sup>[18]</sup> sintetizaron recubrimientos de  $MgF_2$  en medio HF (0,8 - 4,0% v/v) a temperaturas entre 22 a 37°C sobre las aleaciones de magnesio Elektron 21 (Mg-Zn-RE) y AZ91D (Mg-Al-Zn) y encontraron que, dependiendo de

---

<sup>3</sup> DMEM: Dulbecco's Modified Eagle Medium

la composición de la aleación y de su microestructura, era posible obtener recubrimientos uniformes con buenas características protectoras. En este sentido, los recubrimientos desarrollados sobre la aleación Elektron 21 presentaron excelentes características de uniformidad y resistencia a la corrosión hasta por 10 días de ensayo en solución de Hank. Esta resistencia se incrementó por aumento de la concentración de HF en la solución y por la disminución de la temperatura del tratamiento. Este estudio, del que parte el presente proyecto, recomendó realizar un análisis en mayor profundidad de la formación y degradación de las películas de  $MgF_2$  con objeto de establecer un mecanismo que permitiera explicar el comportamiento de dichos recubrimientos y determinar su durabilidad.

Inicialmente, en el año 2010 Yan y colaboradores <sup>[19]</sup> indicaron que los recubrimientos obtenidos estaban compuestos esencialmente por MgO y  $MgF_2$ . Además, encontraron cantidades apreciables de P y Ca en los productos de corrosión, los cuales podrían tener carácter bioactivo. Sin embargo, en la actualidad se conoce que la reacción entre el Mg y el HF no necesariamente da lugar a capas compuestas exclusivamente de  $MgF_2$ . En este sentido, S. Verdier y colaboradores <sup>[20]</sup> estudiaron la reactividad superficial de la aleación AM60 (6% Al, 0.27% Mn) en soluciones acuosas  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-3}$  M de HF. Los análisis de las muestras recubiertas mostraron que el recubrimiento no consistía específicamente de  $MgF_2$  sino que correspondía a un hidroxifluoruro de la forma  $Mg(OH)_{2-x}F_x$ . G. Scholz y colaboradores <sup>[21]</sup> en el 2011 estudiaron su formación variando la relación Mg/F, concluyendo que mientras más rica fuese la solución en flúor, mayor sería la posibilidad de obtener  $MgF_2$  puro.

Por otro lado, con relación al mecanismo de degradación, la información existente es escasa y en su mayoría se limita a estudios en soluciones de NaCl. M. D. Pereda y colaboradores <sup>[22]</sup> analizaron el comportamiento de muestras de magnesio puro con y sin recubrimiento de  $MgF_2$  en diferentes soluciones de NaCl. Del estudio realizado se encontró que existe una fuerte competencia entre los iones  $Cl^-$  y  $F^-$  por los sitios de adsorción del recubrimiento, lo que conduce a una disolución de la película de  $MgF_2$  y su progresiva degradación. La investigación

realizada por M. Carboneras y colaboradores <sup>[15]</sup> no sólo evidenció el efecto protector de las películas de  $MgF_2$ , sino también se observó que los productos de corrosión generados estaban constituidos por Ca, P, O y Mg, dando a entender que no sólo se forma un posible hidróxido de magnesio sino que también se puede dar la formación de apatitas.

En otra investigación C. Alonso y colaboradores <sup>[23]</sup> mostraron que el recubrimiento a base de flúor sobre Mg se degrada rápidamente en soluciones que contienen Cl, pero en el caso particular en el que se tiene presente fosfatos, estos obstaculizan los efectos de cloruro y reducen la tasa de degradación de las muestras debido a la inhibición sinérgica entre el fluoruro y aniones fosfato. Por lo tanto, el período de servicio de los implantes temporales puede ampliarse bajo esta condición.

Por su parte Lin Mao y colaboradores <sup>[24]</sup> indican que la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio, en su caso la aleación JDBM<sup>4</sup>, pueden ser mejoradas con una película protectora de  $MgF_2$  y que a su vez la velocidad de corrosión de la capa de fluoruro puede ser más lenta en soluciones salinas con presencia de fosfatos,  $MgSO_4$  o  $NaHCO_3$ .

---

<sup>4</sup> Mg-Nd-Zr-Zn

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la degradación de películas de  $MgF_2$  desarrolladas por conversión química sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de uso potencial en implantes ortopédicos biodegradables.

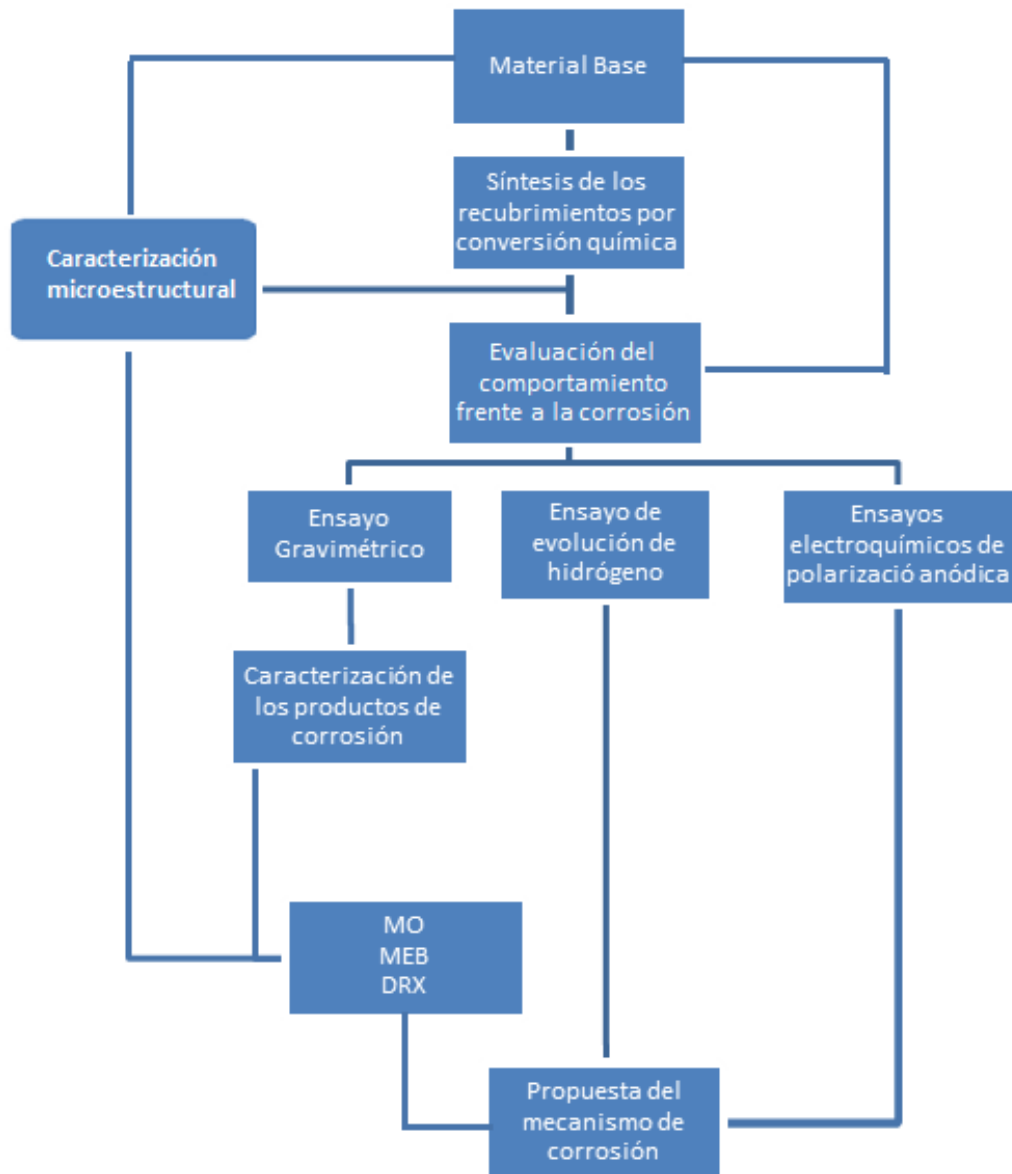
#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar películas de  $MgF_2$  sobre la aleación de magnesio Elektron 21.
- Evaluar la cinética de degradación de las películas obtenidas mediante ensayos gravimétricos, de evolución de hidrógeno y pruebas electroquímicas de corrosión en solución Hank.
- Caracterizar los productos de corrosión formados sobre las aleaciones mediante técnicas de microscopía y difracción.
- Proponer un mecanismo de degradación de las películas de  $MgF_2$  sobre la aleación de magnesio Elektron 21.

## 4. METODOLOGÍA

En la Figura 1 se muestra un diagrama esquemático de la metodología seguida para el desarrollo del proyecto.

**Figura 1.** Diagrama esquemático de la metodología seguida.



#### 4.1 MATERIAL BASE.

El material base utilizado para el presente estudio fue la aleación de magnesio Elektron 21, proporcionada por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Reino Unido). La composición nominal de la aleación se muestra en la Tabla 1 <sup>[25]</sup>.

**Tabla 1.** Composición de la aleación Elektron 21 (% en peso).

Nd	Gd	Zn	Zr	Mg
2,6 – 3,1	1,0 – 1,7	0,2 – 0,5	Saturado	Balance

Para su caracterización microestructural, se preparó superficialmente una muestra de la aleación mediante desbaste gradual con papel de carburo de silicio (SiC) hasta granulometría P1200, seguido de un pulido con pasta de diamante de 3 y 1  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, para hacer visible la microestructura de la aleación, la muestra fue atacada con una solución de ácido pícrico de composición: 4g ácido pícrico, 100ml etanol y 0,7 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , según la norma ASTM E-407 <sup>[26]</sup>.

La caracterización microestructural de la aleación se realizó mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB) empleando el microscopio óptico OLYMPUS GX71 y el microscopio electrónico QUANTA FEG 650, equipo que cuenta con detectores para el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE). Para obtener información complementaria se realizaron análisis difracción de rayos X (DRX) de incidencia rasante de  $2^\circ$ , empleando el difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER, con  $K_\alpha$  de Cu ( $1,54056 \text{ \AA}$ ).

#### 4.2 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.

**4.2.1 Síntesis de recubrimientos de  $\text{MgF}_2$  por conversión química.** Antes de ser recubiertas, las muestras fueron sometidas a una preparación superficial mediante desbaste con papel de SiC hasta granulometría P1200. El recubrimiento por conversión química fue llevado a cabo mediante la inmersión en diferentes

soluciones acuosas de ácido fluorhídrico, empleando HF comercial al 40% de pureza. Se estableció como variable a estudiar la concentración de la solución de HF (4, 8 y 10 % en volumen), fijando como tiempo de inmersión 24h a temperatura ambiente.

Después de la inmersión, las muestras se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a 120°C durante 30 minutos.

**4.2.2 Caracterización de los recubrimientos.** La caracterización microestructural de los recubrimientos se realizó mediante MEB y DRX con los mismos equipos empleados en la caracterización microestructural del material base.

**4.2.3 Evaluación de la resistencia a la corrosión.** Para poder evaluar la protección frente a la corrosión del material base y los recubrimientos, se realizaron ensayos gravimétricos, ensayos de evolución de hidrógeno y ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica. Todos los ensayos se realizaron solución Hank, solución que simula fluidos fisiológicos corporales, y cuya composición se muestra en la Tabla 2 <sup>[27]</sup>, a una temperatura controlada de  $37 \pm 1^\circ\text{C}$ .

