

**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**

**PAULA YOLANDA CASANOVA GÓMEZ**

**KATHERIN JOHANA JAIMES CORZO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2012**

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE MgF<sub>2</sub> POR  
CONVERSIÓN QUÍMICA SOBRE ALEACIONES DE MAGNESIO PARA LA  
FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES DE USO  
TEMPORAL**

**PAULA YOLANDA CASANOVA GÓMEZ**

**KATHERIN JOHANA JAIMES CORZO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar el título de  
Ingeniero Químico**

**Director**

**Dra. Ana Emilse Coy Echeverría**

**Codirector**

**Dr. Fernando Viejo Abrante**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2012**

## DEDICATORIA

*A Dios por estar con nosotras a cada momento.*

*A nuestras madres: Yolanda y Lucía por su sabiduría, entrega, amor, comprensión, apoyo y por ser nuestro ejemplo.*

*A mi padre Rafael por acompañarme y cuidarme desde el cielo.*

*A mi papi Daniel por su amor incondicional y por ser mi fortaleza.*

*A nuestros hermanos y hermanas: Leo, Arnold, Yoly, Dani y Gabi por todas las experiencias vividas y el mutuo aprendizaje.*

*A mi nono Jaime por ser mi inspiración y orgullo.*

*A Fabi y Andresito por su cariño y compañía incondicional.*

*A nuestras familias por sus palabras de aliento y apoyo.*

*A Camito por los excelentes momentos vividos y por ser parte del trípode.*

*A nuestros queridos profesores Fernando y Emilse por su ayuda y valiosos aportes.*

*A Pau por todas y cada una de las aventuras y travesías, por su alegría infinita, por sencillamente estar siempre conmigo.*

*A Kathe por ser mi compañera en la Universidad, amiga en la vida y mi hermana en el corazón.*

*Y finalmente, a la vida.*

*Katherin Johana Jaimes Corzo y Paula Yolanda Casanova Gómez.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores presentan sus más sinceros agradecimientos a:

Los profesores Fernando Viejo y Emilse Coy por su apoyo incondicional y dedicación constante en el desarrollo de este proyecto.

El Ingeniero Carlos Hernández por su colaboración y valiosas contribuciones.

La Universidad Industrial de Santander por las oportunidades y el respaldo ofrecido.

Al proyecto 5456: “Evaluación de aleaciones de magnesio con y sin recubrimientos como biomateriales para la fabricación de implantes ortopédicos” financiado por la vicerrectoría de investigación y extensión de la Universidad Industrial de Santander por darnos la posibilidad de desarrollar y extender este proyecto.

Al grupo de investigación en corrosión por la confianza depositada en nosotras y en el proyecto

## CONTENIDO

	pág.
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>16</b>
1.1. BIOMATERIALES METÁLICOS PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS DE USO TEMPORAL	16
1.2. MAGNESIO Y SUS ALEACIONES	17
1.3. MÉTODOS DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO	19
1.3.1. Modificación de la composición	19
1.3.2. Recubrimientos superficiales	20
<b>2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA</b>	<b>23</b>
2.1. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO	24
2.1.1 Selección de las aleaciones de magnesio	24
2.1.2. Caracterización microestructural de las aleaciones	25
2.2. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO	26
2.2.1. Síntesis de recubrimientos de $MgF_2$ por conversión química	26
2.2.2. Caracterización de los recubrimientos	26
2.2.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión	26

2.2.3.1. Ensayos gravimétricos	26
2.2.3.2. Ensayo de evolución de hidrógeno	27
2.2.3.3. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica	27
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>29</b>
3.1. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO	29
3.1.1. Selección de las aleaciones de magnesio	29
3.1.2. Caracterización de las aleaciones seleccionadas	30
3.2. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE MgF <sub>2</sub>	31
3.2.1. Caracterización de los recubrimientos de MgF <sub>2</sub>	31
3.2.2. Evaluación de la resistencia a la corrosión	33
3.2.2.1. Ensayos gravimétricos	33
3.2.2.2. Ensayo de evolución de hidrógeno	37
3.2.2.3. Ensayos de polarización anódica potenciodinámica	38
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>42</b>
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>44</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Abultamiento debido a la producción de gas hidrógeno como consecuencia de la corrosión de la aleación de magnesio AZ31 después de 15 días de una implantación en una rata Wistar	19
<b>Figura 2.</b> Diagrama esquemático de la metodología utilizada	23
<b>Figura 3.</b> Curva representativa obtenida del ensayo polarización anódica potenciodinámica	28
<b>Figura 4.</b> Evolución de hidrógeno de las aleaciones de magnesio estudiadas para diferentes tiempos de inmersión	29
<b>Figura 5.</b> Micrografías ópticas de las aleaciones: a) AZ91D y b) Elektron 21	30
<b>Figura 6.</b> Macrografías de las aleaciones recubiertas por conversión química en soluciones de 1,6, 2,4, 3,2 y 4% de HF durante 24 horas: a) AZ91D y b) Elektron 21	31
<b>Figura 7.</b> Micrografías electrónicas de la aleación AZ91D después de inmersión en solución 4% HF durante 24 horas: a) Vista superficial y b) Sección transversal	32
<b>Figura 8.</b> Micrografías electrónicas de la aleación Elektron 21 después de inmersión en solución 4% HF durante 24 horas: a) Vista superficial y b) Sección transversal	32
<b>Figura 9.</b> Difractogramas de Rayos X de las aleaciones con y sin recubrimiento de $MgF_2$ (solución de 4%HF): a) AZ91D y b) Elektron 21	33

<b>Figura 10.</b> Ganancia en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas a diferentes concentraciones de solución de HF a 22°C y 24 horas	34
<b>Figura 11.</b> Micrografías electrónicas de las aleaciones sin y con recubrimiento después del ensayo gravimétrico en solución Hank: a) AZ91D y b) Elektron 21	35
<b>Figura 12.</b> Detalle y análisis EDX de los productos de corrosión formados sobre las aleaciones recubiertas, después del ensayo gravimétrico en solución Hank: a) AZ91D y b) Elektron 21	36
<b>Figura 13.</b> Ganancia en masa por unidad de área en solución Hank de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21, sin y recubiertas en solución de 4%HF a diferentes temperaturas	37
<b>Figura 14.</b> Evolución de hidrogeno ( $\text{ml/cm}^2$ ) para las aleaciones AZ91D y Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas bajo las mejores condiciones estudiadas	37
<b>Figura 15.</b> Curvas de polarización anódica de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas a diferentes concentraciones de HF a 22°C por 24 horas, después de 30 minutos de inmersión en solución Hank a 37°C	38
<b>Figura 16.</b> Curvas de polarización anódica de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas en solución de 4%HF a diferentes temperaturas por 24 horas, después de 30 minutos de inmersión en solución Hank a 37°C	40

## LISTA DE TABLAS

	<b>pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Composición nominal de las aleaciones de magnesio evaluadas	24
<b>Tabla 2.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la figura 15	39
<b>Tabla 3.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la figura 16	41

## RESUMEN

**TITULO:** 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\*

**AUTORES:** PAULA YOLANDA CASANOVA GOMEZ\*\*

KATHERIN JOHANA JAIMES CORZO\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Bioimplantes, recubrimientos, aleaciones de magnesio, conversión química

Investigaciones recientes han postulado al magnesio como un candidato de uso potencial en la fabricación de implantes ortopédicos biodegradable de uso temporal gracias a su excelente biocompatibilidad y adecuadas características mecánicas. Sin embargo, en el proceso de degradación se genera una elevada evolución de hidrógeno cuya acumulación puede dar lugar a la necrosis de los tejidos circundantes, lo cual hace que su uso en este tipo de aplicaciones se vea reducida. Con objeto de evitar este inconveniente, en la actualidad una de las opciones consideradas es la síntesis de recubrimientos de características biodegradables que controlen el proceso de degradación del magnesio, de tal manera que el implante pueda mantener suficiente integridad mecánica durante el periodo de curación del tejido óseo dañado así como controlar la generación de hidrógeno.

En el presente trabajo se seleccionaron las aleaciones comerciales Elektron 21 como objeto de estudio y la aleación AZ91D a modo comparativo, sobre las cuales se realizó un tratamiento por conversión química en soluciones acuosas con diferentes concentraciones de HF con el objetivo de obtener recubrimientos biodegradables de  $MgF_2$ . Las muestras con y sin recubrimiento se evaluaron mediante ensayos gravimétricos y electroquímicos de polarización anódica en solución fisiológica simulada Hank, mientras que las pruebas de evolución de hidrógeno se realizaron en solución de NaCl 0,9% en peso. La caracterización del recubrimiento y de los productos de corrosión se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y difracción de rayos X (DRX).

Los resultados obtenidos mostraron que los recubrimientos de  $MgF_2$  reducen de forma significativa la velocidad de corrosión así como la evolución de hidrógeno de las aleaciones estudiadas. El análisis de los productos resultantes de la degradación del recubrimiento demostró que estos eran ricos en oxígeno, fósforo y calcio, hecho que evidencia un potencial carácter bioactivo de las aleaciones recubiertas.

---

\*Proyecto de grado

\*\*Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Emilse Coy. Codirector: Fernando Viejo.

## ABSTRACT

**TITLE:** SYNTHESIS AND EVALUATION OF  $MgF_2$  CHEMISTRY CONVERSION COATINGS OVER MAGNESIUM ALLOYS FOR THE PRODUCTION OF BIODEGRADABLE IMPLANTS FOR TEMPORARY USE ORTHOPEDIC \*

**AUTHORS:** PAULA YOLANDA CASANOVA GOMEZ\*\*

KATHERIN JOHANA JAIMES CORZO\*\*

**KEY WORDS:** Bioimplants, coatings, magnesium alloys, chemistry conversion

Magnesium alloys have been recently considered as attractive candidates for the potential fabrication of temporary orthopedic implants, due to their excellent combination of biocompatibility and mechanical properties. Nevertheless, their degradation is accompanied by the hydrogen evolution which accumulation may originate necrosis of the surroundings tissues. In order to overcome this inconvenient, one of the options recently considered is the synthesis of biodegradable coatings, which can be able to control the magnesium degradation, so that the mechanical integrity of the implant may be maintained during the bone healing process.

In the present work the commercial Elektron 21 and AZ91D (as reference) magnesium alloys were selected. Over both alloy  $MgF_2$  biodegradable coating was synthesized by immersion of the specimens in aqueous solutions with different proportions of HF up to 4% (vol.). The specimens were then evaluated by electrochemical and gravimetric test in Hank's solution, while the hydrogen evolution test was carried out in 0.9 wt.% NaCl solution. Both the coating and the corrosion products resultant from the degradation process of the specimens were examined by scanning electron microscopy (SEM-EDX) and X-ray diffraction (XRD).

