

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE MgF₂ EMPLEANDO
FUENTES ALTERNATIVAS AL HF SOBRE LA ALEACIÓN ELEKTRON 21 PARA LA
FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES**

LEIDY ANDREA ROJAS FLÓREZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTADER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE MgF₂ EMPLEANDO
FUENTES ALTERNATIVAS AL HF SOBRE LA ALEACIÓN ELEKTRON 21 PARA LA
FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES**

LEIDY ANDREA ROJAS FLÓREZ

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

Director

**ANA EMILSE COY ECHEVERRIA
Ingeniera Metalúrgica, Dra**

Co-director

**FERNANDO VIEJO ABRANTE
Químico, Dr.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTADER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2013

DEDICATORIA

Con la realización del presente trabajo de grado culmina una etapa importante de mi vida, un peldaño más en el camino de la vida, lo que algún día fue un sueño, hoy es una realidad, y es por esto que hoy quiero dar gracias, gracias infinitas a todos aquellos que de una u otra forma hicieron que esto fuese posible.

En primer lugar doy gracias infinitas a Dios por darme la posibilidad de terminar con éxito este gran peldaño dentro del camino de la vida.

A mis padres JESÚS ROJAS y MYRIAM FLÓREZ por haber hecho de mi la persona que soy, por guiarme y acompañarme durante todo mi recorrido brindándome siempre su apoyo, y animándome a continuar cuando sentí desfallecer.

A mi hermana DIANA FARLEY ROJAS, a quien considero como una segunda madre, por estar siempre pendiente de mí y aconsejarme cuando más lo necesito.

A OSCAR ANDRÉS ESCUDERO por ser mi roca en momentos difíciles y estar siempre animándome a sacar lo mejor de mí.

A cada uno de mis profesores, quienes con su ardua labor depositaron en mí sus conocimientos.

A mis amigos por pasar a mi lado momentos inolvidables dentro de esta querida alma máter, de ellos también he aprendido y sé que los recordaré siempre.

Leidy Andrea Rojas Flórez

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a:

A la **Vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE)** de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico recibido a través del proyecto 5456: Evaluación de aleaciones de Magnesio con y sin recubrimientos como biomateriales para la fabricación de implantes ortopédicos.

Al **GIMAT** por su apoyo y cooperación con los equipos, instalaciones, y materiales utilizados durante las pruebas de laboratorio.

A la **Dra. Ana Emilse Coy Echeverría** y al **Dr. Fernando Viejo Abrante**, quienes con su apoyo y dedicación me acompañaron en cada paso de éste proyecto.

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

A 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.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
2.DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	18
2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	18
2.2 SÍNTESIS DEL RECUBRIMIENTO POR CONVERSIÓN QUÍMICA.....	19
2.3 CARACTERIZACIÓN MICRO-ESTRUCTURAL DEL RECUBRIMIENTO	20
2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	20
2.4.1. Ensayos Gravimétricos.....	20
2.4.2. Polarización Anódica	21
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
3.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE	22
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO.....	22
3.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	27
4. CONCLUSIONES	37
5. RECOMENDACIONES	38
CITAS BIBLIOGRÁFICAS	39
BIBLIOGRAFÍA	43