**Tabla 2.** Composición química de la solución Hank (g/l).

CaCl <sub>2</sub>	Glucosa	NaCl	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	KCl	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>
0,14	1	8	0,1	0,4	0,06	0,06	0,06	0,35

**a) Ensayos gravimétricos.** Se realizaron ensayos gravimétricos de corrosión a la aleación sin y con recubrimiento bajo las especificaciones de la norma ASTM G1 – 03 <sup>[28]</sup>.

Una vez determinada su masa y área de exposición, las muestras fueron sumergidas en solución Hank, por un tiempo total de 90 días. Durante este periodo, las muestras fueron extraídas a diferentes tiempos intermedios para registrar su variación en masa. Para cada control, las muestras fueron lavadas con

agua destilada, secadas en una estufa a 120°C durante 30 minutos y, posteriormente, pesadas antes de volver a ser sumergidas en la solución de ensayo. Los datos se representaron en forma de variación de masa por unidad de superficie en función del tiempo de inmersión.

**b) Evolución de hidrógeno.** Para la realización de estas pruebas se contó con un arreglo experimental que permitió cuantificar la cantidad de gas producido mediante la determinación de volumen de líquido desplazado en una bureta para medición de gases. El volumen desalojado se midió durante 15 días de inmersión.

**c) Ensayos de polarización anódica potenciodinámica.** Estos ensayos se realizaron con el potencióstato Gamry 600, equipo perteneciente al Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander (UIS). Se diseñó una celda de tres electrodos donde el electrodo de referencia fue Ag/AgCl, el electrodo auxiliar de platino y el electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar, con un área de exposición de 1cm<sup>2</sup>.

El tiempo de estabilización del potencial a circuito abierto fue de 30 minutos, luego del cual se realizó un barrido de potencial desde -100mV hasta 2000mV respecto al potencial de circuito abierto OCP, a una velocidad de barrido de 0,3mV/s y una densidad de corriente límite de 1mA/cm<sup>2</sup>.

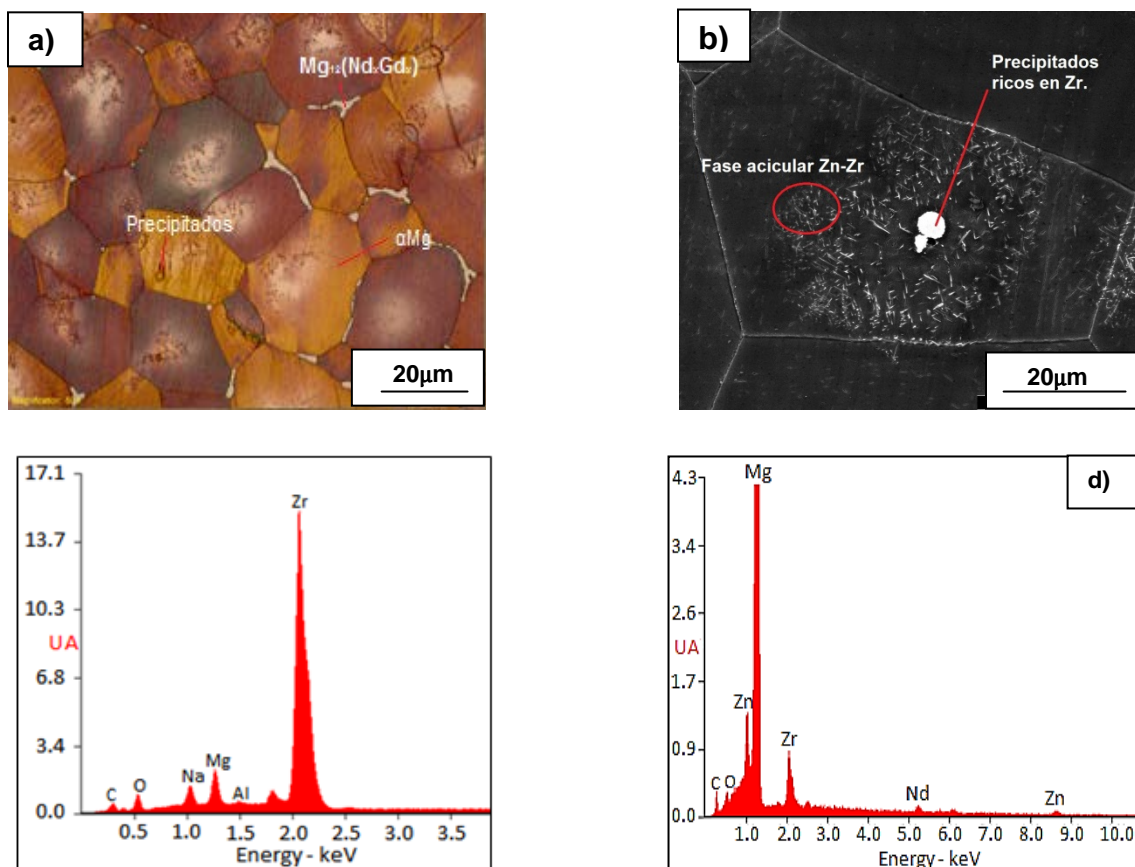
Finalmente, con base a toda la información obtenida de las diferentes pruebas realizadas, se propuso un mecanismo de degradación para los recubrimientos de MgF<sub>2</sub> obtenidos sobre la aleación Elektron 21.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO ELEKTRON 21.

La Figura 2a muestra la microestructura de la aleación Elektron 21 compuesta de granos equiaxiales de  $\alpha$ -Mg y la presencia, en algunos límites de grano, de la fase  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ . Esta fase es una modificación de la fase  $Mg_{12}Nd$  donde se sustituye Nd por Gd sin alterar la estructura cristalina, debido a que sus radios atómicos son similares ( $r_{Gd}=0,1802nm$  y  $r_{Nd}=0.1821nm$ )<sup>[29]</sup>. También se observa la presencia de pequeños precipitados dispersos de manera irregular en la matriz de la aleación. Un análisis detallado mediante MEB-EDX muestra la presencia de dos tipos de precipitados: i) precipitados globulares ricos en Zr (figuras 2b y c) y ii) una fase acicular compuesta por Zn y Zr (figuras 2 b y d).

**Figura 2.** a) Micrografía óptica de la aleación Elektron 21, b) Micrografía electrónica de los precipitados presentes en la aleación c) Análisis EDX de los precipitados globulares d) Análisis EDX de los precipitados aciculares.



## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE $MgF_2$ .

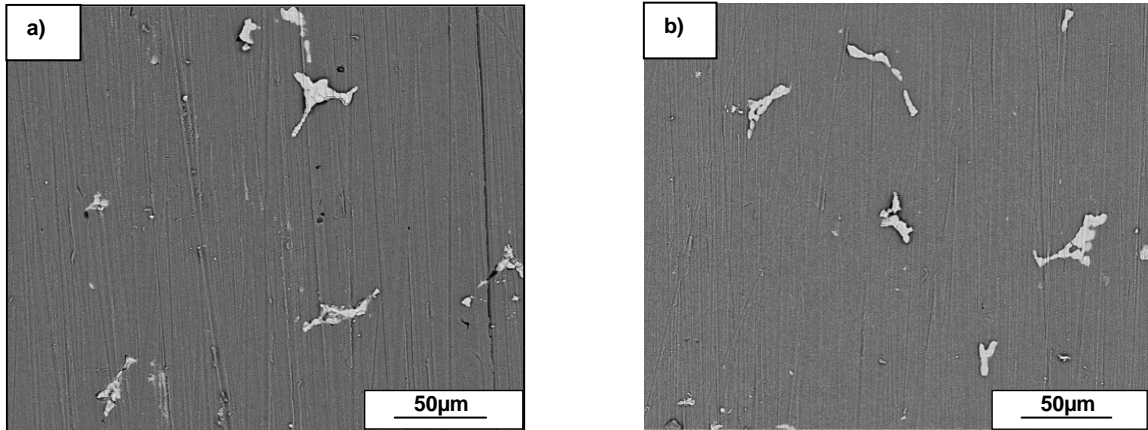
En la Figura 3 se presentan las macrografías de las muestras sin recubrir y recubiertas con diferentes concentraciones de HF. La muestra sin recubrir presenta una coloración gris metálico característica de las aleaciones de magnesio, mientras que las recubiertas adquieren un color bronce de diferentes tonalidades que se hace más oscuro al aumentar la concentración de HF.

**Figura 3.** Macrografías de la aleación base sin recubrir y con recubrimiento a diferentes concentraciones de ácido (% en volumen).



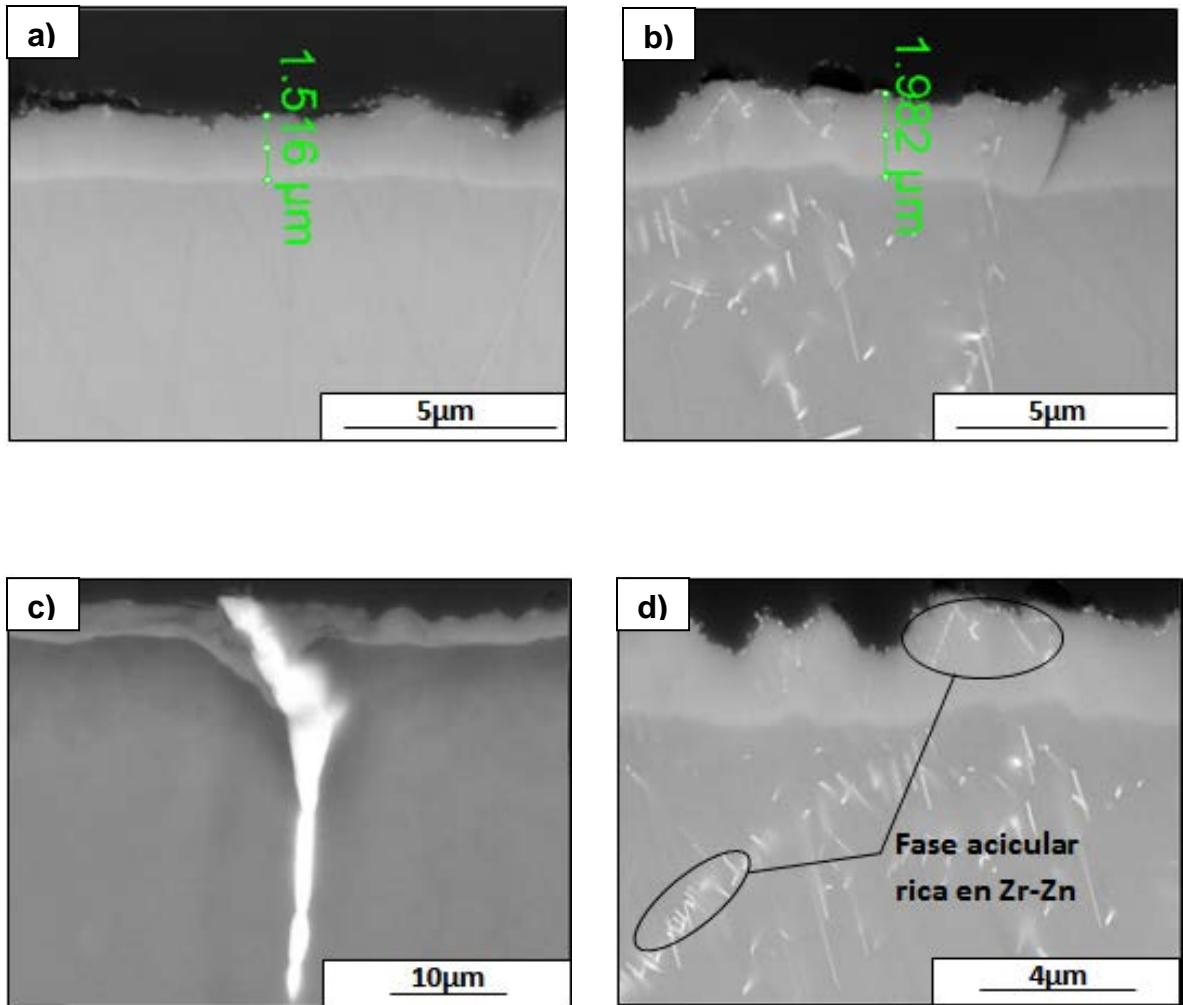
La Figura 4 presenta las micrografías electrónicas de la superficie de las muestras recubiertas con 4 y 10% v/v de HF. En la muestra recubierta con 4% v/v de HF (Figura 4a) se aprecian todavía líneas acentuadas en la superficie producto del desgaste, y pequeñas picaduras. Para el caso del recubrimiento sintetizado con 10%v/v de HF (Figura 4b) se observa una disminución en la cantidad de líneas de desgaste dando indicios de un posible cambio morfológico al incrementar la concentración de ácido. Cabe resaltar que para los dos casos aún se observa la presencia de la fase intermetálica  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ , lo que indica que aparentemente esta fase no fue atacada por el ácido del baño de conversión.