The results showed that  $MgF_2$  coatings significantly reduced the corrosion rate of the magnesium alloys studied. The analysis of the corrosion products confirmed the presence of oxygen, phosphorous and calcium that suggests an bioactive character of the coated specimens.

---

\*Work Degree

\*\*Faculty of Physicochemical Engineering's. School of Chemical Engineering.  
Director: Emilse Coy. Codirector: Fernando Viejo.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los biomateriales son sustancias sintéticas o naturales utilizadas para sustituir partes del organismo humano o para funcionar en contacto íntimo con tejidos vivos. Según el tiempo que debe mantener su funcionalidad, el implante puede ser de uso permanente (10-15 años) o temporal (alrededor de un año normalmente) [SATRE.04].

### 1.1. BIOMATERIALES METÁLICOS PARA IMPLANTES ORTOPÉDICOS DE USO TEMPORAL

Los implantes de uso temporal son aquéllos que proporcionan soporte mecánico y ayudan a mantener una funcionalidad adecuada sólo durante un periodo de tiempo limitado, ya que el organismo humano puede desarrollar mecanismos de curación y regeneración para reparar la zona o el tejido afectado [SUMITA.04].

En la fabricación de implantes de uso temporal para la reparación de tejido duro (hueso) es necesario emplear materiales que sean biocompatibles con las células adyacentes, tejidos y fluidos del cuerpo; no segreguen elementos tóxicos o carcinógeno; y tengan propiedades mecánicas adecuadas. Dentro de los materiales utilizados actualmente para esta aplicación se encuentran aquéllos de naturaleza metálica tales como los aceros inoxidable austeníticos (Fe-Cr-Ni) y las aleaciones a base de cobalto y a base de titanio, todos ellos caracterizados por una excelente combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en la mayoría de medios en los que encuentran aplicación [XIN.11, PARDO.08]. Sin embargo, el uso de estos materiales implica llevar a cabo una segunda cirugía de remoción del implante una vez el hueso ha sanado, lo que consecuentemente incrementa los riesgos y el sufrimiento para el paciente, así como el costo global del tratamiento.

Por otra parte, la elevada diferencia de rigidez mecánica entre el hueso (10-20 GPa) y el acero inoxidable o las aleaciones Co-Cr y Ti (100-200 GPa) crea, durante su permanencia en el cuerpo, el fenómeno denominado “*stress-shielding*”

o protección del hueso contra la carga [WITTE.08]. 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 que necesita para funcionar correctamente. Esta situación impide la adecuada regeneración del hueso, la pérdida de materia ósea (osteopenia) y la descohesión del implante del resto de la estructura [NG.10].

Además, en el caso particular de los aceros inoxidables, el contacto prolongado con los fluidos fisiológicos puede dar lugar a fenómenos de corrosión y al debilitamiento del implante [MARUYAMA.11]. Durante este proceso se liberan iones de Fe, Cr y Ni en diferentes estados de oxidación, que originan una gran variedad de efectos adversos y pueden causar enfermedades citotóxicas tales como inflamación, alergia, necrosis, tesaurismosis o cáncer [MILAVEC-PURETIC.98].

En este sentido, el desarrollo de materiales metálicos biodegradables para la fabricación de implantes de uso temporal se presenta como una idea prometedora, ya que estos materiales podrían disolverse gradualmente, y absorberse o excretarse después de que el hueso se haya reparado. Dentro de este contexto, el magnesio y sus aleaciones se perfilan como uno de los candidatos más atractivos debido a su interesante comportamiento biológico [CARBONERAS.10].

## **1.2. MAGNESIO Y SUS ALEACIONES**

El  $Mg^{+2}$  es el cuarto catión de mayor abundancia en el cuerpo humano y en su mayoría se encuentra almacenado en el tejido óseo. Junto con el calcio, el magnesio, es el elemento de mayor tolerancia por el cuerpo humano (0,73 – 1,6 mmol/L), por lo que se considera no tóxico y su exceso puede fácilmente ser excretado en la orina. Además, es esencial en muchas de las funciones biológicas de los seres humanos, entre ellas, como co-regulador del metabolismo energético, co-factor de varias enzimas, estabilizador de ADN y ARN y regulador de más de

350 proteínas [XIN.11, SPEICH.81, PARDO.08, COY.10, GRAY.02]. También presenta un efecto terapéutico aprovechado en el tratamiento de numerosas anomalías como hipertensión, depresión, dolor, entre otros; e influye en el factor de crecimiento de nuevo tejido óseo, haciéndolo apropiado para aplicaciones ortopédicas [PARDO.08].

Por otra parte, a diferencia de los materiales metálicos estructurales, las aleaciones de magnesio presentan un módulo elástico similar al del hueso (20-40 GPa), que permiten reducir el fenómeno de “*stress shielding*”; una buena resistencia a la compresión y una densidad muy próxima a la del hueso (1,74 g/cm<sup>3</sup> frente a 1,80 g/cm<sup>3</sup>), hecho que puede ayudar a mejorar el bienestar y comodidad del paciente [WITTE.08].

Sin embargo, mientras que la biocompatibilidad y las propiedades mecánicas del magnesio y sus aleaciones son factores deseables para implantes biodegradables, su baja resistencia a la corrosión puede traer consecuencias negativas. El magnesio es un elemento termodinámicamente inestable, con tendencia a transformarse espontáneamente hacia su estado oxidado, siendo uno de los metales más activos en la serie electroquímica, con un potencial redox de -1.7V, potencial que se encuentra incluso por debajo del potencial de reducción del hidrógeno [WITTE.08, SHAW.03]. Este hecho particular es el causante de que se genere hidrógeno gaseoso durante el proceso de corrosión que, en caso de acumulación, puede dar lugar a abultamientos cutáneos indeseados y a la necrosis del tejido circundante (ver Figura 1) [CARBONERAS.11]. Igualmente, la degradación no controlada puede conllevar a la pérdida de integridad mecánica del bioimplante antes de conseguir una adecuada reparación del hueso [CARBONERAS.10].

**Figura 1.** Abultamiento debido a la producción de gas hidrógeno como consecuencia de la corrosión de la aleación de magnesio AZ31 después de 15 días de una implantación en una rata Wistar.



**Fuente:** *Revista de Metalurgia*, 47 (3) 2011, mayo-junio, 212-223 [CARBONERAS.11].

Para solucionar estos problemas es necesario buscar estrategias que permitan disminuir y controlar la velocidad de corrosión para que el cuerpo humano ajuste gradualmente la cantidad de productos derivados de la biodegradación de la aleación de magnesio, condición necesaria que debe cumplirse antes de que puedan emplearse como materiales para la fabricación de implantes funcionales temporales y biodegradables.

### **1.3. MÉTODOS DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO**

Dentro de los diversos estudios que se han realizado con relación a la protección frente a la corrosión de las aleaciones de Mg se han propuesto dos estrategias que consisten en la modificación de la composición de la aleación [XIN.11, COY.10, GRAY.02, SAHW.03, CARBONERAS.11, GU.09] y el diseño de recubrimientos superficiales biodegradables [GRAY.02, WANG.09, ZUCCHI.07, ZHENG.07, ZHAO.06, ABDEL.08].

**1.3.1. Modificación de la composición.** En la búsqueda de elementos aleantes que permitan mejorar la estabilidad química del magnesio sin influir en su biocompatibilidad, se deben tener en cuenta los siguientes factores: i) que sean elementos precursores de películas protectoras; ii) que sean elementos

homogeneizadores de la microestructura del material; y iii) que el nivel de tolerancia del cuerpo humano a dicho elemento sea elevado.

La mayoría de los estudios realizados hasta la fecha están encaminados al uso de aleaciones de la familia de las AZXX (Mg–Al–Zn), WEXX (Mg–Y–RE) y ZEXX (Mg–Zn–RE) [XIN.11, WITTE.08, CARBONERAS.10, GU.09] Con relación a las aleaciones Mg–Al–Zn, es conocido que el aluminio favorece la formación de películas mixtas de óxido magnesio y aluminio de carácter protector; sin embargo, este elemento por encima de niveles de 4,8 µg/L, presenta factores de riesgo en la generación de la enfermedad de Alzheimer [WITTE.08, CARBONERAS.11]. Por su parte, el zinc se suele añadir en bajas concentraciones para mejorar las propiedades mecánicas, aunque no modifica sustancialmente la resistencia a la corrosión de la aleación; por otro lado, aunque es esencial dentro del sistema inmunológico, es neurotóxico a altas concentraciones [WITTE.08, GU.09]. Con relación a las aleaciones con contenidos en tierras raras (WEXX o ZEXX) se sabe que los elementos Nd y Gd estabilizan químicamente la aleación y exhiben propiedades anticancerígenas, mientras que el itrio es tóxico para el cuerpo [SATRE.04, WITTE.08, GU.09, FEYERABEND.10, CHUN-YAN.10].

**1.3.2. Recubrimientos superficiales.** Una de las alternativas más efectivas para prevenir la corrosión es desarrollar un recubrimiento sobre el material. Los recubrimientos pueden proteger un sustrato bien sea, proporcionando una barrera entre el metal y su ambiente, y/o a través de la presencia de inhibidores químicos de corrosión [GRAY.02]. Existe un gran número de posibles tecnologías disponibles para realizar recubrimientos sobre el magnesio y sus aleaciones tales como anodizado, electroless, modificación superficial mediante láser, conversión química, sol-gel [COY.10, GRAY.02, COY.10]. Sin embargo, la mayoría de ellas han sido desarrolladas para su aplicación en la industria militar, aeronáutica y de automoción, y existen pocos estudios relacionados con el desarrollo de recubrimientos sobre aleaciones de magnesio para aplicaciones biomédicas [ZHENG.07, DANIELSON.01, PEREDA.11]. No obstante, se ha prestado mayor

atención a los recubrimientos por conversión debido a su simplicidad de operación, bajo costo, mejor adherencia, biocompatibilidad y no toxicidad [ZHOU.08].

Los recubrimientos por conversión química son producidos por tratamientos químicos o electroquímicos, durante los cuales la superficie de un metal reacciona con una solución que normalmente contiene sales para producir una película superficial de carácter protector [GRAY.02]. Estos recubrimientos permiten una adecuada protección contra la corrosión y excelente acabado.