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de la aleación Elektron 21 (% en peso).....	19
Tabla 2. Concentraciones de reactivos utilizados en cada vía de síntesis.....	20
Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica presentadas en la Figura 14.	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental.....	18
Figura 2. a) Micrografía electrónica de barrido SE de la aleación elektron 21 a 500X, b) Difractograma de rayos X de la aleación Elektron 21.....	22
Figura 3. Macrografías de la aleación base sin recubrir, y la aleación recubierta bajo diferentes condiciones de síntesis (revisar notas de figuras).....	23
Figura 4. Micrografías electrónicas (SE) de muestras recubiertas por conversión química mediante a) HF al 10%, b) HF al 4%, y c) HF al 4% + NaF 0,5 M.....	23
Figura 5. . Micrografías electrónicas de barrido (SE) de muestras recubiertas empleando NaF 0,1 M y H ₃ PO ₄ a diferentes concentraciones: a) 1,1 % v/v, b) 1,6 % v/v.....	24
Figura 6. Micrografías electrónicas (SE) de muestras recubiertas por conversión química mediante distintas concentraciones de H ₃ PO ₄ y NaF.....	25
Figura 7. Micrografías electrónicas (SE) de muestras recubiertas por conversión química mediante distintas concentraciones de NaF y ácido.....	25
Figura 8. EDX del recubrimiento sintetizado con H ₃ PO ₄ 1,6% v/v y NaF 0,3 M a) Capa uniforme, b) Capa cristalina	26
Figura 9. Difractogramas de rayos x de la aleación elektron 21sin tratar y recubierta mediante a) HF, b) H ₃ PO ₄	27

Figura 10. Micrografía electrónica de barrido (BSE) de las secciones transversales de la aleación tratada mediante a) HF 10,0 % v/v , b) H ₃ PO ₄ 1,6 % v/v y NaF 0,5 M c) Perfil de composición del recubrimiento sintetizado con H ₃ PO ₄ 1,6% y NaF 0,5 M	28
Figura 11. Ganancia en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank de la aleación elektron 21 sin recubrimiento y recubierta con diferentes concentraciones de NaF y HF ó H ₃ PO ₄	31
Figura 12. Macrografías a diferentes tiempos de inmersión de los recubrimientos sintetizados mediante a) HF 10%, b) HF 4% + NaF 0,5 M, c) H ₃ PO ₄ 1,1 % y NaF 0,3 M y d) H ₃ PO ₄ 1,6 % + NaF 0,5 M	32
Figura 13. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) y EDX de las muestras después de 1 día de inmersión en solución Hank, muestras tratadas mediante a) HF 10% v/v , b) HF 4% v/v y NaF 0,5 M, c) H ₃ PO ₄ 1,1 % v/v y NaF 0,3 M y d) H ₃ PO ₄ 1,6 % v/v y NaF 0,5 M.....	34
Figura 14. Curvas de polarización anódica de la aleación Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta con diferentes concentraciones de NaF y a) HF, ó b) H ₃ PO ₄	35

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE MgF_2 EMPLEANDO FUENTES ALTERNATIVAS AL HF SOBRE LA ALEACIÓN ELEKTRON 21 PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES¹

AUTOR: ROJAS FLÓREZ LEIDY ANDREA **

PALABRAS CLAVES: Magnesio, biodegradable, corrosión.

DESCRIPCIÓN: La búsqueda de materiales biodegradables como alternativas para la fabricación de implantes ortopédicos ha llevado a postular al magnesio como una alternativa prometedora, ya que presenta degradabilidad, biocompatibilidad y excelentes propiedades mecánicas comparables a las del hueso, sin embargo, su alta velocidad de corrosión representa un gran inconveniente, llevando así, al planteamiento de opciones para modificar su comportamiento electroquímico, siendo la más viable, mediante tratamientos superficiales. Los recubrimientos de MgF_2 obtenidos por conversión química, y específicamente aquellos generados a partir de la reacción con ácido fluorhídrico (HF), han mostrado resultados prometedores; sin embargo, es conocido el alto grado de peligrosidad que conlleva la manipulación de este ácido, generándose la necesidad de buscar otras alternativas de síntesis. En el presente trabajo se estudió el efecto de los recubrimientos sintetizados a partir de las mezclas HF-NaF, y H_3PO_4 -NaF en la resistencia a la corrosión de la aleación Elektron-21, en comparación con los sintetizados mediante HF. Para ello se seleccionaron diferentes concentraciones de NaF (0,1, 0, 3 y 0, 5 M), diferentes concentraciones de H_3PO_4 (1,1 y 1,6% v/v), concentración de HF 4% y tiempo de inmersión de 24 horas. La resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica y análisis gravimétrico. Además, se realizó caracterización microestructural por medio de microscopía electrónica de barrido, y difracción de rayos X. Los resultados para las vías de síntesis alternativas mostraron la presencia de recubrimientos doble capa, formado por MgF_2 y $NaMgF_3$, los cuales aumentan su continuidad y compacidad a medida que la cantidad de NaF es incrementada, aumentando de esta forma la resistencia a la corrosión, a tal punto que para el mejor de los casos (H_3PO_4 1,6%- NaF 0, 5 M), los resultados son comparables a los presentados por el recubrimiento de MgF_2 sintetizado mediante HF 10%.