**Figura 4.** Micrografías electrónicas de la aleación recubierta con HF al: a) 4% v/v, b) 10% v/v.



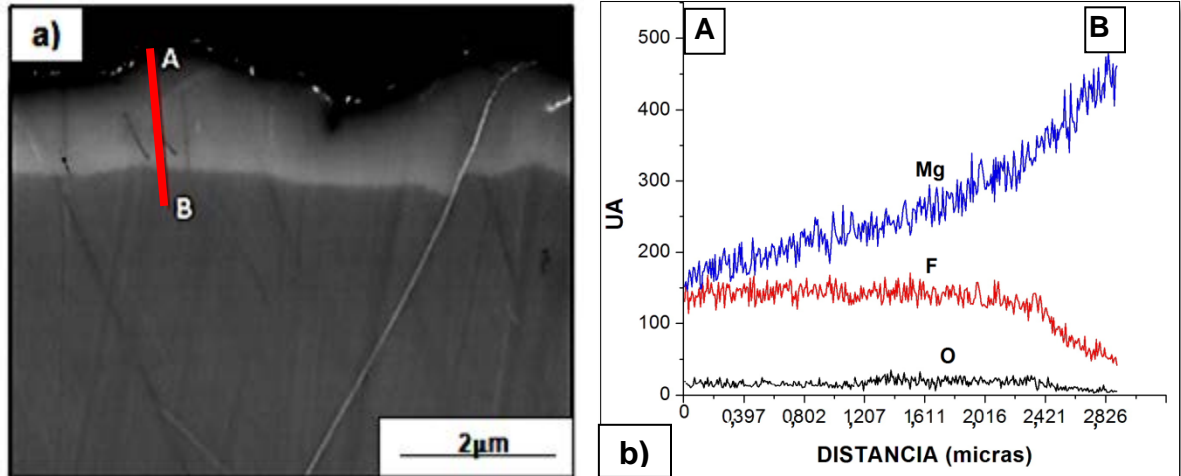
El análisis de la sección transversal de estas muestras se presenta en la Figura 5. Se puede observar que los recubrimientos obtenidos son compactos y uniformes en las zonas libres de la fase intergranular  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$  (figuras 5 a y b), con espesores aproximados de  $1,5 \mu m$  para la muestra recubierta con 4% v/v HF y de  $2,0 \mu m$  para la muestra de 10% v/v HF, sugiriendo así, que a mayor concentración de HF se obtendrán recubrimientos con espesores mayores. Se confirma además que, en el caso de las regiones de la muestra con presencia de la fase intergranular, ésta permanece inalterada ante la acción del HF, incluso a la mayor concentración de HF estudiada, generando discontinuidades en el recubrimiento (Figura 5 c). En este mismo sentido, y como se observa en la Figura 5d, existen algunas zonas del recubrimiento con presencia de la fase acicular señalando de igual forma su no disolución. De este modo, se puede concluir que la acción agresiva del HF solo afecta la matriz de la aleación compuesta por la solución sólida  $\alpha$ -Mg.

**Figura 5.** Micrografías electrónicas de la sección transversal de las muestras recubiertas a diferentes concentraciones de HF: a) 4%, b) 10%, c) 10% - detalle de la fase intermetálica y su influencia en el recubrimiento, d) 10% - detalle de la presencia de la fase acicular en el recubrimiento.



Con el fin de conocer los elementos constitutivos del recubrimiento y su variación con respecto a los del sustrato, se realizó un perfil de composición EDX a lo largo de la línea A-B de la sección transversal de la muestra recubierta al 10% v/v de HF, que se muestra en la Figura 6 a.

**Figura 6.** Análisis MEB-EDX cualitativo de composición de una muestra recubierta al 10%v/v de HF: a) micrografía indicando la región seleccionada A-B b) perfil de composición.

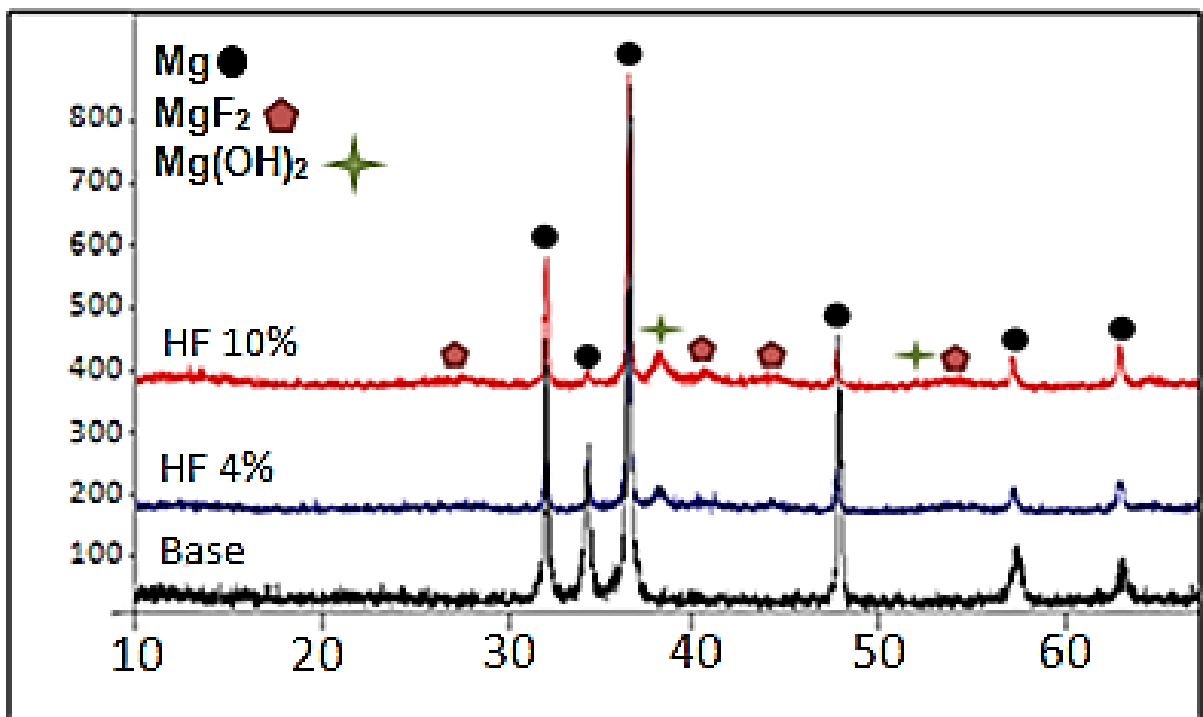


Se observa que el contenido de flúor a través del recubrimiento es prácticamente constante; para el caso del Mg, como es de esperar, se aprecia un aumento gradual a medida que se acerca al sustrato metálico. Es interesante resaltar que, además de estos dos elementos que se encuentran de forma mayoritaria en el recubrimiento, hay presencia de oxígeno en el mismo, el cual se hace evidente gracias a la variación que experimenta cuando alcanza el sustrato de la zona evaluada. Aunque esta valoración es sólo cualitativa pone de manifiesto que el recubrimiento no se encuentra en forma totalmente pura como  $MgF_2$ .

Con el fin de corroborar la naturaleza de los productos que conforman el recubrimiento se realizó un análisis mediante DRX a las muestras recubiertas al 4 y 10% v/v de HF, junto con la muestra base sin recubrir. En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos, donde se puede observar que la muestra base presenta máximos de difracción de alta intensidad correspondientes a la fase  $\alpha$ -Mg, mientras que las muestras recubiertas dejan ver la presencia de  $MgF_2$ , evidenciada por las reflexiones situadas a 27, 40, 44 y 56°, que se acentúan en la muestra tratada con HF al 10%. También se observan reflexiones a 38 y 52°, que corresponden al compuesto  $Mg(OH)_2$ .

Estos resultados junto con los obtenidos del perfil de concentración señalan que los recubrimientos sintetizados mediante conversión química con HF además de estar constituidos por  $\text{MgF}_2$ , contienen  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Esta postulación está en correlación con algunas investigaciones realizadas <sup>[20,21]</sup> en la que señalan que se forma un compuesto de hidroxifluoruro ( $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ ), el cual es intermedio en composición entre la brucita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y la sellaita  $\text{MgF}_2$  <sup>[30]</sup>. La formación de este compuesto puede deberse a una sustitución isomórfica de los iones  $\text{OH}^-$  en la estructura cristalina del  $\text{MgF}_2$ , debido a que los radios iónicos de  $\text{F}^-$  y el  $\text{OH}^-$  son similares.

**Figura 7.** Difractogramas de rayos X del material base sin recubrir y las muestras recubiertas a 4 y 10% v/v de HF.

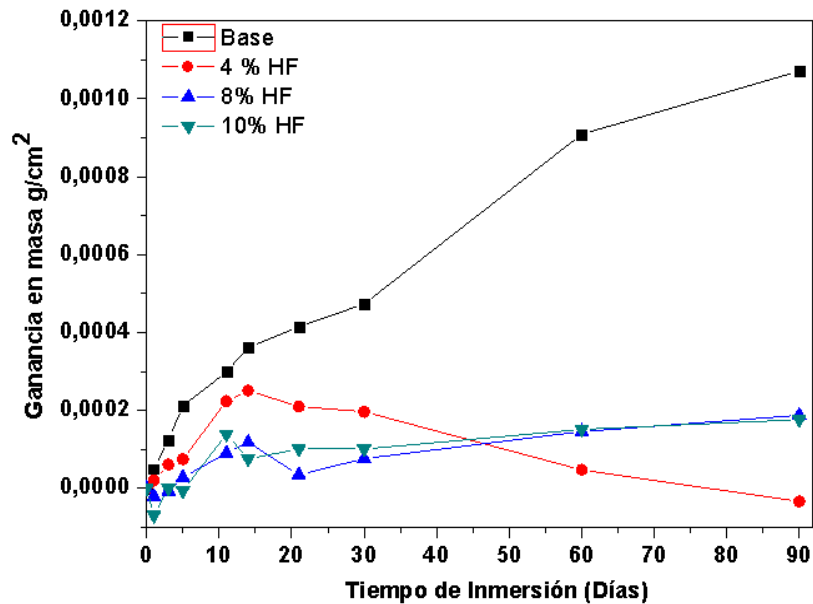


### 5.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

**5.3.1 Ensayos de Gravimetría.** En la Figura 8 se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de gravimetría para las muestras sin recubrimiento y con recubrimiento a diferentes concentraciones de HF (4, 8 y 10% v/v).