Convencionalmente, los tratamientos por conversión química han utilizado soluciones base cromatos obteniendo excelentes resultados en términos de adherencia y resistencia a la corrosión. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que el Cr(VI) es altamente tóxico y carcinógeno, y su uso produce un fuerte impacto ambiental de no ser tratado adecuadamente [GRAY.02, WANG.09]. De este modo, el objetivo de las investigaciones actuales está enfocado desarrollar recubrimientos libres de cromo y no perjudiciales para el medio ambiente. Algunas de las alternativas que más han sido investigadas involucran baños de permanganato, fosfato-permanganato y estanato, en donde se consiguen recubrimientos con características similares a los obtenidos con cromato [ZUCCHI.07, ZHENG.07]. La principal desventaja, no obstante, de estos procesos, es que involucran complicados procedimientos con múltiples etapas y variables, además del uso de elevado número de reactivos [ZHAO.06].

En la actualidad, los recubrimientos por conversión química de  $MgF_2$  sobre aleaciones de Mg se presentan como excelentes candidatos debido a que pueden formarse fácilmente sobre magnesio por un proceso químico sencillo de inmersión en soluciones fluoruradas, son químicamente inertes, no son tóxicos y, lo más importante, son biodegradables y de fácil eliminación [ZHOU.08].

Recientes estudios han demostrado que la biodegradación de películas de  $MgF_2$  resulta de la acción competitiva entre los iones fluoruro y los iones cloruro en el

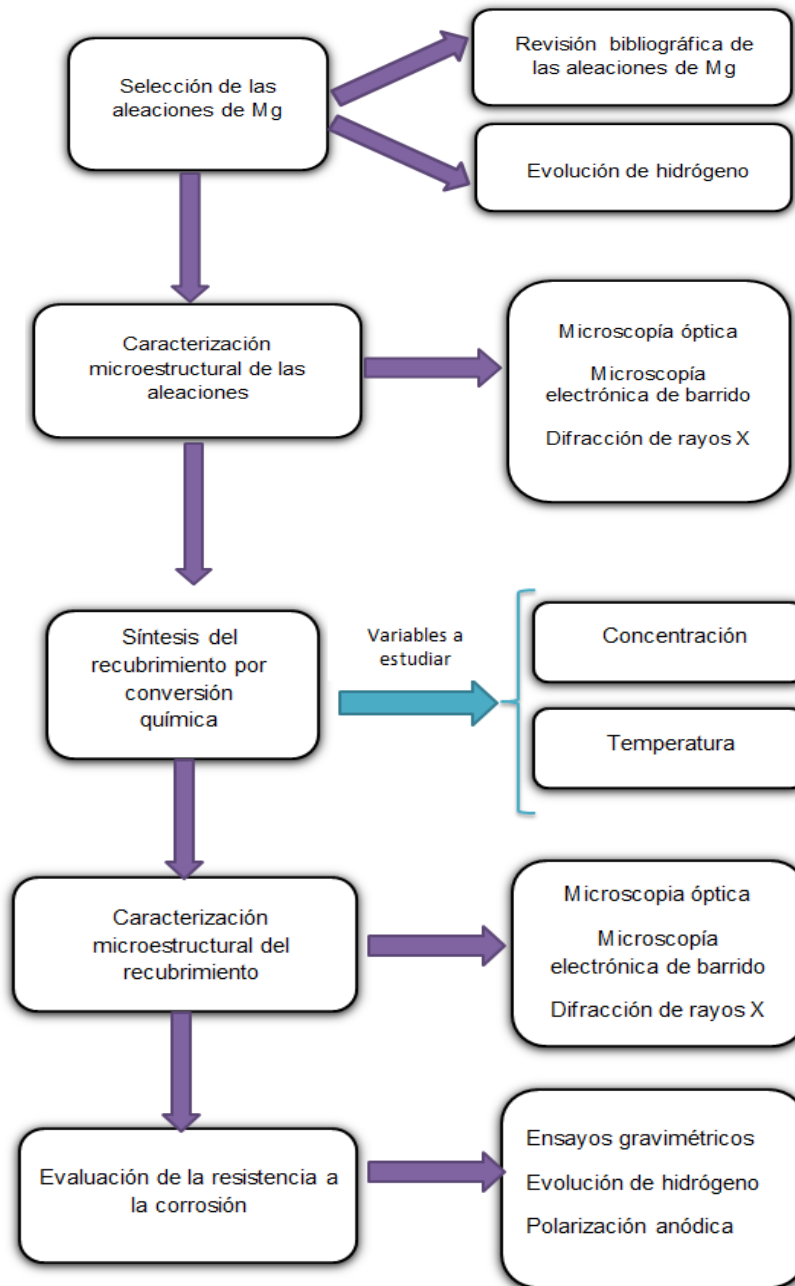
medio fisiológico por los sitios de adsorción del recubrimiento; de tal forma que, a medida que avanza el proceso de corrosión, la película de  $MgF_2$  se va lentamente disolviendo por la acción del ion cloruro hasta desaparecer por completo, momento en el cual se observa la respuesta de la aleación base [CARBONERAS.11, DANIELSON.01, ZHOU.08]. En este sentido, la concentración de fluoruro en el medio, la temperatura y el tiempo de tratamiento de conversión se presentan como variables de gran importancia ya que determinan el espesor del recubrimiento y, por tanto, su durabilidad en el fluido fisiológico [DANIELSON.01, ZHOU.08]. Es por ello que, mediante un control adecuado de estas variables, sería posible obtener recubrimientos a la medida de las necesidades de regeneración del bioimplante de magnesio.

Con base en las premisas anteriormente expuestas, el presente trabajo tiene como objetivos seleccionar una aleación de magnesio que presente una adecuada biocompatibilidad en términos de corrosión y generación de hidrógeno durante su proceso de degradación y, una vez seleccionada, desarrollar un recubrimiento por conversión de fluoruro de magnesio que otorgue mayor resistencia a la corrosión a la aleación atendiendo a las distintas variables que afectan al proceso.

## 2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

En la Figura 2 se muestra el diagrama resumen de la metodología utilizada para el desarrollo del proyecto.

**Figura 2.** Diagrama esquemático de la metodología utilizada.



## 2.1. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO

**2.1.1. Selección de las aleaciones de magnesio.** Se escogieron las aleaciones comerciales AZ91D, WE54, ZE41 y Elektron 21 con base en fuentes bibliográficas de investigaciones preliminares [CARBONERAS.11, GU.09, WALTER.11, GRAY.02, WANG.09, ZUCCHI.07, ZHENG.07, ZHAO.06, ABDEL.08, CARBONERAS.11, FEYERABEND.10, CHUN-YAN.10]. A modo comparativo, se evaluó además magnesio con 99% de pureza. Las aleaciones fueron suministradas por Magnesium Elektron (Inglaterra) y su composición nominal en porcentaje en peso se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición nominal de las aleaciones de magnesio evaluadas.

Aleación	Composición química (% en peso)										
	Al	Zn	Mn	Si	Y	Nd	Zr	Gd	Otras RE (Ce, La, Yb)	Impurezas	Mg
AZ91D	8,8	0,67	0,22	0,03	-	-	-	-	-	0,012	Bal.
WE54	-	-	-	-	4,83	1,61	0,4	0,15	0,32	<0,2	Bal.
ZE41	-	3,80	0,16	-	-	-	0,4		0,65	<0,2	Bal.
Elektron 21	-	2,51	0,001	-	-	2,71	0,4	1,32	0,18	<0,2	Bal.
Mg (99%)	-	0,01	0,03	-	-	-	-	-	-	<0,1	Bal.

De las aleaciones anteriores, se seleccionaron para posterior objeto de estudio las dos mejores de acuerdo a los siguientes aspectos.

- La cantidad de hidrógeno producido por la corrosión de la aleación.
- El efecto de los elementos constituyentes de la aleación sobre la salud.

El primer aspecto se evaluó por medio de pruebas de evolución de hidrógeno y el segundo se valoró mediante revisión bibliográfica [WITTE.08, CARBONERAS.10, FEYERABEND.10]. Para las pruebas de evolución de hidrógeno se contó con un arreglo experimental que permitió cuantificar la cantidad de gas producido

mediante la determinación de volumen de líquido desalojado en un tubo sellado sólo por un extremo. El líquido utilizado fue una solución de NaCl al 0,9% en peso. (Solución sencilla que simula los fluidos fisiológicos) [XIN.11].

Previo al ensayo, las muestras fueron sometidas a una preparación superficial por desbaste gradual con papel de carburo de silicio (SiC), con granulometría desde P120 hasta P1200. Posteriormente, se limpiaron en baño ultrasónico con etanol por 3 minutos y se secaron con aire caliente; los lados que no iban a ser expuestos a la solución fueron cubiertos con resina. El volumen desalojado se midió durante 6 días de inmersión de cada muestra en la solución de NaCl. Se tomaron macrográficas de las muestras antes y después de la prueba de evolución de hidrógeno.

**2.1.2. Caracterización microestructural de las aleaciones.** Se tomaron muestras de las dos aleaciones seleccionadas y se les realizó preparación superficial mediante desbaste gradual, seguido de un pulido con pasta de diamante de 3 y 1  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, para hacer visible las características microestructurales de la aleación, las muestras fueron atacadas con una solución de ácido pícrico (10 ml ácido acético, 6 g ácido pícrico, 100 ml etanol), según la norma ASTM E-407 [ASTM.99].

La caracterización microestructural del material se realizó mediante microscopía óptica (MO) usando un del microscopio OLYMPUS GX71; microscopía electrónica de barrido (MEB) usando un microscopio electrónico de barrido QUANTA FEG 650 equipado con detectores para el análisis por energías dispersivas de rayos X (EDX) y para la obtención de imágenes por electrones retrodispersados (BSE), y difracción de rayos X de incidencia normal mediante el difractómetro PHILLIPS X'PERT, con  $K_{\alpha}$  de Cu (1,54056 Å).

## **2.2. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO**

**2.2.1. Síntesis de recubrimientos de  $MgF_2$  por conversión química.** Las muestras fueron sometidas previamente a preparación superficial y limpieza en baño ultrasónico. La preparación del recubrimiento por conversión química se llevó a cabo mediante inmersión en diferentes soluciones acuosas de ácido fluorhídrico, utilizando HF comercial al 40% de pureza. Se establecieron como variables a estudiar: i) la concentración de la solución de HF (1,6, 2,4, 3,2 y 4,0 % en volumen) y ii) la temperatura de tratamiento (22, 30 y 37°C). El tiempo de inmersión se fijó en 24 horas de acuerdo a estudios previos [CHIU.07]. Después de la inmersión, las muestras se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a 120°C durante 30 minutos. Se tomaron macrografías de las aleaciones antes y después del recubrimiento.