¹ Proyecto de Grado. Modalidad Investigación

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: Dra. Ana E. Coy. Codirector: Carlos A. Hernández.

ABSTRACT

TITLE: MgF₂ COATINGS' SYNTHESIS AND EVALUATION MADE BY USING ALTERNATIVE SOURCES TO HF ON MAGNESIUM ALLOY ELEKTRON-21 FOR PRODUCING BIODEGRADABLE ORTHOPEDIC IMPLANTS²

AUTHOR: ROJAS FLÓREZ LEIDY ANDREA**

KEYWORDS: Magnesium, biodegradable, corrosión, coating.

DESCRIPTION: By finding biodegradable materials as alternatives in orthopedic implants' manufacture, Magnesium has been postulated as a good option because of its degradability, biocompatibility and excellent mechanical properties comparable to bone's those, nevertheless, its high corrosion rate represents a great disadvantage, allowing the approach of options to modify its electrochemical behavior, being the most feasible, by surface treatments. MgF₂ coatings obtained by chemical conversion, and specifically those generated from the reaction with hydrofluoric acid (HF), have shown promising results, however, it's well known the high danger degree associated with this acid's manipulation, which generate the need to look for another synthesis alternatives. In this investigation was studied the effect of coatings synthesized by mixing HF-NaF, and H₃PO₄-NaF in Elektron 21 alloy's corrosion resistance, compared with coatings made by HF. By the way, were selected different NaF concentrations (0,1, 0,3 and 0,5 M), different H₃PO₄ concentrations (1,1 and 1,6% v/v), HF concentration (4%) and immersion time (24 hours). Corrosion resistance was evaluated by anodic potentiodynamic polarization test, gravimetric analysis and hydrogen evolution. In addition, microstructural characterization was made by scanning electron microscopy and x-ray diffraction. The results for alternative synthesis pathways showed that there was a double layer formed by MgF₂ and NaMgF₃, which become more continuous and more compact by rising NaF concentration, thereby increasing corrosion resistance, to such a point that, for the best option (H₃PO₄ 1.6% - NaF 0, 5 M), the results are comparable to those presented by the MgF₂ coating synthesized by HF 4%.

² Undergraduate work. Modality: Research

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department . Director: Dra. Ana E. Coy. Codirector: Carlos A. Hernández.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, es muy frecuente encontrar personas que tienen alguna parte de su cuerpo reparada o reemplazada artificialmente, parte denominada “implante”. Inicialmente, uno de los objetivos de investigación en cuanto a implantes ortopédicos temporales era crear piezas que proporcionaran soporte mecánico y ayudaran a mantener la funcionalidad del hueso durante el periodo de curación. Actualmente, se quiere ir mucho más allá, fijando como propósito la creación de piezas que proporcionen el mínimo estrés fisiológico posible para el sistema óseo y eviten la realización de un segundo procedimiento quirúrgico para su extracción. Esto se puede lograr mediante el uso de materiales con características y propiedades mecánicas similares a las del tejido óseo, que además se puedan degradar de forma controlada y los productos derivados del proceso puedan ser absorbidos y/o excretados por el organismo de forma natural a medida que la parte afectada se recupera.