Se aprecia que la aleación sin recubrir (base), obtiene una ganancia en masa de manera progresiva durante el transcurso del ensayo, asociada a la formación de productos de corrosión sobre su superficie, como resultado del comportamiento activo que presenta el magnesio en el medio de ensayo. En el caso de la muestra de 4% HF se observa que presenta una ganancia en masa significativa hasta los 14 días, periodo después del cual se presenta una pérdida progresiva en masa hasta el final del ensayo asociada al desprendimiento de los productos de corrosión generados y que tienen baja adherencia a la superficie.

**Figura 8.** Ganancia en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank de la aleación Elektron 21 sin recubrimiento y con recubrimiento a diferentes concentraciones de HF.



Para la muestra de 8% de HF, se observa una ganancia en masa menos acentuada en comparación con la muestra de 4% de HF, hasta los 14 días, tiempo a partir del cual sufrió pérdidas de masa hasta el día 21 asociadas principalmente a desprendimiento de productos de corrosión. A partir de este tiempo, y hasta el final del ensayo, la muestra experimentó ganancia en masa con una cinética de evolución lenta. En el caso de la muestra recubierta al 10% de HF, ésta presentó un comportamiento similar a la del 8%, sin embargo, las variaciones en masa registradas no fueron tan significativas. Cabe resaltar que para las muestras de 8 y 10% de HF, los valores de ganancia en masa al final de la prueba fueron similares.

En la Figura 9 se presentan las macrografías de diferentes muestras ensayadas gravimétricamente a diferentes tiempos de inmersión, donde se puede apreciar el ataque que sufrió por las muestras en el medio de ensayo.









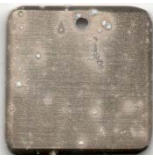















Se puede observar que el material base sufre un cambio de coloración un día después de la inmersión en la solución Hank y en el día 11 se observan pequeños puntos blancos asociados a la acumulación localizada de productos de corrosión; sin embargo, a partir del día 30 se observa, de forma notoria, el ataque generalizado de su superficie.

En el caso de la muestra del 4%, los primeros signos de ataque se presentan en el primer día de inmersión los cuales se hacen más evidentes en el día 11, donde se aprecia claramente la acumulación localizada de productos de corrosión. Después de este tiempo el recubrimiento comienza a disolverse en mayor grado y la muestra experimenta un mayor ataque, el cual se extiende a través de su superficie, tal y como se aprecia en el día 30, y de manera más notoria en los días 60 y 90.

Por su parte, las muestras recubiertas con 8 y 10% de HF presentaron un comportamiento similar, donde se aprecian signos de corrosión localizada y acumulación de productos de corrosión, aunque de menor extensión para el

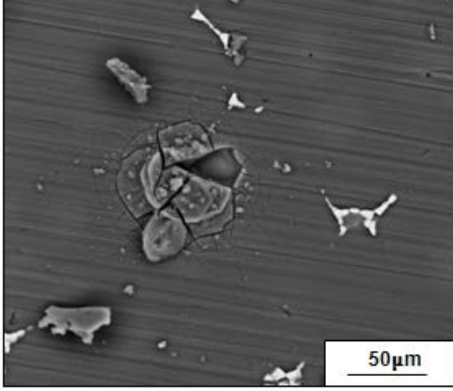
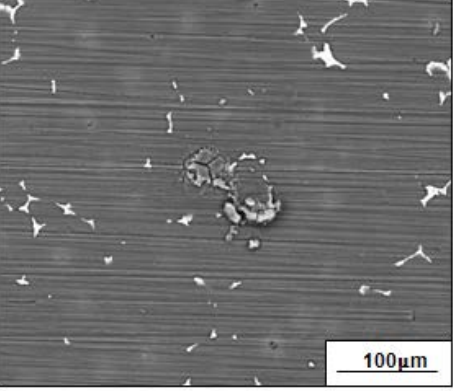
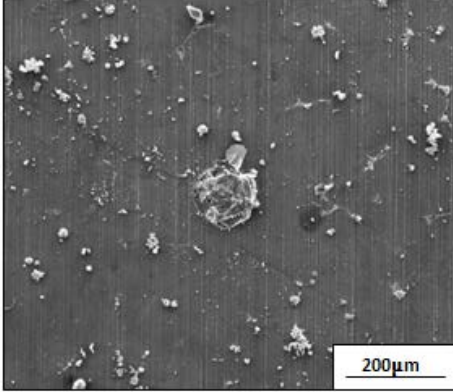
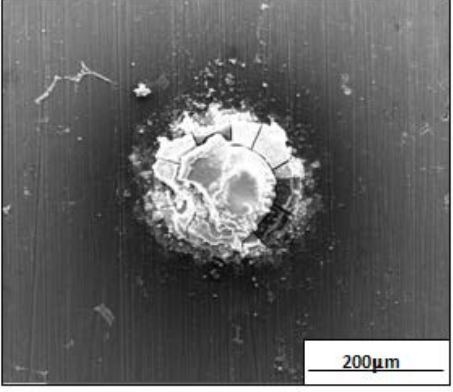
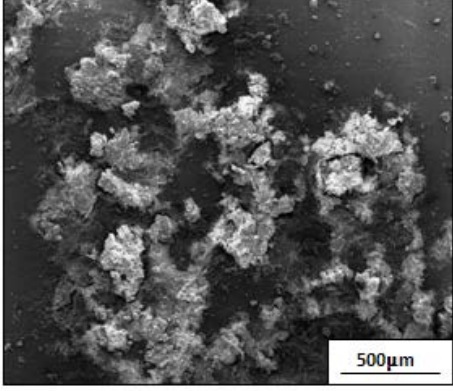
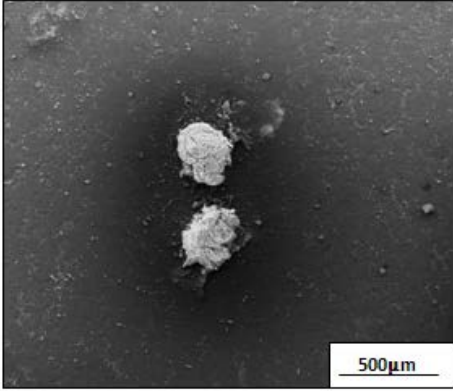
recubrimiento del 10%. Las muestras en general presentan un ataque localizado; sin embargo, a partir del día 60 se observa un mayor ataque del recubrimiento, comportamiento que progresa hasta el día 90 del ensayo.

**Figura 9.** Macrografías de las muestras ensayadas gravimétricamente en solución Hank a diferentes tiempos de inmersión.

	Día 0	Día 1	Día 11	Día 30	Día 60	Día 90
Material Base						
4%						
8%						
10%						

Con el fin de determinar el inicio del ataque y la morfología de los productos de corrosión, se realizó un análisis mediante MEB de las muestras recubiertas al 4 y 10% v/v de HF, expuestas en solución Hank a 1, 15 y 90 días de inmersión (Figura 10).

**Figura 10.** Micrografías electrónicas de barrido de las muestras recubiertas con HF e inmersas a diferentes tiempos en solución Hank.

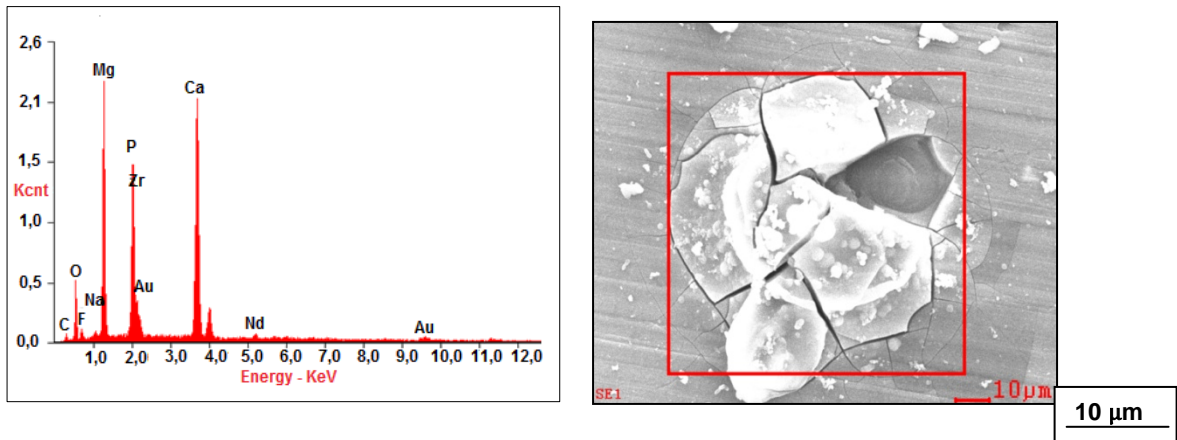
Día	4% HF	10% HF
1		
15		
90		

La muestra recubierta al 4% de HF presenta, durante el primer día de inmersión y de manera aislada, signos de ataque localizado, que se hace más evidente en el día 15, alcanzando varias zonas a lo largo de su superficie. Cabe resaltar que el inicio del ataque localizado de las muestras recubiertas en los primeros tiempos de inmersión no se dio en la fase  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$  ni en un área próxima, por lo que se podría descartar que esta fase tenga una influencia significativa en el inicio del proceso de corrosión. Al finalizar el ensayo, día 90, las muestras presentaron una mayor extensión del ataque, con productos de corrosión distribuidos sobre gran parte de su superficie.

En el caso de la muestra recubierta al 10% se observa que para todos los tiempos el ataque se dio de forma localizada con acumulación de productos de corrosión en estas zonas específicas. Al comparar la morfología del ataque para las dos muestras con concentraciones de 4 y 10% de HF a los 90 días de ensayo, se observa menor extensión del ataque en la muestra del 10% de HF con respecto a la muestra de 4%.

Un análisis detallado mediante MEB-EDX (Figura 11) de los productos de corrosión formados en una picadura de la muestra de 4% de HF después de 1 día de inmersión, muestra la presencia de magnesio y oxígeno que podrían estar asociados a la presencia de hidróxido de magnesio  $Mg(OH)_2$  como resultado de la corrosión del material base. También se observan elevadas cantidades de calcio y fósforo, lo que podría indicar la formación de pequeños núcleos de algún tipo de fosfato de calcio.