**2.2.2. Caracterización de los recubrimientos.** La caracterización microestructural del recubrimiento se efectuó con los mismos equipos usados en la caracterización microestructural de las aleaciones.

**2.2.3. Evaluación de la resistencia a la corrosión.** Para evaluar la protección frente al fenómeno de corrosión ofrecida por los recubrimientos obtenidos se realizaron ensayos gravimétricos, ensayos de evolución de hidrógeno y ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica. Los ensayos fueron realizados en solución Hank, una solución fisiológica simulada de pH 6,8 y composición: NaCl 8 g/L, KCl 0,40 g/L,  $NaHCO_3$  0,3 g/L,  $KH_2PO_4$  0,54 /L,  $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$  0,15 g/L,  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  0,25 g/L,  $MgCl_2$  0,17 g/L,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  2,5 g/L,  $C_6H_{12}O_6$  7g/L.

**2.2.3.1. Ensayos gravimétricos.** Se realizaron ensayos gravimétricos de corrosión de las aleaciones base sin recubrimiento y las aleaciones recubiertas, bajo las especificaciones de las normas ASTM G1-90 y G31-72 [ASTM.90].

Las muestras, una vez determinados la masa y el área de exposición, fueron sumergidas en solución Hank a  $37 \pm 0,5^\circ C$  (temperatura corporal) a diferentes

intervalos de tiempo hasta un máximo de 14 días de inmersión. Para cada tiempo las muestras fueron extraídas, lavadas con agua destilada, secadas en estufa a 120°C durante 30 minutos y finalmente pesadas, antes de volver a ser sumergidas en la solución. Los datos se representaron en forma de variación de masa por unidad de superficie. Además, el pH de la solución Hank se midió en cada uno de los tiempos de extracción.

**2.2.3.2. Ensayo de evolución de hidrógeno.** A partir de los ensayos gravimétricos, se seleccionaron las mejores condiciones del recubrimiento y se realizaron ensayos de evolución de hidrógeno para dichas condiciones con objeto de evaluar el efecto de la presencia de recubrimiento sobre dicho fenómeno.

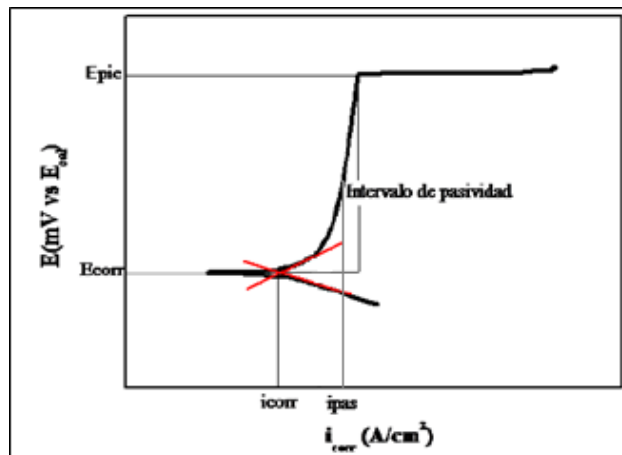
**2.2.3.3. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.** Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se realizaron con el potencióstato ACM Instruments facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la UIS. Se utilizó una celda de tres electrodos donde el electrodo de referencia fue de calomelanos saturado, el electrodo auxiliar de platino y electrodo de trabajo fue la muestra a evaluar. Las muestras, con un área aproximada de 1 cm<sup>2</sup>, se sumergieron en la solución Hank a 37±0,5°C por 30 minutos con objeto de permitir la estabilización del sistema. Una vez alcanzado dicho tiempo, se procedió a realizar el ensayo de polarización anódica, en el cual se llevó a cabo un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al potencial de circuito abierto (OCP)), con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm<sup>2</sup>. A través del estudio de las curvas de polarización se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión que se explican a continuación y se encuentran indicados en la Figura 3.

- Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ): potencial al cual trabaja el sistema en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo.
- Densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ): densidad de corriente establecida en condiciones de equilibrio en el medio de ensayo, y que es directamente proporcional a la velocidad del proceso de corrosión. Su valor se determina a

partir de las pendientes de Tafel entorno a  $\pm 50$  mV con respecto a  $E_{corr}$  [ASTM.90].

- Potencial de picadura o ruptura (Epic): potencial de ruptura de la película superficial protectora, y de inicio del proceso de incubación y crecimiento de picaduras generadas por el proceso de corrosión localizada.
- Intervalo de pasivación: establece las condiciones de potencial en las cuales el material se comporta de forma pasiva (protegido) y se encuentra definido por la diferencia  $E_{pic}-E_{corr}$ .
- Densidad de corriente de pasivación (ip<sub>pas</sub>): densidad de corriente del material en condiciones pasivas.

**Figura 3.** Curva representativa del ensayo polarización anódica potenciodinámica.



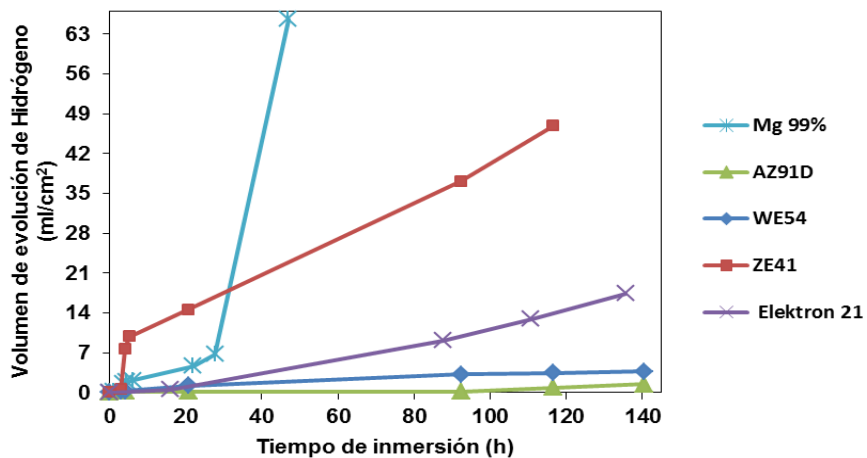
**Fuente:** Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel [CONTRERAS.11].

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. SELECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS ALEACIONES DE MAGNESIO

**3.1.1. Selección de las aleaciones de magnesio.** La Figura 4 muestra los resultados del ensayo de evolución de hidrógeno para las aleaciones AZ91D, WE54, ZE41 y Elektron 21 comparadas con el magnesio de alta pureza (Mg (99%)), para diferentes tiempos de inmersión en solución de 0,9% en peso de NaCl. Se puede apreciar que, en el caso del magnesio, no fue posible alcanzar tiempos mayores de 47 horas ya que el hidrógeno producido desplazó todo el volumen de solución contenido en el tubo de ensayo. Por otro lado, las aleaciones que presentaron menor evolución de hidrógeno fueron las aleaciones AZ91D, WE54 y Elektron 21, generando volúmenes alrededor de 60, 20 y 4 veces menores que el magnesio, respectivamente, para tiempos de inmersión de alrededor de 140 horas totales de ensayo.

**Figura 4.** Evolución de hidrógeno de las aleaciones de magnesio estudiadas para diferentes tiempos de inmersión.



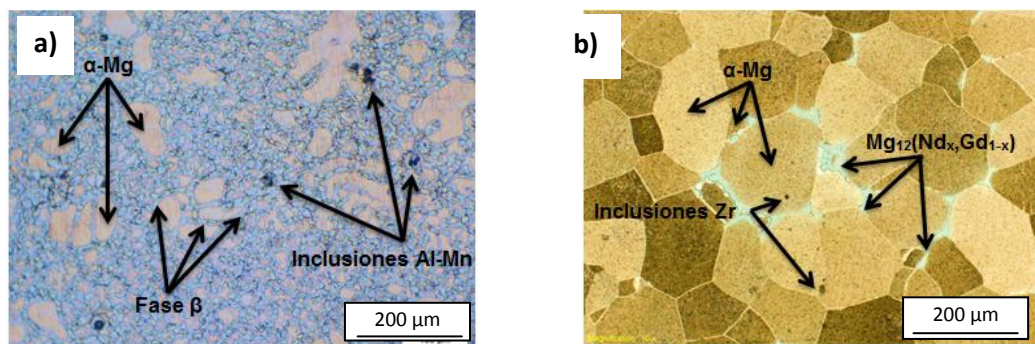
Dado que la cantidad de hidrógeno producido es un parámetro significativo en la biodegradabilidad del magnesio [SONG.07], se descarta la aleación ZE41 por ser la aleación que más evolución de hidrógeno e inestabilidad presenta durante el ensayo, sobretodo durante las primeras 5 horas aproximadamente. Con base al

criterio de efecto de los elementos constituyentes de las aleaciones, y a pesar de tener un buen comportamiento en cuanto a la cantidad de hidrógeno que produce, se descarta la aleación WE54 por contener itrio, debido a sus efectos adversos sobre los factores de transcripción del ADN y el crecimiento celular [XIN.11, GU.09, CHUN-YAN.10].

Por otra parte, se escoge la aleación Elektron 21 debido a que sus elementos constituyentes (Nd, Gd) exhiben propiedades anticancerígenas además de disminuir notablemente la evolución de hidrógeno. En cuanto a la aleación AZ91D se escoge a modo comparativo, ya que a pesar que el aluminio en grandes cantidades se presenta como un factor de riesgo en la generación de la enfermedad de Alzheimer [WITTE.08], es la aleación que registra la menor evolución de hidrógeno.

**3.1.2. Caracterización de las aleaciones seleccionadas.** Las figuras 5a y 5b muestran las micrografías obtenidas por microscopía óptica de las aleaciones AZ91D y Elektron 21, respectivamente. La aleación AZ91D presenta una microestructura típica de moldeo, constituida principalmente por dendritas de  $\alpha$ -Mg y la fase eutéctica  $Mg_{17}Al_{12}$  (fase  $\beta$ ) (Figura 5a). También es posible identificar algunas inclusiones, del tipo  $Al_xMn_y$ , que se presentan como resultado de la adición de manganeso a la aleación con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión [SONG.07].