De acuerdo con esto, el magnesio se posiciona como una excelente opción, ya que posee grandes ventajas con respecto a los materiales utilizados actualmente como son el titanio y sus aleaciones y los aceros inoxidable austeníticos, materiales que por su diferencia de resistencia mecánica entre el hueso y el implante protegen al hueso de recibir esfuerzos e impiden su adecuada regeneración, originando el fenómeno que se denomina “stress shielding” [1]. Además, debido a sus características químicas es necesaria una segunda cirugía para extraer el implante una vez el hueso ha curado.

Las ventajas del magnesio en cuanto a dicha problemática son: su no toxicidad, el hecho que su exceso puede ser fácilmente eliminado a través de la orina, su facultad de estimular el crecimiento del nuevo tejido óseo, y su biocompatibilidad, siendo esencial en muchas funciones biológicas del ser humano como la regulación del metabolismo energético, la estabilización del ADN y ARN y la regulación de más de 350 proteínas [2-5]. Por otro lado, sus características mecánicas como densidad y módulo

elástico cercanas a las del hueso reducen en gran medida el fenómeno de stress shielding y la osteopenia³ resultante [6].

Sin embargo, aunque el magnesio presenta un gran potencial como biomaterial, es termodinámicamente inestable, considerado uno de los metales más activos en la serie electroquímica con tendencia a transformarse espontáneamente hacia su estado oxidado y, por tanto, experimenta elevada velocidad de corrosión en medios fisiológicos, lo que impide mantener la integridad mecánica necesaria durante un periodo lo suficientemente largo para conseguir la adecuada reparación del hueso. Además, durante el proceso de corrosión se genera hidrógeno gaseoso que, en caso de acumulación, produce abultamientos cutáneos indeseados y necrosis del tejido circundante al ser aplicados in vivo.

En la búsqueda de elementos aleantes que permitan mejorar la estabilidad química del magnesio sin influir en su biocompatibilidad, es bien sabido que los elementos de tierras raras (RE) además de exhibir propiedades anticancerígenas, refuerzan considerablemente las aleaciones de magnesio, efecto atribuido a dos mecanismos: (i) la interacción con impurezas tales como Fe, Ni y Co, que son más nobles que el Mg, creando fases intermetálicas menos nobles que reducen la corrosión galvánica, y (ii) la incorporación en la capa de hidróxido formada en la superficie durante el proceso de corrosión mediante su interacción con los iones Cl^- , mejorando su estabilidad y aumentando su efecto protector contra la corrosión. Entre los elementos de tierras raras estudiados están el Gd y el Nd, encontrándose que tanto el Gd como el Nd mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg, siendo más pronunciada la influencia del Gd, debido a que tiene una mayor solubilidad en solución sólida con el Mg que el Nd [7].

Sin embargo, este tipo de aleaciones continúan presentado velocidad de corrosión elevada en fluidos fisiológicos, por tanto, es evidente que reducirla a un valor tolerable,

³ Reducción de la densidad ósea como resultado de la disminución de la carga soportada normalmente por el hueso

es una condición indispensable que se debe cumplir antes de que puedan emplearse como materiales para implantes ortopédicos temporales biodegradables, lo que hace necesaria la búsqueda de estrategias que permitan controlar su cinética de degradación. Se han postulado diferentes alternativas que van desde la modificación del procesado metalúrgico del material, la variación del tamaño de grano, hasta la aplicación de recubrimientos y tratamientos de modificación superficial; siendo la síntesis de recubrimientos por conversión química la opción más viable por su bajo costo y simplicidad de operación [10]. Es necesario tener en cuenta que, en el caso de los recubrimientos, no sólo se debe tener como requisito único el que presenten una elevada resistencia a la corrosión, uniformidad y adherencia, ya que pensando en que su aplicación potencial es de carácter médico, éstos deben ser no tóxicos para el cuerpo humano, biocompatibles y además ser de naturaleza biodegradable.