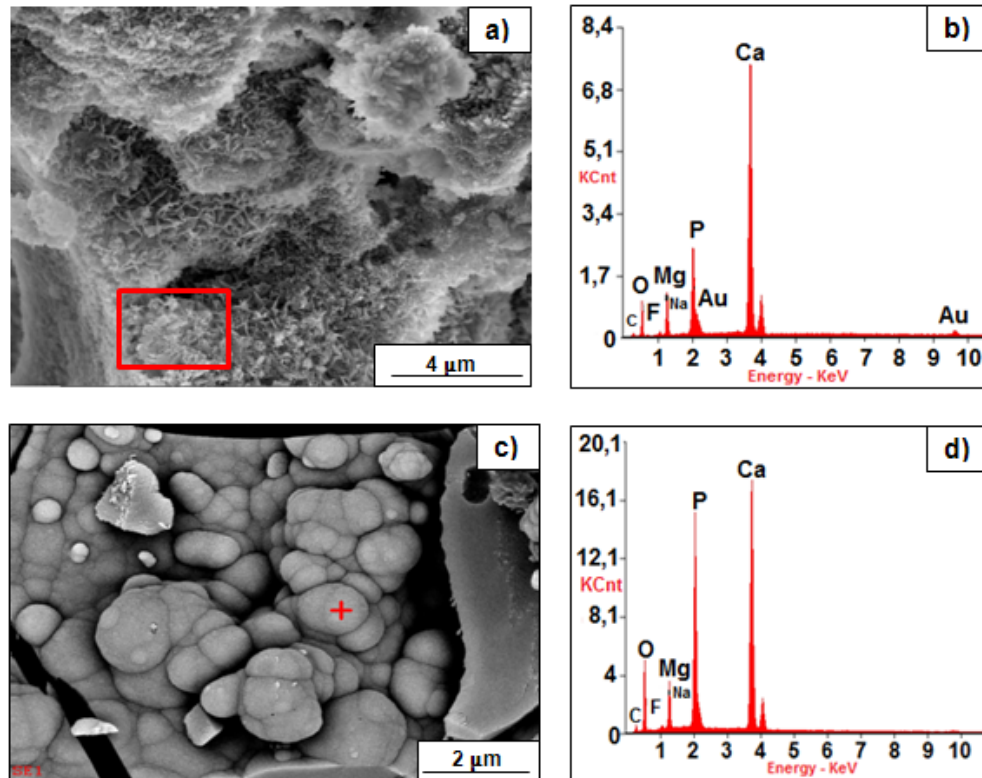
**Figura 11.** Análisis EDX de una picadura presentada en la muestra de 4% de HF después de 1 día de inmersión.



Un análisis mediante MEB-EDX (Figura 12) de los productos de corrosión formados alrededor y en el interior de una picadura para una muestra de 4% de HF después de 11 días de inmersión, permitió encontrar dos tipos de estructuras, las cuales de acuerdo a las cantidades de Ca y P que contenían podrían corresponder a dos tipos de fosfatos cálcicos.

La que se encuentra en el interior de la picadura figuras 12 a y b, presentan una morfología de hojuelas y posee una relación Ca/P de 2,78, los cuales están dentro del rango de los fosfatos tetracálcicos  $Ca_4(PO_4)_2O$ . Mientras que la que se encuentra alrededor de la picadura tiene una morfología de esferas y posee una relación Ca/P de 1,04 lo cual indica que es una hidroxiapatita no estequiométrica conocida como brushita ( $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ) figuras 12 c y d, este tipo de hidroxiapatita no sólo difiere del valor estequiométrico de la hidroxiapatita cristalina (HAp) que es de 1,67, sino también por su composición química y cristalinidad, características que la hacen más reactiva en un medio biológico<sup>[31]</sup>, además de ser biodegradables. Incluso hay autores que plantean que la biodegradación de la hidroxiapatita se incrementa a medida que disminuye la relación Ca/P; es decir, que la HAp deficiente en calcio (CDHA) es más biodegradable que la HAp estequiométrica, debido a su menor cristalinidad<sup>[32]</sup>.

**Figura 12.** Análisis EDX de una picadura presentada en la muestra de 4% de HF después de 11 días de inmersión. a) Micrografía indicando la presencia de fosfato tetracálcico b) Análisis EDX de la fase presente dentro de la zona de picadura c) Micrografía indicando la presencia de hidroxiapatita no estequiométrica d) Análisis EDX de la fase presente fuera de la zona de picadura.

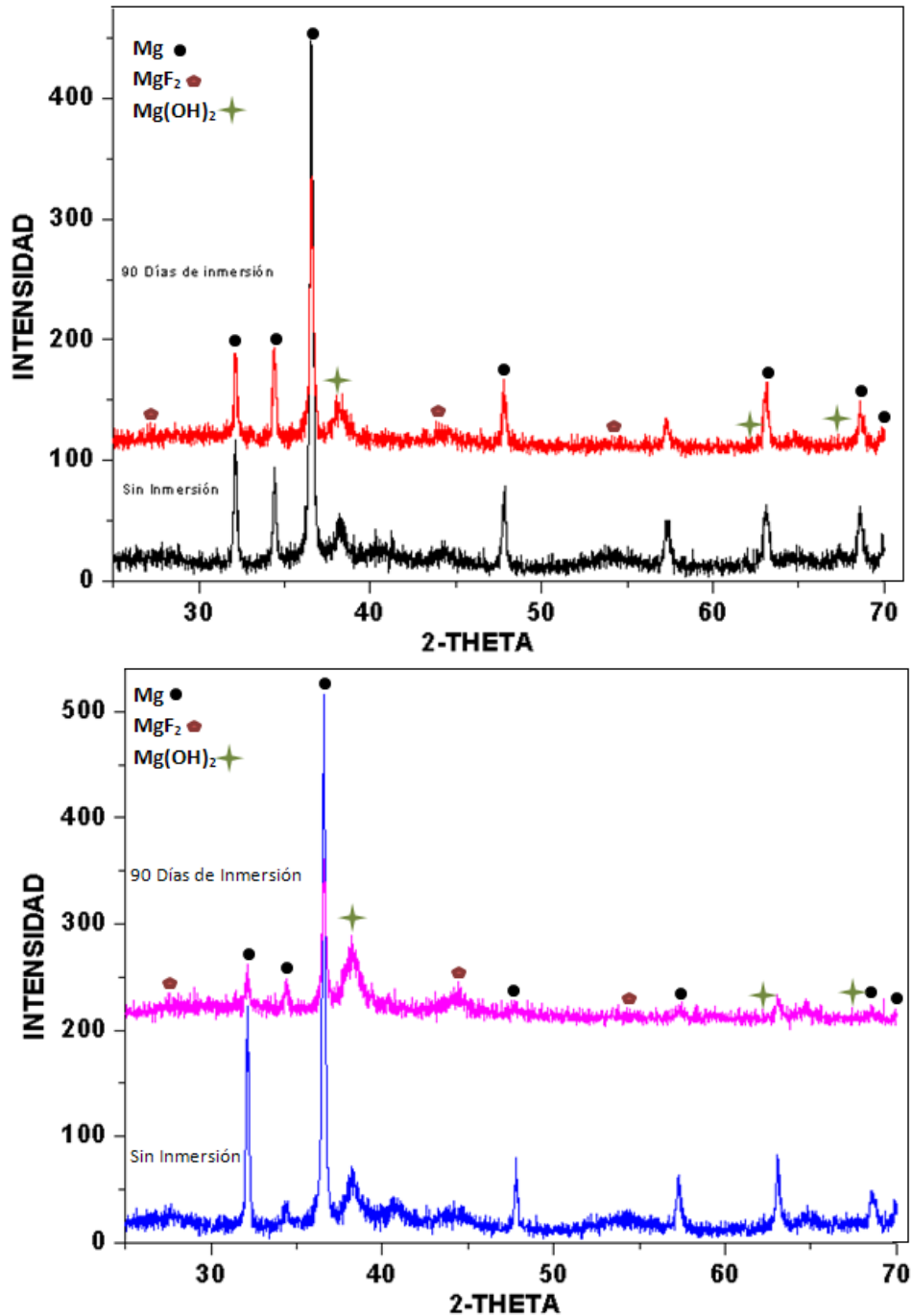


Con el fin de determinar la naturaleza de los compuestos de los productos de corrosión formados una vez pasados los 90 días del ensayo, se realizaron análisis de difracción de rayos X cuyos resultados se muestran en la Figura 13. Se observa que los productos de corrosión formados están principalmente constituidos por  $Mg(OH)_2$ , se observa también que está en cantidades mayores en la muestra de 10%, esto debido a que fue una de las muestras que registró mayor acumulación de este compuesto.

Posiblemente el  $Ca_5(PO_4)_3F$  y demás compuestos que conforman las apatitas, fueron cubiertas por los hidróxidos, ya que la solución en las muestras no fue renovada con el paso del tiempo de ensayo, por lo cual, a medida que pasaba el

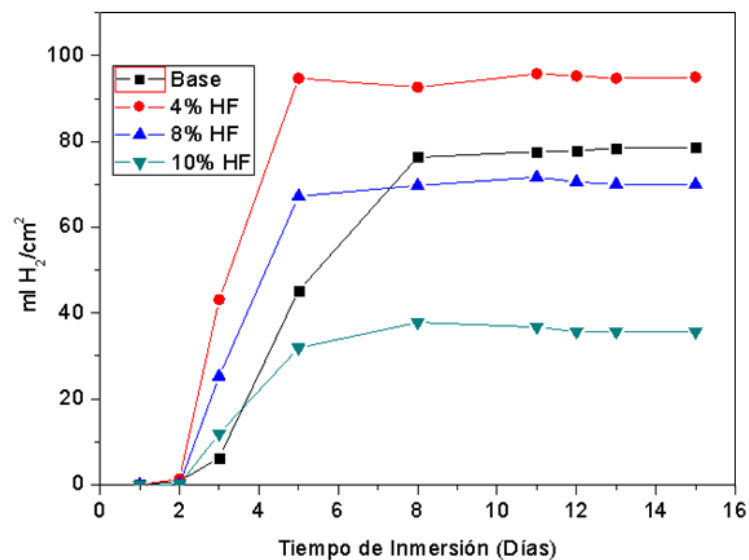
tiempo de ensayo, la producción de hidróxidos era constante en la corrosión de la muestra, creciendo y cubriendo así a las apatitas.

**Figura 13.** Difractogramas de rayos x de las muestras recubiertas antes y después de 90 días de inmersión. a) 4% de HF, b) 10% de HF.



**5.3.2 Evolución de hidrógeno.** La Figura 14 muestra los resultados de la prueba de evolución de hidrógeno del material base y de los recubrimientos de 4, 8 y 10% de HF. Se puede observar, de manera general, que en todas las muestras la evolución de hidrógeno resulta ser insignificante hasta los dos días de inmersión y a partir de este tiempo se presenta una evolución acusada con una cinética diferente para cada muestra, hasta alcanzar un tiempo en el que la producción de hidrógeno se ve limitada y se hace constante. Este fenómeno se presenta a los cinco días de inmersión en el caso de los recubrimientos y en el día ocho en el caso del material base.

**Figura 14.** Evolución de hidrógeno de las muestras sin recubrimiento y recubiertas, al ser expuestas en solución Hank a 37°C durante 15 días.

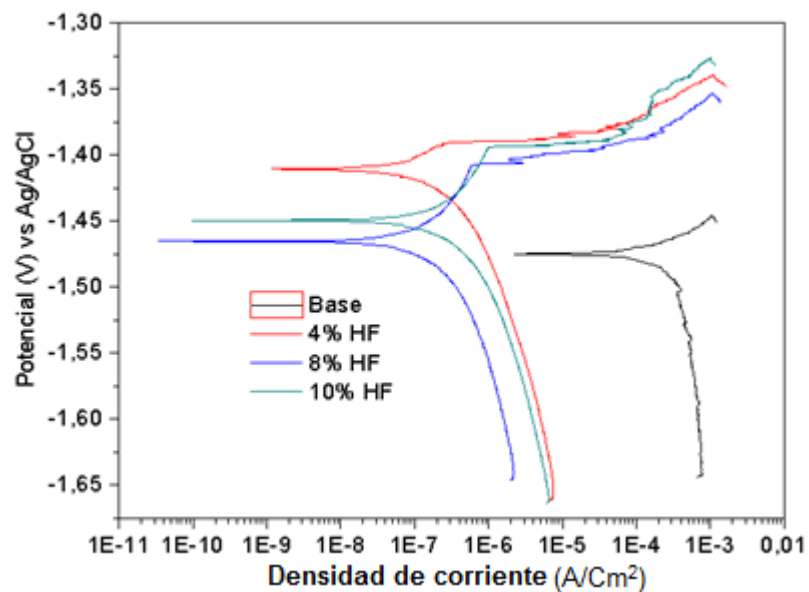


Comparando las muestras recubiertas de 4, 8 y 10% de HF, se observa que su comportamiento es acorde a lo esperado teóricamente; es decir, la muestra de 10% de HF que presentó menor ataque es la que genera menor evolución de hidrógeno, seguida de las muestras de 8 y 4% de HF. Sin embargo, el material base no parece seguir el mismo principio, ya que presentó menor evolución de hidrógeno que el material recubierto al 4%. Una posible teoría que se podría plantear en este sentido es que debido a que el material base tiene una alta adherencia de sus productos de corrosión estos forman una capa “compacta” que

en cierta medida impide que éste reaccione violentamente, caso contrario para la muestra con recubrimiento al 4% de HF, ya que ésta al no presentar una buena adherencia de los productos de corrosión, tiende a dejar expuesta su superficie para que se dé el ataque y se genere una mayor cantidad de hidrógeno gaseoso.