**Figura 5.** Micrografías ópticas de las aleaciones: a) AZ91D y b) Elektron 21.

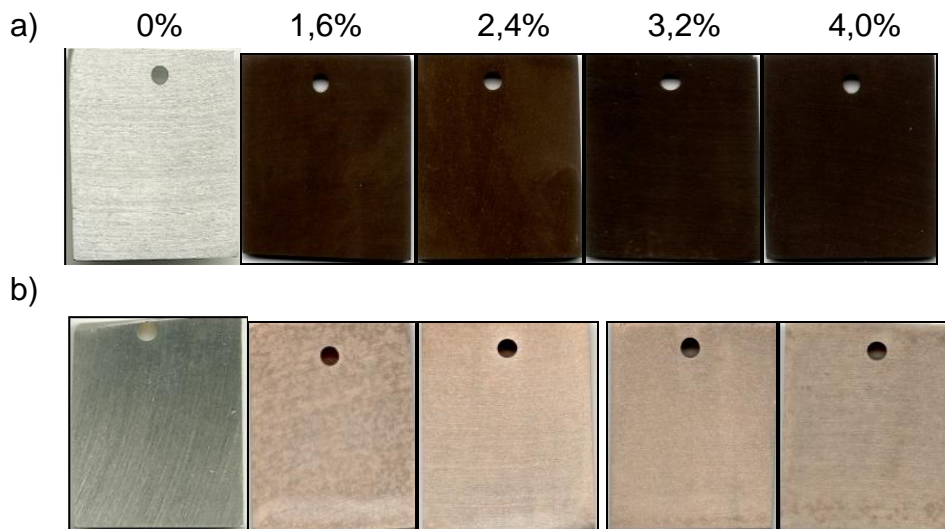


Por otra parte, la micrografía de aleación Elektron 21 muestra una microestructura constituida por granos equiaxiales de  $\alpha$ -Mg y la fase intermetálica  $Mg_{12}(Nd_xGd_{1-x})$  precipitada en límite de grano. Además, se observan inclusiones de circonio que mejoran las propiedades mecánicas de la aleación (Figura 5b) [SONG.99].

### 3.2 SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE $MgF_2$

**3.2.1 Caracterización de los recubrimientos de  $MgF_2$ .** La Figura 6 presenta las macrografías de las aleaciones después de su inmersión en HF a diferentes concentraciones durante 24 horas. Todas las muestras de AZ91D y Elektron 21 adquieren un color bronce, en contraste, con el color gris metálico inicial previo a la inmersión que es más notable para las muestras de la aleación AZ91D y de mayor intensidad a medida que aumenta la concentración de ácido en la solución.

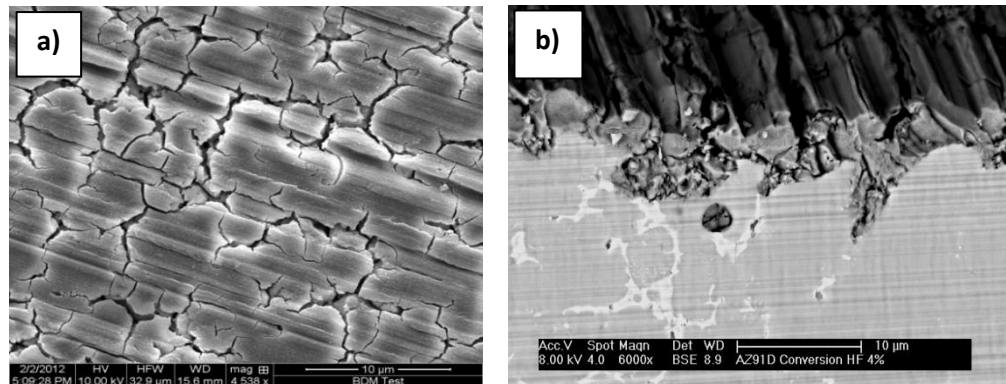
**Figura 6.** Macrografías de las aleaciones recubiertas por conversión química en soluciones de 1,6, 2,4, 3,2 y 4% de HF durante 24 horas: a) AZ91D y b) Elektron 21



Un análisis más detallado mediante microscopía electrónica de barrido muestra que, en el caso de la aleación AZ91D, la solución de HF reacciona de forma violenta con la superficie de la aleación disolviendo tanto la matriz de magnesio

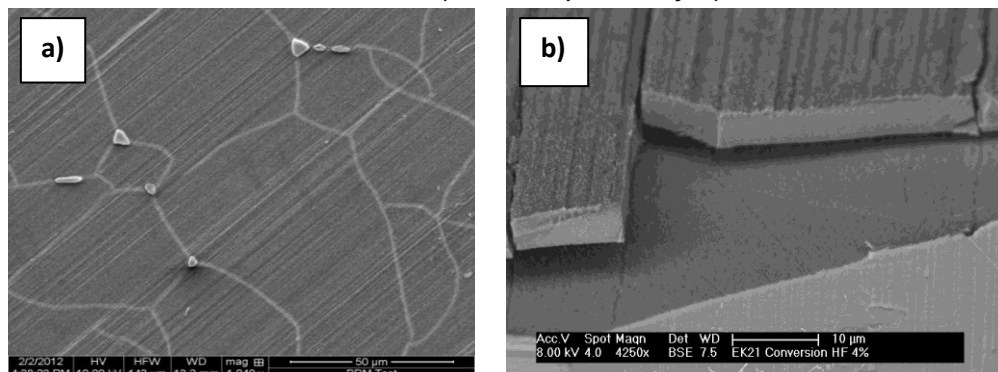
como la fase  $\beta$  (Figura 7). Este hecho origina recubrimientos de  $MgF_2$  no uniformes con espesores que oscilan entre 2 y 10  $\mu m$  para las mayores concentraciones de HF utilizadas.

**Figura 7.** Micrografías electrónicas de la aleación AZ91D después de inmersión en solución 4% HF durante 24 horas: a) Vista superficial y b) Sección transversal.



Por otro lado, los recubrimientos producidos sobre la aleación Elektron 21 presentan mayor uniformidad ya que a excepción del Mg, ninguno de sus elementos constituyentes reacciona con el ácido fluorhídrico. De este modo, se obtienen recubrimientos muy homogéneos de  $MgF_2$  con espesores que oscilan entre 4 y 5  $\mu m$  (Figura 8).

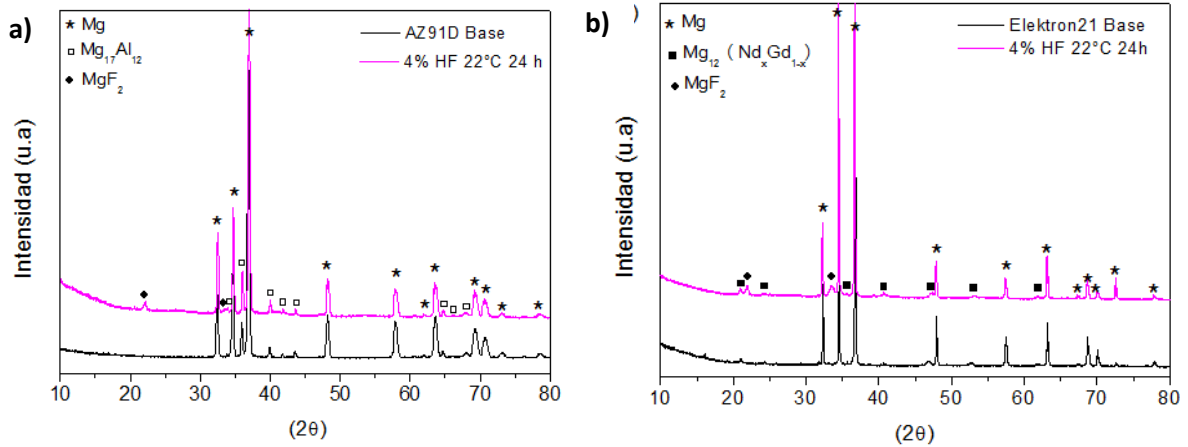
**Figura 8.** Micrografías electrónicas de la aleación Elektron 21 después de inmersión en solución 4% HF durante 24 horas: a) Vista superficial y b) Sección transversal.



Finalmente, en la Figura 9 se muestran los difractogramas de Rayos X de ambas aleaciones antes y después del tratamiento de conversión química. Para las dos

aleaciones se confirma que la película que se forma después del tratamiento corresponde a  $MgF_2$  (presencia de picos a 22 y 33°).

**Figura 9.** Difractogramas de Rayos X de las aleaciones con y sin recubrimiento de  $MgF_2$  (solución de 4%HF): a) AZ91D y b) Elektron 21.

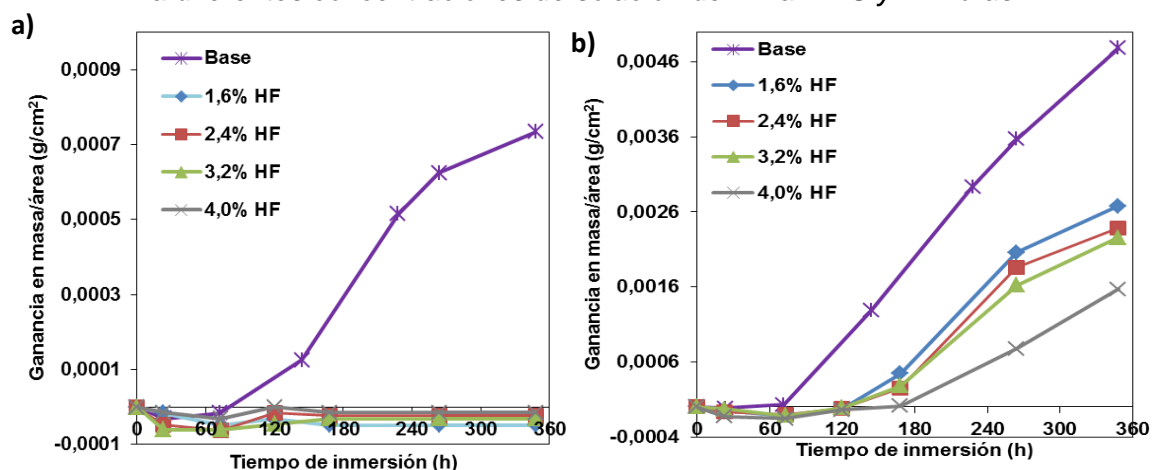


### 3.2.2. Evaluación de la resistencia a la corrosión.

**3.2.2.1. Ensayos gravimétricos.** La Figura 10 muestra los resultados de los ensayos gravimétricos realizados sobre las aleaciones AZ91D y Elektron 21 sin recubrimiento (base) y con recubrimiento a diferentes concentraciones de HF a 22°C y 24 horas. De forma general, se observa que la presencia del recubrimiento de  $MgF_2$  disminuye la ganancia en masa de ambas aleaciones con respecto a la aleación base. En el caso de la AZ91D, la ganancia de masa para las aleaciones recubiertas se aproxima a cero (del orden de  $1E-5 \text{ g/cm}^2$ ) indicando que apenas existe reacción con el medio agresivo, y que el recubrimiento protege a la aleación. En el caso de la aleación Elektron 21, se observa un comportamiento parecido para los primeros estadios del ensayo. Sin embargo, por encima de las 120 horas (5 días) la ganancia en masa de todas las aleaciones recubiertas se incrementa de forma notoria, indicando que el recubrimiento podría estar perdiendo su carácter protector y se empieza a observar el comportamiento de la aleación base. No obstante, al final del ensayo la ganancia en masa de las muestras recubiertas llega a ser 3 veces menor para el mejor recubrimiento con

relación a la aleación base (de  $4,7E-3$  a  $1,5E-3$   $g/cm^2$ ). Dicha ganancia en masa podría estar asociada al intercambio iónico existente entre el recubrimiento y los iones procedentes de los reactivos utilizados en la solución Hank, y los productos de corrosión depositados sobre la aleación. Por otro lado, es interesante notar que para concentraciones de 4,0% HF el tiempo de estabilidad del recubrimiento alcanza al menos las 170 horas (7 días).