En este sentido, en 2010, W.F. Ng *et.al* propusieron la preparación de un recubrimiento sintetizado mediante ácido esteárico, llevado a cabo en dos etapas: (i) tratamiento hidrotérmico para formar una capa gruesa de hidróxido que favoreciera el posterior anclaje del recubrimiento, (ii) inmersión en ácido esteárico de las muestras pre-tratadas. El comportamiento de las muestras recubiertas frente a la corrosión reveló un aumento en la resistencia de hasta cuatro órdenes de magnitud en el período inicial, con una caída gradual a largo plazo, dónde la degradación del recubrimiento se produjo debido a la formación de hidróxido de magnesio y a la formación de grietas [8].

Ese mismo año L.A Hernández Alvarado *et.al* plantearon proteger muestras de magnesio y de la aleación AZ31 mediante inmersión en soluciones de ácido fítico o fosfato de zinc, observándose que las muestras de magnesio, recubiertas y sin recubrir, tenían adheridos mayor cantidad de productos de corrosión que las de la aleación AZ31. Además, se observó que en ambos casos, para el magnesio y la aleación AZ31, la presencia de los recubrimientos desplaza el potencial de corrosión hacia valores mucho más nobles respecto a las muestras desnudas, excepto para el magnesio fosfatado; y que los recubrimientos originan curvas de polarización anódica claramente desplazadas hacia densidades de corriente de corrosión menores hasta en tres

órdenes de magnitud, comparadas con la aleación AZ31 sin recubrir, sin embargo, no ocurre lo mismo para el magnesio fosfatado [9].

Otro tipo de recubrimientos que están siendo estudiados, y se postulan como buenos candidatos, son los recubrimientos por conversión química de fluoruro de magnesio (MgF_2). Estos recubrimientos han sido desarrollados en diferentes tipos de piezas, con formas tanto simples como complejas, demostrando como resultado un excelente acabado superficial y un proceso de biodegradación bastante prometedor, que resulta de la acción competitiva entre los iones fluoruro (F^-) y los iones presentes en el medio fisiológico, por los sitios de adsorción del recubrimiento; así que, en cuanto avanza el proceso de corrosión, la película de MgF_2 se va disolviendo progresivamente hasta desaparecer por completo, momento en el cual se comienza a observar la respuesta de la aleación base [10,11].

Para la síntesis de estos recubrimientos, el precursor más comúnmente utilizado es el ácido fluorhídrico que, en la mayoría de los casos, es trabajado en altas concentraciones que van desde el 38 al 48% v/v, condiciones bajo las cuales se han obtenido aumentos significativos de la resistencia a la corrosión, de más de un orden de magnitud, y un ataque mucho más uniforme y suave con respecto a la aleación de magnesio sin tratamiento [12].

No obstante, dichas concentraciones generan un nivel de riesgo elevado, pues es sabido que el HF además de ser muy corrosivo (ataca el vidrio, metales y algunos plásticos), es altamente tóxico al ser inhalado o ingerido, causando daño a los tejidos, particularmente a las mucosas de los ojos, la boca y al tracto respiratorio; tanto así, que en caso de exposición severa puede causar incluso la muerte. Es por ello que actualmente existe un gran interés en hallar vías alternativas que permitan sustituir dicho ácido, o en su defecto limitar su uso a cantidades reducidas [13].

A partir de esto, se han planteado diferentes alternativas, como la propuesta por Li Jian-Zhong *et.al* en el 2009, donde se realizó un estudio para analizar el mecanismo de pasivación de aleaciones de magnesio en soluciones con mezcla de HF y H_2SO_4 ,

mostrando que en una relación en volumen menor a 1,2 la aleación entra en un "estado de pasivación", sin embargo, puede ocasionarse una ruptura de esta película pasiva y una disminución rápida de masa cuando la relación está por encima de 1,4. Esto es debido a que la reacción que ocurre entre el HF y los iones de sulfato generados por el H_2SO_4 aumenta la concentración de iones H^+ [14].