**5.3.3 Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.** En la Figura 15 se muestran las curvas obtenidas mediante el ensayo de polarización anódica potenciodinámica de las muestras con recubrimiento de 4, 8 y 10% de HF junto con el material base.

**Figura 15.** Curvas de polarización anódica de la aleación Elektron 21 sin recubrimiento y con recubrimientos de HF a diferentes concentraciones.



El análisis de las curvas de polarización se realizó con respecto a tres parámetros: el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), y el rango de pasivación que es la diferencia entre el potencial de picadura ( $E_{pic}$ ) y el  $E_{corr}$ . Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización versus electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

	<b>icorr (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ecorr (V)</b>	<b>Epic (V)</b>	<b>Ep-Ecorr (mV)</b>
<b>Base</b>	1,36E-04	-1,474	-----	-----
<b>4%</b>	4,26E-08	-1,411	-1,390	20
<b>8%</b>	2,51E-08	-1,464	-1,407	57
<b>10%</b>	5,37E-08	-1,449	-1,394	55

Un análisis de estas curvas evidencia la pobre resistencia que ofrece el material base, esto dado que se observa la ausencia de una zona de pasivación indicando que este material sufre, de forma espontánea, corrosión por picadura en la solución Hank.

Se puede observar que, en el caso de los recubrimientos, estos presentaron una disminución de los valores de las densidades de corriente de corrosión de hasta cerca de cuatro órdenes de magnitud aproximadamente con respecto al material base, que se puede asociar con una disminución en su cinética de corrosión. Por otro lado, también se observa un aumento del potencial de corrosión que se hace más evidente en el caso de la muestra recubierta al 4% de HF y que se puede relacionar con la menor tendencia que tiene la superficie a reaccionar con el medio de exposición.

La aparición de una zona de pasivación para las muestras recubiertas indica que los recubrimientos ofrecen cierta protección frente a la corrosión por picadura en el medio de ensayo, siendo menor (20 mV) en el caso del recubrimiento de 4% de HF. La ausencia de esta zona en el material base indica que este material sufre, de forma espontánea, corrosión localizada.

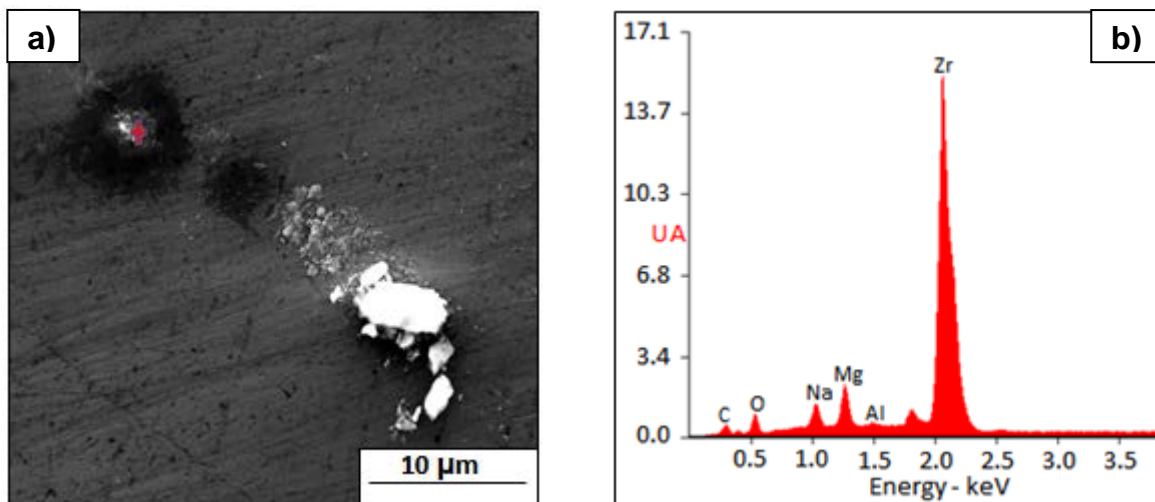
Los resultados obtenidos son consistentes con los presentados en los ensayos gravimétricos donde se observa que el grado de deterioro es menor cuando se incrementa la concentración de ácido en el recubrimiento.

## 6. DETERMINACIÓN DEL MECANISMO DE CORROSIÓN.

### 6.1 MECANISMO DE CORROSIÓN PARA EL MATERIAL BASE

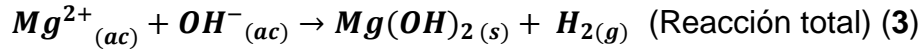
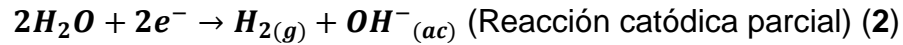
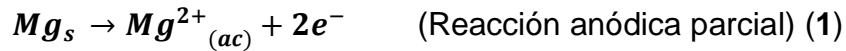
Para desarrollar el mecanismo de degradación del material base, se tomaron en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización de los productos de corrosión. Adicionalmente, en la Figura 16 se muestra una micrografía tomada mediante MEB y su análisis EDX para una muestra de material base sumergida por 30 segundos en solución Hank; dicha prueba se denominó: prueba de inicio de ataque, y se hizo con el fin de determinar en qué zonas específicas se comienza a dar la degradación.

**Figura 16.** a) Micrografía electrónica de barrido del material base después de la prueba de inicio de ataque b) Análisis EDX de la zona de inicio de ataque.



En esta imagen se aprecia la presencia de partículas de Zr, alrededor de las cuales se inicia el proceso corrosivo de material base, dicho fenómeno se debe posiblemente a la formación de un par galvánico entre el Zr y el Mg debido a la diferencia de potencial existente entre ellos, siendo estos -1,45 y -2,37V respectivamente versus electrodo de hidrógeno como electrodo de referencia <sup>[33]</sup>. Por otro lado, en el lugar donde se produjo la disolución del material base se

encontró como producto de corrosión hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ), el cual se genera según las reacciones que se presentan a continuación:



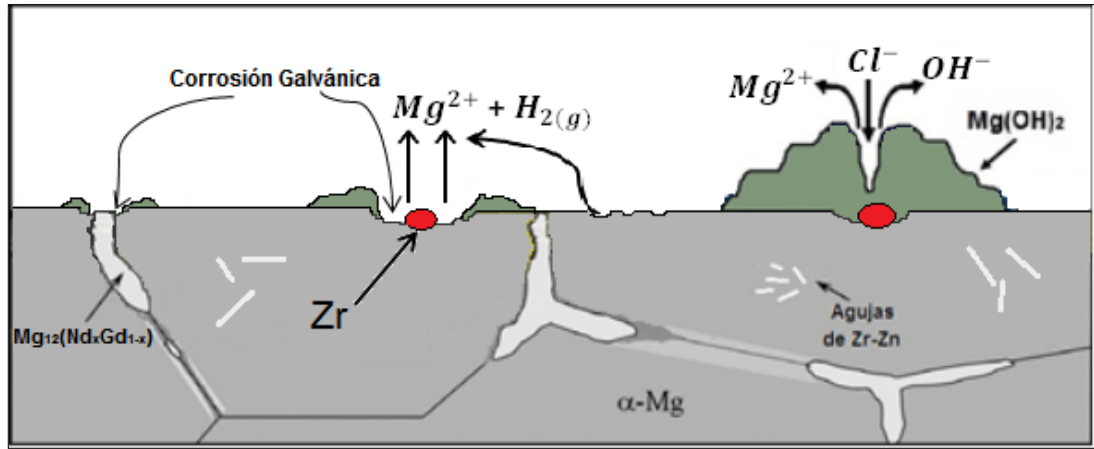
Sin embargo, la disolución del material base y su posterior transformación en  $Mg(OH)_2$ , no se da únicamente por la presencia de las partículas de Zr en la superficie de la matriz metálica y el contacto del Mg con la solución acuosa, sino también, por la formación de un par galvánico entre el Mg y la fase intermetálica  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ , la cual presenta corrosión menos acelerada que la del par formado por el Mg y el Zr, ya que la diferencia de potenciales para este primer caso es considerablemente menor<sup>[34]</sup>.

Luego, una vez formado el  $Mg(OH)_2$ , el cual tiene una baja solubilidad en agua, este debería actuar como una barrera protectora, impidiendo así la degradación progresiva de la aleación de Mg (enunciado válido para soluciones neutras y libres de cloruros). Sin embargo, en nuestro caso, la solución Hank es una solución acuosa rica en iones  $Cl^-$ , ion que transforma el  $Mg(OH)_2$  en  $MgCl_2$ , permitiendo así la degradación de la película, y por ende entonces la exposición de la matriz metálica (reacción 4); sin embargo, el  $MgCl_2$  al ser soluble en agua se disuelve en  $Mg^{2+}$  y  $2Cl^-$ , causando un incremento de los iones  $OH^-$  cerca de la superficie de la muestra y por ende un incremento del pH de la solución.



Una representación esquemática del proceso de corrosión del material base ya descrito se muestra en la Figura 17.

**Figura 17.** Esquema del proceso de degradación de la aleación Elektron 21 en solución Hank.



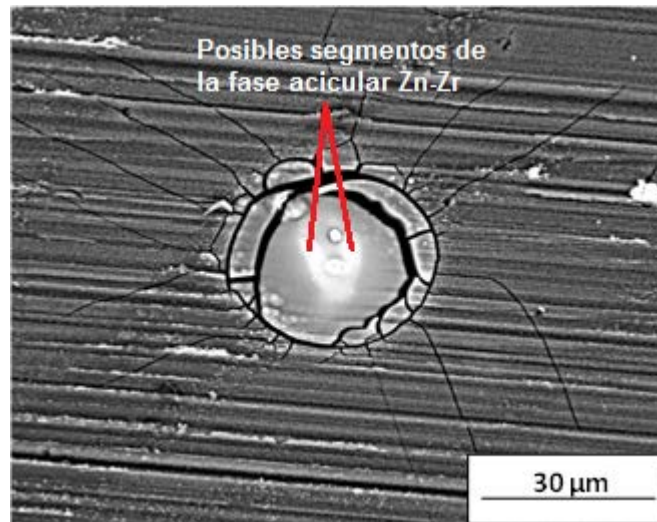
## 6.2 MECANISMO DE CORROSIÓN PARA DEL MATERIAL CON RECUBRIMIENTO

Para describir el mecanismo de degradación de la película de  $MgF_x(OH)_{2-x}$  se tomarán al igual que para el material base, algunos resultados obtenidos mediante MEB-EDX de la caracterización del recubrimiento y de los productos de corrosión.