**Figura 10.** Ganancia en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas a diferentes concentraciones de solución de HF a 22°C y 24 horas.

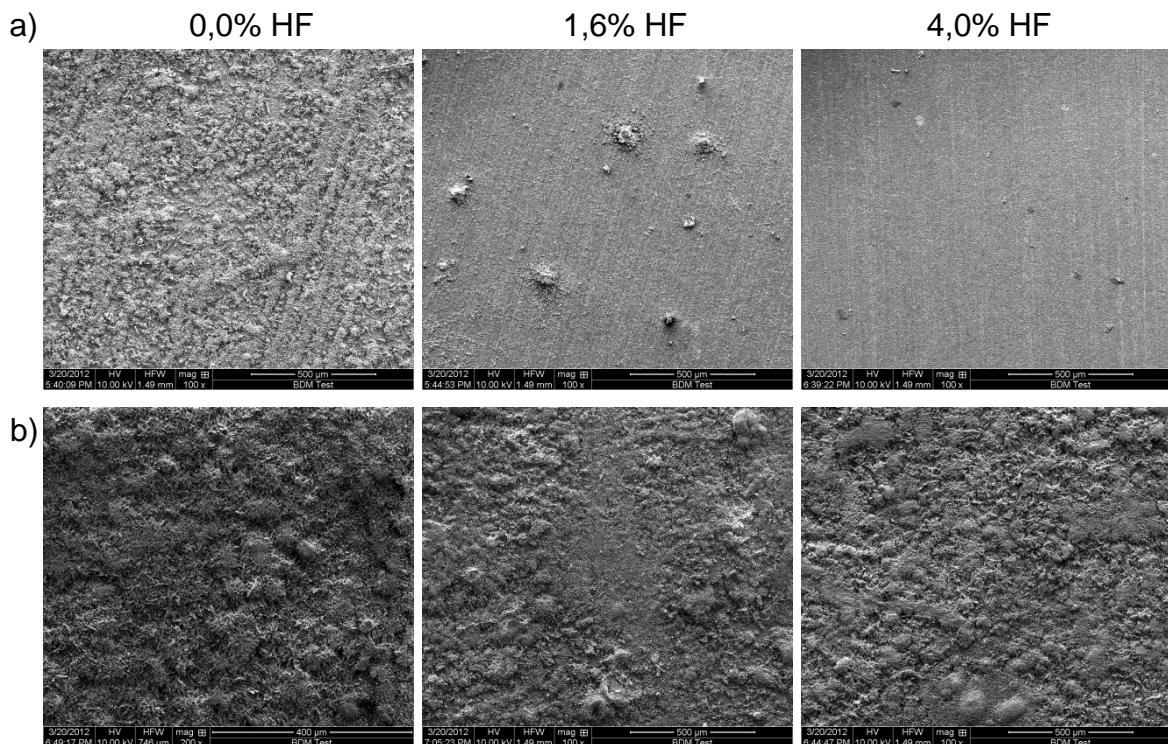


Otro hecho que se observa es que a medida que aumenta el porcentaje de HF en la solución de recubrimiento también existe una mejora sustancial de su comportamiento. En el caso de las aleaciones Elektron 21 recubiertas en soluciones de 1,6 y 4,0% de HF, al finalizar los ensayos gravimétricos, se obtienen ganancias en masa de  $2,7E-3$  y  $1,5E-3$   $g/cm^2$ , respectivamente. Todo ello es coherente con lo consignado en la bibliografía en donde se sugiere que, a mayores concentraciones de HF, el recubrimiento formado sobre las aleaciones de magnesio es más resistente [CARBONERAS.11, DANIELSON.01, ZHOU.08]. Es por esta razón, que para estudios posteriores se eligió como la mejor condición de concentración la correspondiente al 4,0% en volumen de HF.

Las micrográficas electrónicas mostradas en la Figura 11 confirman estos resultados, observándose que la aleación Elektron 21 tiene mayor formación de

productos de corrosión, comparada con la aleación AZ91D. En este sentido, la aleación AZ91D (Figura 11a) muestra una notable reducción de formación de productos de corrosión con relación a la aleación, de forma que, para la muestra recubierta en solución de 4,0% de HF sólo se aprecian pequeños núcleos de corrosión muy localizados, probablemente asociados a fenómenos de corrosión por picadura. Por su parte, la aleación Elektron 21 con recubrimiento no presenta una mejora tan sustancial y en todos los casos se observa una notable formación de productos sobre la superficie (Figura 11b).

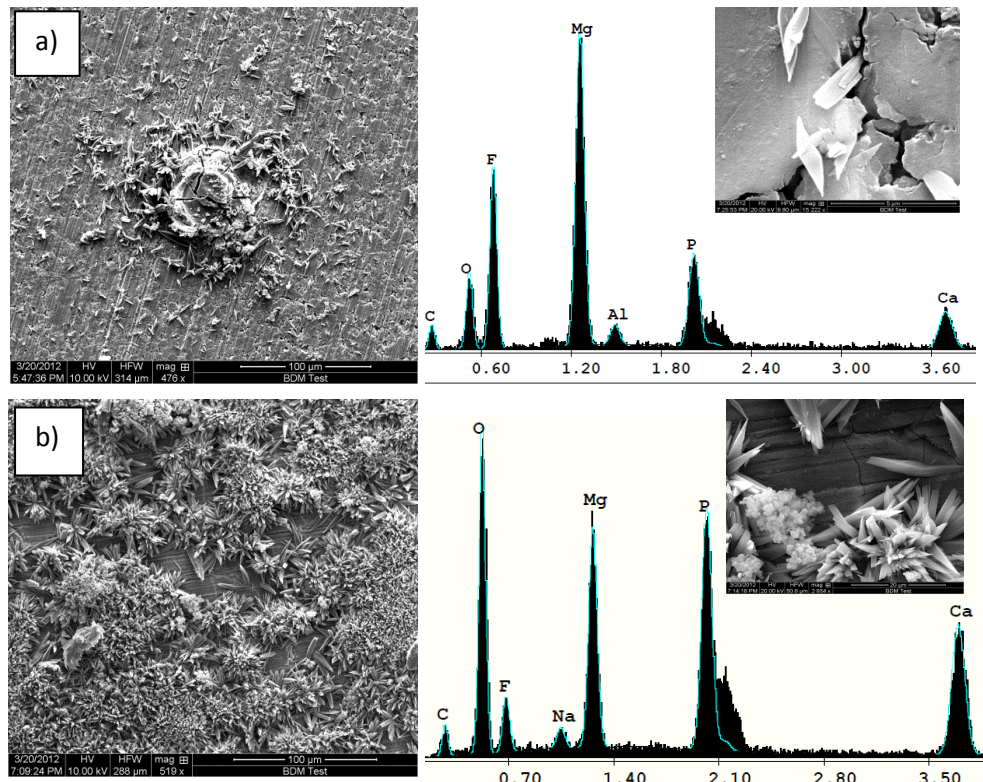
**Figura 11.** Micrografías electrónicas de las aleaciones sin y con recubrimiento después del ensayo gravimétrico en solución Hank: a) AZ91D y b) Elektron 21.



El análisis EDX de dichos productos confirma que su composición, además de presentar magnesio, es también rica en fósforo, oxígeno y calcio, todos ellos procedentes de los reactivos utilizados en la solución Hank y que parecen interactuar con el recubrimiento para formar una película probablemente de

fosfato de calcio y magnesio (Figura 12). Dichos productos, lejos de ser perjudiciales, podrían por el contrario favorecer la biocompatibilidad de la aleación. No obstante, todavía se puede apreciar cierto contenido en flúor procedente del recubrimiento sin disolver.

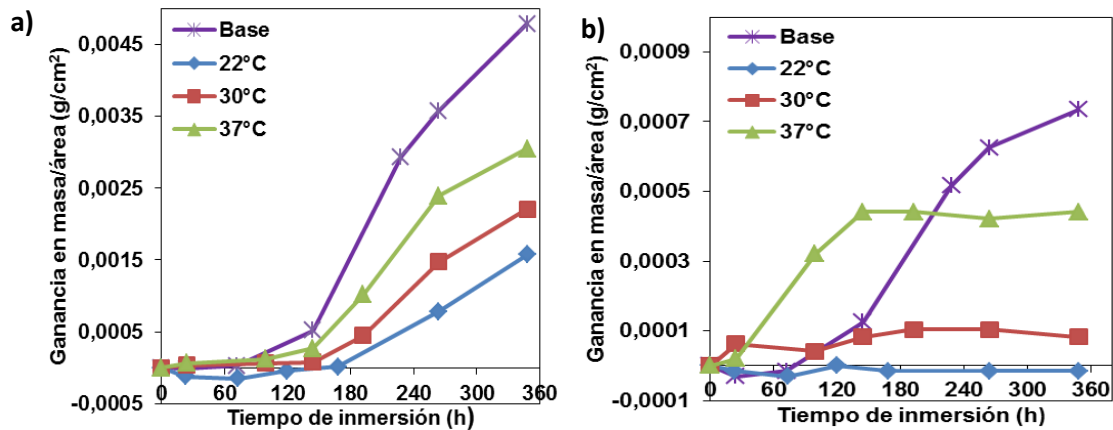
**Figura 12.** *Detalle y análisis EDX de los productos de corrosión formados sobre las aleaciones recubiertas, después del ensayo gravimétrico en solución Hank: a) AZ91D y b) Elektron 21.*