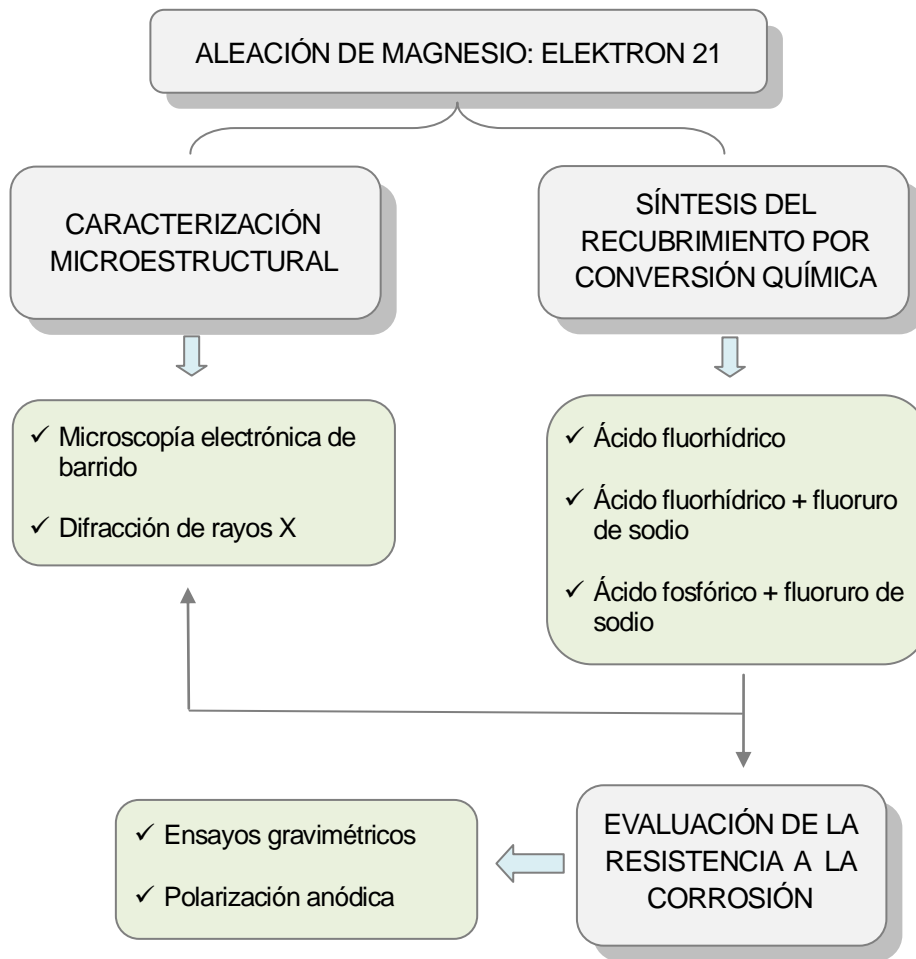
Finalmente, cabe mencionar que, se ha estudiado otra alternativa que propone la obtención de recubrimientos mediante inmersión en solución fluorurada de KF con concentraciones 0,1 y 1 M respectivamente, donde se observó que las muestras recubiertas con concentraciones de 0,1 M de KF mostraron la presencia de cristales de KMgF_3 , mientras que las muestra tratadas con solución 1 M de KF exhibieron la formación de una capa de MgF_2 . Además, las pruebas electroquímicas revelaron que de estos dos recubrimientos presentaron mayor resistencia a la corrosión los formados por KMgF_3 [15].

Así pues, aunque se han hecho algunos avances en este área, aún hay muchas incógnitas por resolver, lo que muestra la necesidad de continuar profundizando en este tema específico de estudio. Es por esto, que el presente proyecto plantea como objetivo proponer una vía de síntesis que sustituya al HF, bien sea total o parcialmente, y que permita obtener recubrimientos de MgF_2 de calidad similar o superior a la ofrecida mediante el uso de este ácido. Para ello es importante tener en cuenta el mecanismo de formación de las películas de MgF_2 mediante HF, en el cual el Magnesio, en medio ácido fuerte sufre una disolución generalizada que libera iones Mg^{2+} y en presencia de iones F^- es capaz espontáneamente de formar una película de carácter protector de MgF_2 . En este sentido, surgen dos líneas importantes de investigación, que se convierten en las principales variables del presente estudio: (i) la búsqueda de fuentes de ácido, y (ii) la búsqueda de fuentes de ion fluoruro (F^-), alternativas.