Como se pudo observar en la Figura 10, el inicio de degradación de las muestras recubiertas se da de forma localizada y aparentemente sin ningún sitio de preferencia definido. Sin embargo, al hacer un análisis EDX de estos sitios "aleatorios", se encuentran cantidades de Zr, que posiblemente pertenece a la fase acicular Zr-Zn, la cual como se pudo apreciar en la Figura 5d se encuentra presente en distintas zonas de la película de hidroxifluoruro, viéndose afectada por ende, preferentemente ante las partículas de Zr disueltas.

Adicionalmente a estas observaciones, en la Figura 18 se muestra una micrografía de una muestra tratada con HF al 4% sumergida en solución Hank durante 1 hora tomada mediante MEB (BSED).

**Figura 18.** Micrografía tomada mediante SEM con un detector BSED, para una muestra de 4% de HF sumergida en solución Hank durante 1 hora.

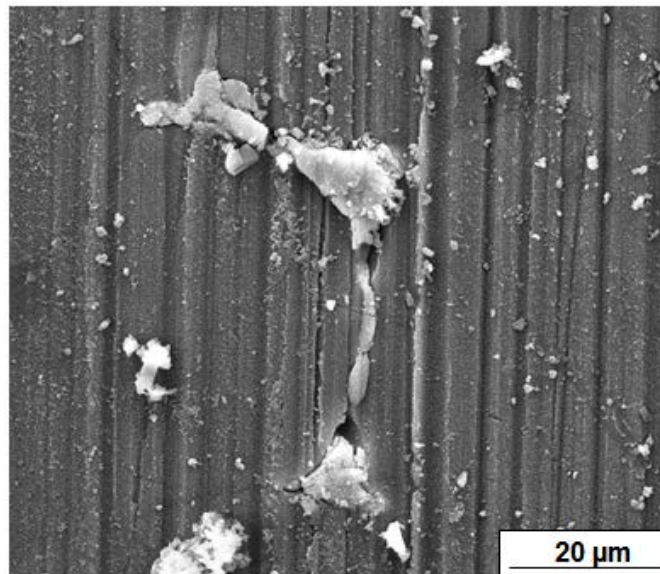


En esta micrografía se aprecian dos segmentos alargados, los cuales de acuerdo a la técnica de análisis empleada (BSED), corresponden a un elemento pesado, además, con base a las observaciones realizadas anteriormente en la Figura 5d se podría decir que estos segmentos son la fase acicular Zr-Zn.

Por ende, basados en las premisas anteriormente expuestas, se aprecia que la corrosión en este caso inicia al igual que en el material base, en zonas ricas en Zr, aunque no por la formación de un par galvánico entre el recubrimiento y las agujas de Zr-Zn, ya que el MgF<sub>2</sub> es dieléctrico, sino que posiblemente se debe al debilitamiento de la película de hidroxifluoruro en las zonas en las que se encuentra presencia de estas agujas, por ende la efectividad protectora de la película se ve seriamente afectada, dando lugar al inicio de corrosión en estas zonas, este proceso de corrosión se debe principalmente por la disolución de la película protectora en presencia del ion Cl<sup>-</sup>, tal y como lo plantea <sup>[18]</sup>, sin embargo, esta disolución se ve disminuida hasta en un 50% <sup>[35]</sup> por la presencia de los iones PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, y por algunos compuestos tales como NaHCO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, presentes en la solución Hank. Cabe resaltar, que otro punto que puede llegar a afectar la integridad del recubrimiento, es la presencia de la fase intermetálica Mg<sub>12</sub>(NdxGd<sub>1-x</sub>), ya que está según se aprecia en la Figura 19 tiende a degradarse

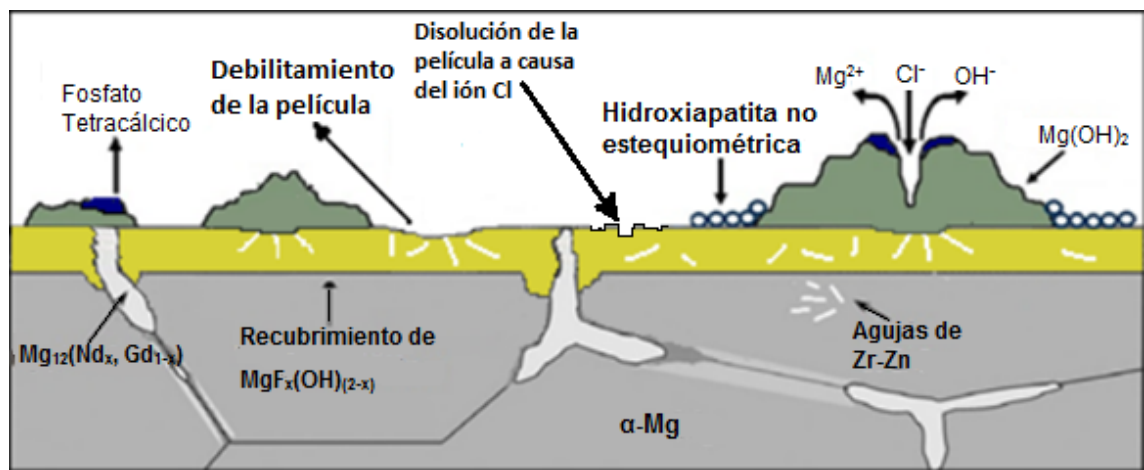
en la solución Hank, dejando vacíos en la película y facilitando así su posterior degradación, no obstante cabe resaltar, que el efecto de la fase intermetálica es menos marcado que la presencia de las agujas de Zr-Zn.

**Figura 19.** Micrografía tomada mediante MEB para una muestra de 4% de HF, sumergida en solución Hank durante 15 días.



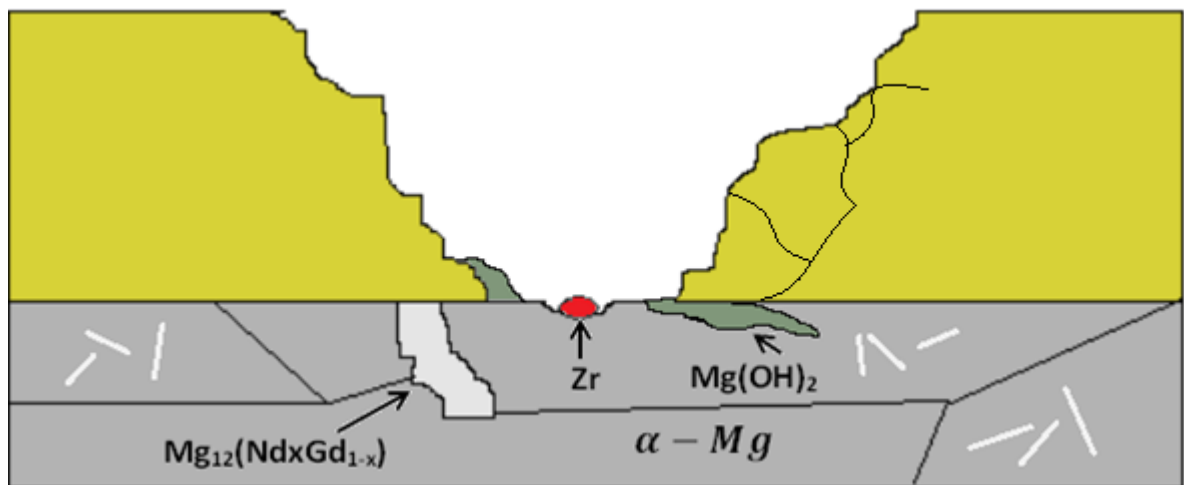
En la Figura 20 se aprecia de manera esquemática el proceso de degradación de la película.

**Figura 20.** Esquema del proceso de degradación de la película de hidroxifluoruro en solución Hank.



Una vez se ha degradado el recubrimiento, el material base queda expuesto a la corrosión, dicho proceso de corrosión es el mismo que se describió en el mecanismo de degradación del material base, no obstante, esta degradación puede ocurrir incluso debajo del recubrimiento de hidroxifluoruro, lo que ocasionaría que el  $Mg(OH)_2$  formado afectara la adherencia de este, además de que una acumulación del hidróxido debajo del recubrimiento, podría ocasionar desprendimiento de este, e incluso fracturas. Un esquema de este proceso se aprecia en la Figura 21.

**Figura 21.** Proceso de degradación una vez queda expuesto el material base.



## 6 CONCLUSIONES

- La presencia de oxígeno en los recubrimientos desarrollados mediante conversión química con HF señalan que el recubrimiento sintetizado sobre la aleación Elektron 21 corresponde a un hidroxifluoruro de la forma  $Mg(OH)_{2-x}F_x$ , con presencia de precipitados aciculares de Zr-Zn, propios de la aleación, y cuya continuidad se vio interrumpida por la fase intermetálica  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ .
- Las películas sintetizadas tienen carácter pasivo y mejoran la resistencia a la corrosión de la aleación Elektron 21 en medios fisiológicos simulados. Generalmente, esta resistencia se ve incrementada por el aumento en la concentración de HF.
- Durante el proceso de degradación de las muestras se aprecia la formación de fosfatos cálcicos con aplicaciones biomédicas; dichos fosfatos son: un fosfato tetracálcico y una hidroxiapatita no estequiométrica, esta última de carácter biodegradable.
- En general, se encontró que la presencia de la fase acicular Zr-Zn dentro de la película protectora, genera un debilitamiento de la misma lo que da lugar al inicio de la corrosión. Así mismo, aunque en menor medida, la fase intermetálica  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$ , también influye sobre la degradación, lo que pone de manifiesto que estas dos fases, en especial la enriquecida en Zr son las principales causantes del inicio del proceso de corrosión.

## 7 RECOMENDACIONES

Basados en el trabajo realizado se sugieren las siguientes recomendaciones:

- Realizar ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica que permita profundizar aún más en el mecanismo de degradación de este tipo de películas.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] U KamachiMudali. T M Sridhar and andBaldev Raj. “Corrosion of bio implants”. EN: Materials Science & Engineering June/August 2003, Vol. 28, Parts 3 & 4 pp 601–637.
- [2] Xu L, Yu G, Zhang E, Pan F, Yang K. “In vivo corrosion behavior of Mg–Mn–Zn alloy for bone implant application”. EN: Journal of Biomedical Materials Research Part A, December 2007, Vol. 83A, p. 703-711.
- [3] M. Carboneras, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero. “Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium”. EN: Science direct, April 2011, Vol. 53, p. 1433-1439.
- [4] P. Gunde, A.C. Hänzi, A.S. Sologubenko, P.J. Uggowitzer. High-strength “magnesium alloys for degradable implant applications”. EN: Science direct, January 2011, Vol. 528, p. 1047-1054.
- [5] N.T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, M.P. Staiger. “A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys”. EN: Science direct, February 2010, Vol. 52, p. 287-291.
- [6] Andrea M.P. Romani and Antonio Scarpa. “Regulation of cell Magnesium”. Archives of Biochemistry and Biophysics, October 1992. Vol. 298, p. 1-12.
- [7] Rubin H. “Magnesium: the missing element in molecular views of cell proliferation control”. EN: Bioessays, March 2005, vol. 27, p. 20-311.
- [8] Feyerabend F, Witte F, Kammal M, Willumeit R. “Unphysiologically high magnesium concentrations support chondrocyte proliferation and redifferentiation”. EN: Tissue Engineering, December 2006, Vol. 12, p. 3545-3556.
- [9] Sannakaisa Virtanen. “Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility”. EN: Science direct, December 2011, Vol. 176, p. 1600-1608.