Con relación a la influencia de la temperatura de recubrimiento, las figuras 13a y 13b muestran el resultado de los ensayos gravimétricos realizados para las aleaciones AZ91D y Elektron 21, respectivamente, recubiertas con películas de  $MgF_2$  en solución de 4,0% HF a temperaturas de 22, 30 y 37°C. Se puede observar que para ambas aleaciones la ganancia en masa es mayor a medida que se incrementa la temperatura. En el caso de la aleación AZ91D recubierta a 22 y 37°C se observa una ganancia en masa de  $1,5E-5$  y  $4,4E-4$  g/cm<sup>2</sup> respectivamente, mientras que para la aleación Elektron 21 dicho cambio de

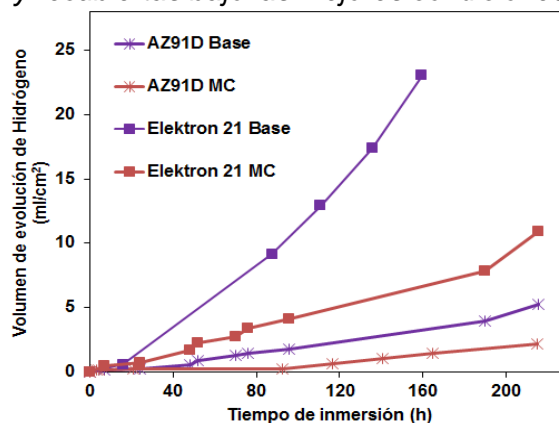
temperatura de recubrimiento produce un incremento de masa de  $1,5E-3$  a  $3,0E-3$   $g/cm^2$ . Según estudios previos, este hecho ocurre debido a que, durante el tratamiento por conversión, la cinética de la reacción entre el sustrato y el ácido fluorhídrico se ve más impedida a medida que aumenta la temperatura [ZHOU.08]. Por esta razón, se selecciona como la mejor temperatura de estudio  $22^{\circ}C$ .

**Figura 13.** Ganancia en masa por unidad de área en solución Hank de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21, sin recubrimiento y recubiertas en solución de 4,0%HF a diferentes temperaturas.



**3.2.2.2. Ensayo de evolución de  $H_2$ .** La Figura 14 muestra las curvas de evolución de hidrógeno producido por las aleaciones sin recubrimiento y recubiertas bajo las mejores condiciones (MC) estudiadas, y que corresponden a la solución de 4%HF(v/v) y  $22^{\circ}C$ , durante 24 horas de inmersión.

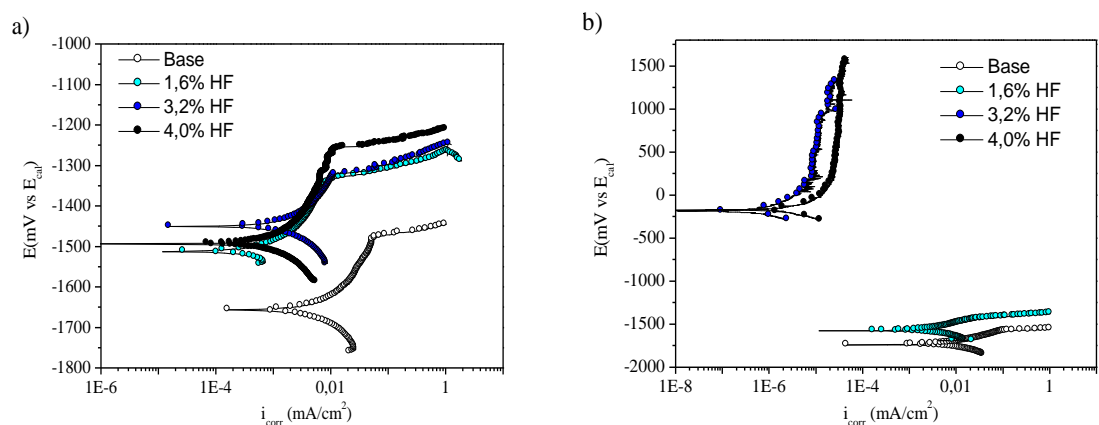
**Figura 14.** Evolución de hidrógeno ( $ml/cm^2$ ) para las aleaciones AZ91D y Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas bajo las mejores condiciones estudiadas.



En ella se puede apreciar que para ambas aleaciones la cantidad de hidrógeno producido disminuye en más de la mitad cuando se encuentran recubiertas; esto es coherente con los resultados previamente mostrados, ya que la película de  $MgF_2$  disminuye la ganancia en masa en la solución Hank, e implica que la reacción de evolución de hidrógeno se lleve a cabo más lentamente.

**3.2.2.3. Ensayo de polarización anódica potenciodinámica.** En la Figura 15 se muestran las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización anódica potenciodinámica de las aleaciones de estudio AZ91D y Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas a diferentes concentraciones de HF a 22°C, después de 30 minutos de inmersión en solución Hank a temperatura de  $37\pm 0,5^\circ C$ . Todas las curvas van acompañadas de una tabla donde se resume los parámetros electroquímicos más importantes (ver Tabla 2).

**Figura 15.** Curvas de polarización anódica de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas a diferentes concentraciones de HF a 22°C por 24 horas, después de 30 minutos de inmersión en solución Hank a 37°C.



En el caso de la aleación AZ91D se puede evidenciar que la aleación base posee una buena resistencia a la corrosión en el medio de ensayo para los primeros estadios del proceso, ya que presenta características pasivas y densidades de corriente de corrosión y de pasivación notablemente reducidas (del orden de  $10^{-2}$  –  $10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>) (Figura 15a). Dichas densidades de corriente son ligeramente

disminuidas por la presencia de recubrimiento de  $MgF_2$  (alrededor de un orden magnitud mayor para el mejor de los casos). Esto puede estar asociado a la disolución de la fase  $\beta$  (de naturaleza ligeramente catódica) en la superficie de la aleación durante la síntesis del recubrimiento por conversión, hecho que bloquearía el fenómeno de corrosión galvánica y, por tanto, la densidad de corriente global del proceso. No obstante, la definición de un potencial de picadura indica que con el tiempo de inmersión puede llegar a presentar corrosión localizada por picadura (ver Figuras 11 y 12).

**Tabla 2.** *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 15.*

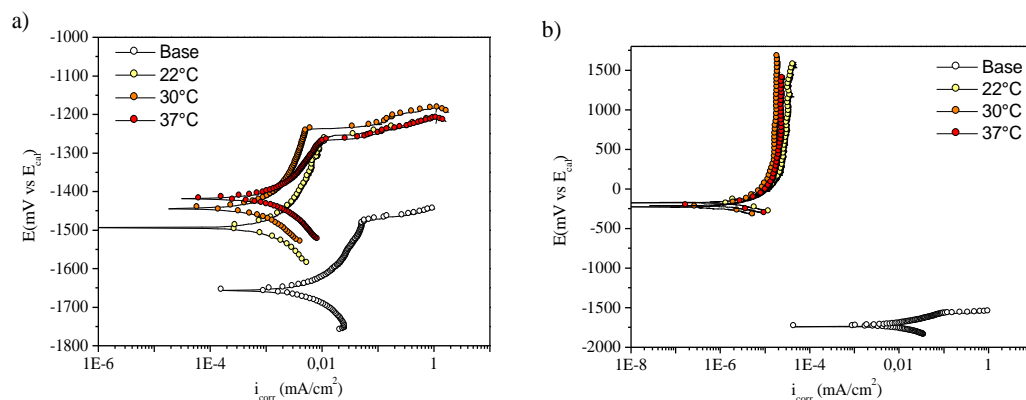
Aleación		Ecorr [mV]	Epic [mV]	icorr [mA/cm <sup>2</sup> ]	ipas [mA/cm <sup>2</sup> ]	Epic- Ecorr (mV)
AZ91D	Base	-1658	-1470	4,80E-03	2,00E-02	188
	1,6%HF	-1506	-1333	1,60E-03	4,10E-03	173
	3,2%HF	-1440	-1319	5,00E-04	4,00E-03	121
	4,0%HF	-1484	-1253	8,40E-04	4,00E-03	231
Elektron 21	Base	-1738	-1561	2,00E-02	-	-
	1,6%HF	-1581	-1412	9,50E-03	-	-
	3,2%HF	-176	-	1,90E-06	1,00E-05	-
	4,0%HF	-181	-	3,00E-06	3,10E-05	-

Por otra parte, con relación a la aleación Elektron 21, el hecho de presentar una microestructura más uniforme, permite obtener recubrimientos más continuos y homogéneos, lo que se refleja en un drástico cambio en el comportamiento frente a la corrosión de la aleación (Figura 15b). En este sentido, se observa una reducción de la densidad de corriente de corrosión de cuatro órdenes de magnitud, de 2,0 E-02 a 2-3 E-06 mA/cm<sup>2</sup>, para la aleación base y las aleaciones recubiertas con las soluciones de HF de mayor concentración, respectivamente. Así mismo, para estas condiciones, después de un barrido anódico de 2000 mV no se pudo determinar el potencial de picadura, indicando que la superficie presenta unas excelentes características protectoras frente a la corrosión localizada para los primeros estadios del proceso. Esto se encontraría en acuerdo con los resultados obtenidos de los ensayos gravimétricos. No obstante, la disolución del

recubrimiento para mayores tiempos de inmersión (por encima de 120 horas), probablemente disminuya dicho carácter protector frente al fenómeno de corrosión.

Finalmente, en la Figura 16 se muestran las curvas de polarización anódica obtenidas en las mismas condiciones para las aleaciones sin recubrimiento y recubiertas en solución de 4,0%HF a diferentes temperaturas, y cuyos parámetros más importantes se encuentran resumidos en la Tabla 3.

**Figura 16.** Curvas de polarización anódica de las aleaciones a) AZ91D y b) Elektron 21 sin recubrimiento y recubiertas en solución de 4,0%HF a diferentes temperaturas por 24 horas, después de 30 minutos de inmersión en solución Hank a 37°C.



De acuerdo con los ensayos gravimétricos (ver Figura 13), un aumento de la temperatura de tratamiento no mejora sustancialmente la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91D (similares valores de  $i_{cor}$  e  $i_{pas}$ ); por el contrario, reduce incluso sus características protectoras (rango de pasivación ( $E_{pic}-E_{corr}$ )). Por otro lado, con relación a la aleación Elektron 21, cabe destacar que, para soluciones de 4,0%HF, los recubrimientos de  $MgF_2$  mantienen sus excelentes características protectoras, independientemente de la temperatura de tratamiento.