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático del procedimiento experimental llevado a cabo para el desarrollo del proyecto.

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental



2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

El material utilizado para la investigación fue una aleación de magnesio denominada comercialmente Elektron 21 [16]. La composición nominal de esta aleación se presenta en la Tabla 1.

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

Aleación	Nd	Gd	Zn	Zr	Mg
Elektron 21	2,6 - 3,1	1,0 – 1,7	0,2 - 0,5	Saturado	Bal.

La caracterización microestructural de la aleación base se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con el uso del microscopio electrónico de barrido Quanta FEG 650, equipado con detectores de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y dispersión de energía de rayos X (EDX), y mediante difracción de rayos X (DRX) de incidencia rasante, realizada con ángulo de incidencia de 2° mediante el difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con radiación de CuK α 1 y filtro de níquel.

2.2 SÍNTESIS DEL RECUBRIMIENTO POR CONVERSIÓN QUÍMICA

Previo a la síntesis del recubrimiento, las muestras fueron preparadas superficialmente con papel de SiC hasta granulometría N° 600, limpiadas en baño ultrasónico con etanol al 96% v/v durante dos minutos y finalmente secadas con aire caliente.

La síntesis del recubrimiento por conversión química se llevó a cabo mediante la inmersión de las muestras en diferentes soluciones acuosas conteniendo fluoruros. Se estableció como variables de estudio el tipo y concentración tanto de ácido precursor como de fuente de ion fluoruro empleados, siendo diferente en cada ruta de síntesis como se muestra en la Tabla 2. Como recubrimientos base de referencia se seleccionaron las condiciones HF al 4 y 10% v/v ya empleadas en estudios previos y que están siendo investigados por su buena resistencia a la corrosión. La temperatura y el tiempo de inmersión se fijaron en 25°C (Temperatura ambiente) y 24 horas respectivamente [17]. Después de la inmersión, las muestras se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a 120°C durante 30 minutos.

Tabla 2. Concentraciones de reactivos utilizados en cada vía de síntesis propuesta.

Vía de síntesis	HF	HF + NaF	H ₃ PO ₄ + NaF
Ácido precursor	HF	HF	H ₃ PO ₄
Concentración	4,0% v/v	4,0% v/v	1,1% v/v
	10,0 % v/v		1,6% v/v
Fuente de fluoruro alternativa	-----	NaF	NaF
Concentración	-----	0,1 M	0,1 M
		0,3 M	0,3 M
		0,5 M	0,5 M

2.3 CARACTERIZACIÓN MICRO-ESTRUCTURAL DEL RECUBRIMIENTO

La caracterización microestructural de los recubrimientos se efectuó con los mismos equipos utilizados en la caracterización de la aleación base.

2.4 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 y ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica.

Los ensayos fueron realizados a temperatura de $\pm 37^{\circ}\text{C}$ (temperatura corporal) en una solución fisiológica simulada denominada solución Hank, de pH 7,79 y la siguiente composición: 8 g/l NaCl, 0,19 g/l CaCl₂, 0,4 g/l KCl, 0,35 g/l NaHCO₃, 1 g/l glucosa, 0,19 g/l MgCl₂·6H₂O, 0,06 g/l Na₂HPO₄·2H₂O, 0,06 g/l KH₂PO₄, 0,06 g/l MgSO₄·7H₂O [18].

2.4.1 Ensayos Gravimétricos: Se realizaron ensayos gravimétricos de corrosión de la aleación base sin recubrimiento y las aleaciones recubiertas, bajo las especificaciones de las normas ASTM G1-90 y G31-72 [19,20].