- [10] Song G. "Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys". EN: Corrosion Science, April 2007, Vol. 49, p 1696-170.
- [11] Xiaobo Zhang, Guangyin Yuan, Lin Mao, Jialin Niu, Wenjiang Ding "Biocorrosion properties of as-extruded Mg–Nd–Zn–Zr alloy compared with commercial AZ31 and WE43 alloys" EN: Science direct, January 2012, Vol. 66, p. 209-211.
- [12]H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini. "Biomedical coatings on magnesium alloys" – A review. EN: Science direct, July 2012, Vol. 8, p. 2442-2455.
- [13] K.Y. Chiu , M.H. Wong , F.T. Cheng, H.C. Man. "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants". EN: Surface & Coatings Technology, December 2007, Vol. 202, p. 590-598.
- [14] W Mertz. "The essential trace elements". EN: Science direct, September 1981, Vol. 213, p. 1332.
- [15] M. Carboneras, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero. "Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium". EN: Corrosion Science, April 2011, vol. 53, p. 1433-1439.
- [16] Witte F, Fischer J, Nellesen J, Vogt C, Vogt J, Donath T, et al. "In vivo corrosión and corrosion protection of magnesium alloy LAE442". EN: ActaBiomaterialia, May 2010, Vol. 6, p. 1792-1799.
- [17] K.Y. Chiu , M.H. Wong , F.T. Cheng, H.C. Man. "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants". EN: Surface & Coatings Technology, December 2007, Vol. 202, p. 590-598.
- [18] Tingting Yan, Lili Tan, DangshengXiong, Xinjie Liu, Bingchun Zhang, Ke Yang. "Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy". EN: Materials Science and Engineering: C, June 2010, vol. 23, p. 740-748.
- [19] Seitz JM, Collier K, Wulf E, Bormann D, Bach FW. "Comparison of the corrosion behavior of coated and uncoated magnesium alloys in an in vitro corrosion environment". EN: *Advanced Engineering Materials*, September 2011, Vol. 19, p. B313-B323.

- [20] LI Jian-zhong, HUANG Jiu-gui, TIAN Yan-wen, LIU Chang-sheng. “Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution”. EN: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, February 2009, vol. 19, p. 50-54.
- [21] JAIMES CORZO, Katherin Johana y CASANOVA GÓMEZ, Paula Yolanda. “Síntesis y evaluación de recubrimientos de  $\text{MgF}_2$  por conversión química sobre aleaciones de magnesio para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables de uso temporal”. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2012. 34p.
- [22] M.D. Pereda, C. Alonso, M. Gamero, J.A. Del Valle y M. Fernández Lorenzo De Mele. “Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level.” EN: Materials Science and Engineering C, July 2011, Vol. 31, p. 858-865.
- [23] C. Alonsoa, J.A. del Valleb, M. Gameroa, M. Fernández Lorenzo de Mele “Do phosphate ions affect the biodegradation rate of fluoride-treated Mg?”, EN: Science direct, February 2012, Vol. 68, p. 149–152.
- [24] Lin Mao, Guangyin Yuan, JialinNiu, Yang Zong, Wenjiang Ding “In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy byhydrofluoric acid treatment” EN: Materials Scince & Engineering, January 2013, Vol. 33, p. 242-250.
- [25] Data Sheet Magnesium Elektron, Elektron 21. Diponible en la web: <http://www.magnesiumelektron.com/data/downloads/ds455.pdf>
- [26] Apply standards more effectively. ASTM E-407. May 2011. 22p.
- [27] ZHANG Chun-Yana, ZENG Rong-Changa, *et al.* Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution. EN: Surface and Coatings Technology, 2010, vol 204, p. 3636–3640
- [28] Apply standards more effectively. ASTM G 1 – 03 August 2004. 9p.

- [29] A. Kielbus “Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment” EN: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, January-February 2007, Vol 20, 4p.
- [30] Crichton, Wilson A, PARISE, John B, BREGER, Julien, and Müller, Harald “The hydrothermal synthesis, crystal structure and compressibility of magnesium hydroxyfluoride, mgohf” EN : Geological Society of America
- [31] Carlos Peniche<sup>1</sup>, Yaimara Solís<sup>1</sup>, Natalia Davidenko<sup>1,2</sup>, Raúl García<sup>3</sup> “Materiales compuestos de quitosana e hidroxiapatita”, November 2003, Vol. 35 p. 621.
- [32] Klein CPAT. Calcium phosphate implant materials and biodegradation. EN : Academish Proefschrift. Vrije Universiteit te Ámsterdam; 1988.
- [33] Donald R. Askeland. Ciencia e Inegniería de los materiales 3ed. 1998 737 p.
- [34] A.E. Coy, F. Viejo, P. Skeldon, G.E. Thompson, Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. En: Corrosion Science, 2010, vol. 52, p.3896–3906
- [35] Hamza, S.M, Nancollas, G.H. "Kinetics of dissolution of magnesium fluoride in aqueous solution" EN: Langmuir, 1985, Vol. 1, p. 573-576.

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Kielbus “Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment” EN: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, January-February 2007, Vol 20, 4p.
- A.E. Coy, F. Viejo, P. Skeldon, G.E. Thompson, Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. En: Corrosion Science, 2010, vol. 52, p.3896–3906
- Andrea M.P. Romani and Antonio Scarpa. “Regulation of cell Magnesium”. Archives of Biochemistry and Biophysics, October 1992. Vol. 298, p. 1-12.
- Apply standards more effectively. ASTM E-407. May 2011. 22p.
- Apply standards more effectively. ASTM G 1 – 03 August 2004. 9p.
- C. Alonso, J.A. del Valle, M. Gameroa, M. Fernández Lorenzo de Mele “Do phosphate ions affect the biodegradation rate of fluoride-treated Mg?”, EN: Science direct, February 2012, Vol. 68, p. 149–152.
- Carlos Peniche<sup>1</sup>, Yaimara Solís<sup>1</sup>, Natalia Davidenko<sup>1,2</sup>, Raúl García<sup>3</sup> “Materiales compuestos de quitosana e hidroxiapatita”, November 2003, Vol. 35 p. 621.
- Crichton, Wilson A, PARISE, John B, BREGER, Julien, and Müller, Harald “The hydrothermal synthesis, crystal structure and compressibility of magnesium hydroxyfluoride, mgohf” EN : Geological Society of America
- Data Sheet Magnesium Elektron, Elektron 21. Diponible en la web: <http://www.magnesiumelektron.com/data/downloads/ds455.pdf>
- Donald R. Askeland. Ciencia e Ingeniería de los materiales 3ed. 1998 737 p.
- Feyerabend F, Witte F, Kammal M, Willumeit R. “Unphysiologically high magnesium concentrations support chondrocyte proliferation and redifferentiation”. EN: Tissue Engineering, December 2006, Vol. 12, p. 3545-3556.

- H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini. "Biomedical coatings on magnesium alloys" – A review. EN: Science direct, July 2012, Vol. 8, p. 2442-2455.
- Hamza, S.M, Nancollas, G.H. "Kinetics of dissolution of magnesium fluoride in aqueous solution" EN: Langmuir, 1985, Vol. 1, p. 573-576.
- JAIMES CORZO, Katherin Johana y CASANOVA GÓMEZ, Paula Yolanda. "Síntesis y evaluación de recubrimientos de  $MgF_2$  por conversión química sobre aleaciones de magnesio para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables de uso temporal". Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga.: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2012. 34p.
- K.Y. Chiu , M.H. Wong , F.T. Cheng, H.C. Man. "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants". EN: Surface & Coatings Technology, December 2007, Vol. 202, p. 590-598.
- K.Y. Chiu , M.H. Wong , F.T. Cheng, H.C. Man. "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants". EN: Surface & Coatings Technology, December 2007, Vol. 202, p. 590-598.
- Klein CPAT. Calcium phosphate implant materials and biodegradation. EN : Academish Proefschrift. Vrije Universiteit te Ámsterdam; 1988.
- LI Jian-zhong, HUANG Jiu-gui, TIAN Yan-wen, LIU Chang-sheng. "Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution". EN: Transactions of Nonferrous Metals Society of China, February 2009, vol. 19, p. 50-54.
- Lin Mao, Guangyin Yuan, JialinNiu, Yang Zong, Wenjiang Ding "In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy byhydrofluoric acid treatment" EN: Materials Scince & Engineering, January 2013, Vol. 33, p. 242-250.
- M. Carboneras, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero. "Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium". EN: Science direct, April 2011, Vol. 53, p. 1433-1439.

- M. Carboneras, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero. “Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium”. EN: Corrosion Science, April 2011, vol. 53, p. 1433-1439.
- M.D. Pereda, C. Alonso, M. Gamero, J.A. Del Valle y M. Fernández Lorenzo De Mele. “Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level.” EN: Materials Science and Engineering C, July 2011, Vol. 31, p. 858-865.
- N.T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, M.P. Staiger. “A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys”. EN: Science direct, February 2010, Vol. 52, p. 287-291.
- P. Gunde, A.C. Hänzi, A.S. Sologubenko, P.J. Uggowitzer. High-strength “magnesium alloys for degradable implant applications”. EN: Science direct, January 2011, Vol. 528, p. 1047-1054.
- Rubin H. “Magnesium: the missing element in molecular views of cell proliferation control”. EN: Bioessays, March 2005, vol. 27, p. 20-311.
- Sannakaisa Virtanen. “Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility”. EN: Science direct, December 2011, Vol. 176, p. 1600-1608.
- Seitz JM, Collier K, Wulf E, Bormann D, Bach FW. “Comparison of the corrosion behavior of coated and uncoated magnesium alloys in an in vitro corrosion environment”. EN: *Advanced Engineering Materials*, September 2011, Vol. 19, p. B313-B323.
- Song G. “Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys”. EN: Corrosion Science, April 2007, Vol. 49, p 1696-170.
- Tingting Yan, Lili Tan, DangshengXiong, Xinjie Liu, Bingchun Zhang, Ke Yang. “Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy”. EN: Materials Science and Engineering: C, June 2010, vol. 23, p. 740-748.

- U KamachiMudali, T M Sridhar and Baldev Raj. "Corrosion of bio implants". EN: Materials Science & Engineering June/August 2003, Vol. 28, Parts 3 & 4 pp 601–637.
- W Mertz. "The essential trace elements". EN: Science direct, September 1981, Vol. 213, p. 1332.
- Witte F, Fischer J, Nellesen J, Vogt C, Vogt J, Donath T, et al. "In vivo corrosión and corrosion protection of magnesium alloy LAE442". EN: ActaBiomaterialia, May 2010, Vol. 6, p. 1792-1799.
- Xiaobo Zhang, Guangyin Yuan, Lin Mao, Jialin Niu, Wenjiang Ding "Biocorrosion properties of as-extruded Mg–Nd–Zn–Zr alloy compared with commercial AZ31 and WE43 alloys" EN: Science direct, January 2012, Vol. 66, p. 209-211.
- Xu L, Yu G, Zhang E, Pan F, Yang K. "In vivo corrosion behavior of Mg–Mn–Zn alloy for bone implant application". EN: Journal of Biomedical Materials Research Part A, December 2007, Vol. 83A, p. 703-711.
- ZHANG Chun-Yana, ZENG Rong-Changa, *et al.* Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution. En: Surface and Coatings Technology, 2010, vol 204, p. 3636–3640