**Tabla 3.** *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en la Figura 16.*

Aleación		Ecorr	Epic	icorr	ipas	Epic- Ecorr
		[mV]	[mV]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	[mA/cm <sup>2</sup> ]	
AZ91D	Base	-1658	-1470	4,80E-03	2,00E-02	188
	22°C	-1484	-1253	8,40E-04	4,00E-03	231
	30°C	-1428	-1228	5,60E-04	2,50E-03	201
	37°C	-1422	-1267	1,30E-03	4,00E-03	155
Elektron 21	Base	-1738	-1561	2,00E-02	-	-
	22°C	-181	-	3,00E-06	3,10E-05	-
	30°C	-176	-	1,90E-06	1,60E-05	-
	37°C	-181	-	2,30E-06	2,20E-05	-

#### 4. CONCLUSIONES

- Las aleaciones AZ91D y Elektron 21 se presentan como buenas alternativas en la aplicación como materiales para bioimplantes de uso temporal, ya que sus elementos constituyentes a bajas concentraciones no presentan un riesgo para la salud del paciente y disminuyen considerablemente la cantidad de hidrógeno producido durante su degradación.
- En general, el tratamiento por conversión química con HF produce películas pasivas de  $MgF_2$  que mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones AZ91D y Elektron 21 en medios fisiológicos simulados, reduciendo además notablemente la extensión de la reacción de evolución de hidrógeno. Dicha resistencia se ve incrementada por el aumento de la concentración de HF en solución y por la disminución de la temperatura de tratamiento.
- Los recubrimientos obtenidos sobre la aleación AZ91D son irregulares y no uniformes debido a la disolución adicional durante el tratamiento de la fase  $\beta$  presente en la microestructura de la aleación. Dichos recubrimientos son susceptibles de presentar corrosión localizada por picadura impredecible que puede afectar de forma directa a la integridad mecánica de la estructura del implante ortopédico.
- La gran homogeneidad de la microestructura de la aleación Elektron 21 permite obtener películas continuas de  $MgF_2$  de elevada resistencia a la corrosión y cuya degradación uniforme y progresiva puede ser controlada mediante la variación de la concentración de HF en la solución de tratamiento. Esto hecho permitiría diseñar recubrimientos biodegradables a la medida de la aplicación del implante ortopédico.

## 5. RECOMENDACIONES

Este trabajo revela la gran potencialidad de las aleaciones de magnesio como bioimplantes temporales mediante el diseño de recubrimientos biodegradables. Asimismo impulsa a una investigación más profunda de estos recubrimientos, cuya aplicación ha sido poco estudiada. En este sentido se recomiendan las siguientes acciones iniciales que pueden ayudar a un mejor entendimiento de su carácter biodegradable:

- Establecer correlaciones sobre la durabilidad de las películas formadas, en función de su espesor para diferentes concentraciones de HF en solución y del tiempo de tratamiento.
- Caracterizar con mayor profundidad la naturaleza de los compuestos depositados después del ensayo de corrosión sobre la aleación ricos en fósforo y calcio y que podrían tener naturaleza bioactiva durante la regeneración del hueso.
- Llevar a cabo pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica con objeto de evaluar el mecanismo de degradación del recubrimiento a lo largo del tiempo de ensayo y determinar si existen fenómenos de absorción-desorción que expliquen el intercambio iónico en el recubrimiento.
- Realizar ensayos de corrosión durante periodos de inmersión más prolongados, 12 semanas aproximadamente, a fin de determinar si el recubrimiento tiene la durabilidad necesaria para la aplicación.
- Estudiar el mecanismo de degradación de los recubrimientos formados para las aleaciones AZ91D y Elektron 21 y que permitan explicar su diferencia de comportamiento frente a la corrosión.

## BIBLIOGRAFÍA

[1] ABDEL, A. Protective coating for magnesium alloy. Journal of material science. 2008, No. 43, P. 2947–2954.

[2] AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Norma ASTM E407-07e1. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. 1999.

[3] AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Norma ASTM G1-90. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM Standards, Philadelphia, PA, USA, 1990.

[4] AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Norma ASTM G3-89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing. 1999.

[5] AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Norma ASTM G31-73, Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM Standards, Philadelphia, PA, USA, 1990.

[6] CARBONERAS, M.; GARCÍA- ALONSO, M. C.; ESCUDERO, M. L. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. Corrosion Science. 2001. No 53. P. 1433-1439.

[7] CARBONERAS, M.; HERNÁNDEZ- ALVARADO, L. A.; MIRELES, Y. E.; HERNÁNDEZ, L. S.; GARCÍA-ALONSO, M. C.; ESCUDERO, M. L.; Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio

biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea. Revista de metalurgia. 2010. No. 46. P. 86-92.

[8] CARBONERAS, M.; IGLESIAS, C.; PÉREZ-MACEDA, B.T.; VALLE DEL, J.A.; GARCÍA-ALONSO, M.C.; ALOBER, M.A.; CLEMENTE, C.; RUBIO, J.C.; ESCUDERO, M.L.; LOZANO, R.M. Comportamiento frente a la corrosión y biocompatibilidad in vitro/in vivo de la aleación AZ31 modificada superficialmente. Revista de Metalurgia. 2011. No.47 (3). P. 212-223.

[9] CHIU, K. Y.; WONG, M. H.; CHENG, F. T.; MAN. H. C. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. Surface & Coatings Technology. 2007. No. 202. P. 590-598.

[10] CHUN-YAN, Z.; RONG-CHANG, Z.; RONG-SHI, C.; CHENG-LONG, L.; JIA-CHENG ,G. Preparation of calcium phosphate coatings on Mg-1.0Ca alloy. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. No.20. P. s655-s659.

[11] CONTRERAS, G. Protección contra la corrosión de aleaciones ligeras mediante recubrimientos sol-gel. Informe de pasantía. Universidad Simón Bolívar, Venezuela-Caracas. 2011.

[12] COY, A.E.; VIEJO, F.; SKELDON, P.; THOMPSON, G.E. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. Corros. Sci. 2010. No. 52. P. 387-397.

[13] DANIELSON, Mike J., Magnesium Alloys. Environmental Effects on Engineered Materials. Nueva York: Marcel Dekker Inc, 2001.

- [14] FEYERABEND, F.; FISCHER, J.; HOLTZ, J.; WITTE, F.; WILLUMEIT, R.; DRÜCKER, H.; VOGT, C.; HORT, N. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. 2010. No. 6. P. 1834–1842.
- [15] GRAY, J. E.; LUAN, B. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. No. 336. P. 88-113.
- [16] GU, X.; ZHENG, Y.; CHENG, Y.; ZHONG, S.; XI, T. In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys. *Biomaterials*. 2009. No. 30. P.484-498.
- [17] KIELBUS, A. Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2007. No 20. P. 1-2.
- [18] MARUYAMA, N.; MORI, D.; HIROMOTO, S.; KANAZAWA, K.; NAKAMURA, M. “Fatigue strength of 316L-type stainless steel in simulated body fluids,” *Corrosion Science*. 2011. No 53. P. 2222–2227.
- [19] MILAVEC-PURETIC, V.; ORLIC, D.; MARUSIC, A. Sensitivity to metals in 40 patients with failed hip endoprosthesis. *Arch Orthop Trauma Surg* 117. 1998 No.383.
- [20] NG, W. F.; WONG, M. H.; CHENG, F. T. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hank’s solution. *Surface & Coatings Technology*. 2010. No. 204. P.1823-1830.

- [21] PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; FELIÚ, JR S. Influence of microstructure and composition on the corrosion behaviour of Mg/Al alloys in chloride media. *Electrochemical Acta*, 53. 2008. P. 7890- 7902.
- [22] PARDO, A.; MERINO, M.C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. Pitting Corrosion behavior of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions. *Corrosion Science*. 2008. No.50. P. 1796 -1806
- [23] PEREDA, M. D.; ALONSO, C.; GAMERO, M.; VALLE DEL, J. A.; FERNÁNDEZ LORENZO DE MELE, M. Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level. *Materials Science and Engineering*. 2011. No. 31. P. 858-865.
- [24] SATRE, R.; SAN ROMÁN, J.; AZA DE, S. *Biomateriales*. Faenza Editrice Iberica, Faenza. *Biomateriales Capítulo 3*. Italia. 2004.
- [25] SHAW, B. A. *ASM Handbook, Volume 13 A. Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. ASM Handbook (Materials Park, OH: ASM International), 13A. 2003. P. 692-696.
- [26] SPEICH, M.; BOUSQUET, B.; NICOLAS, G. Reference values for ionized, complexed, and protein-bound plasma magnesium in men and women. *Clin Chem*. 1981. No. 27. P. 246-248.
- [27] SUMITA, M.; HANAHA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials. *Mat. Sci. and Engineering: C*. 2004. No. 24. P. 753.

- [28] SONG, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion science*. 2007. No 49. P. 1696-1701.
- [29] SONG, L.; GUANG AND ATRENS, Andrej. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys. *Advanced engineering materials*. 1999. No. 1. P. 11-33.
- [30] WALTER, R.; KANNAN, M. B. In-vitro degradation behavior of WE54 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Letters*. 2011. No. 65. P. 748-750.
- [31] WANG, C.; ZHU, S.; JIANG, F.; WANG, F. Cerium conversion coatings for AZ91D magnesium alloy in ethanol solution and its corrosion resistance. *Corrosion Science*. 2009. No 51. P. 2916–2923.
- [32] WITTE, F.; HORT, N.; VOGT, C.; COHEN, S.; ULRICH KAINER, K.; WILLUMEIT, R.; FEYERABEND F. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Material Science*. 2008. No. 12. P. 63-72.
- [33] XIN, Y.; HU, T.; CHU, P. K. In vitro studies of biomedical magnesium alloys in simulated physiological environment: A review. *Acta biomaterialia*. 2011. No. 7. P. 1452-1459.
- [34] ZHAO, M.; WU, S.; LUO, J.; FUKUDA, Y.; NAKAE. H. A chromium-free conversion coating of magnesium alloy by a phosphate–permanganate solution. *Surface & coatings technology*. 2006. No. 200. P. 5407 – 5412.
- [35] ZHENG, R. F.; LIANG, C. Conversion coating treatment for AZ91 magnesium alloys by a permanganate-REMS bath. *Materials and Corrosion*. 2007. No. 3. P.193-197.

[36] ZHOU, W.; SHAN, D.; HAN, E.; KE, W. Structure and formation mechanism of phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2008. No. 50. P. 329-337.

[37] ZUCCHI, F.; FRIGNANI, A.; GRASSI, V.; TRABANELLI, G.; MONTICELLI, C. Stannate and permanganate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. *Corrosion Science*. 2007. No. 49. P. 4542–4552.