Las muestras, una vez determinadas la masa y el área de exposición, fueron sumergidas en solución Hank por un tiempo total de 30 días, durante los cuales

las muestras fueron extraídas a diferentes tiempos de inmersión, para ser posteriormente lavadas con agua destilada, secadas en estufa a 120°C durante 30 minutos y finalmente pesadas con objeto de evaluar la variación de masa a lo largo del proceso de corrosión.

Así mismo, con el fin de determinar la morfología de los productos de corrosión formados durante la inmersión y el inicio del ataque de las muestras, las probetas más representativas de un día de inmersión fueron analizadas mediante MEB con el mismo equipo utilizado para la caracterización microestructural de la aleación base.

2.4.2. Polarización Anódica: Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se realizaron con el potencióstato GAMRY 600. Se utilizaron tres electrodos: plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia, platino (Pt) como electrodo auxiliar y la muestra a evaluar como electrodo de trabajo. El área de exposición de las muestras fue de aproximadamente 1 cm².

Cada experimento tuvo un tiempo de estabilización del potencial de circuito abierto (OCP) de 30 minutos, luego del cual se procedió a realizar el ensayo de polarización anódica consistente en un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV con respecto al OCP, con densidad de corriente límite de 1 mA/cm².

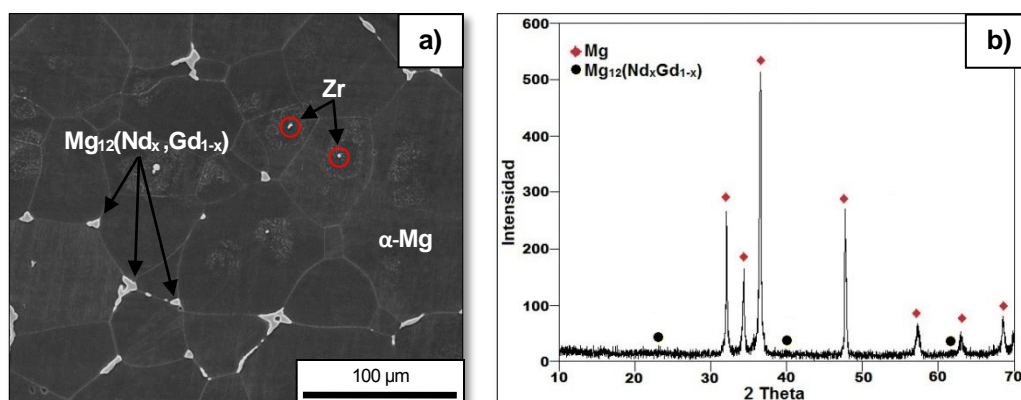
Con los datos obtenidos, se procedió a calcular los parámetros característicos de un proceso de corrosión localizada como son el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), el potencial de picadura (E_{pic}) y el rango de pasivación $|E_{pic}-E_{corr}|$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL MATERIAL BASE

La Figura 2a muestra la micrografía de la aleación de magnesio Elektron 21, en la que se observa la matriz de α -Mg, la existencia de partículas de Zr dentro de la matriz y la presencia de la fase intermetálica $Mg_{12}(Nd_x, Gd_{1-x})$ precipitada en los límites de grano. Esta fase es una modificación de la fase $Mg_{12}Nd$ mediante la sustitución parcial de Nd por Gd, debida a su radio atómico similar, manteniendo intacta la estructura cristalina [21]. Por otro lado, la Figura 2b muestra el difractograma de la aleación donde se observan máximos de difracción característicos de la fase α -Mg y, con menor intensidad, los correspondientes a la fase intermetálica $Mg_{12}(Nd_x, Gd_{1-x})$.

Figura 2. a) Micrografía electrónica de barrido SE de la aleación elektron 21 a 500X, b) Difractograma de rayos X de la aleación Elektron 21.

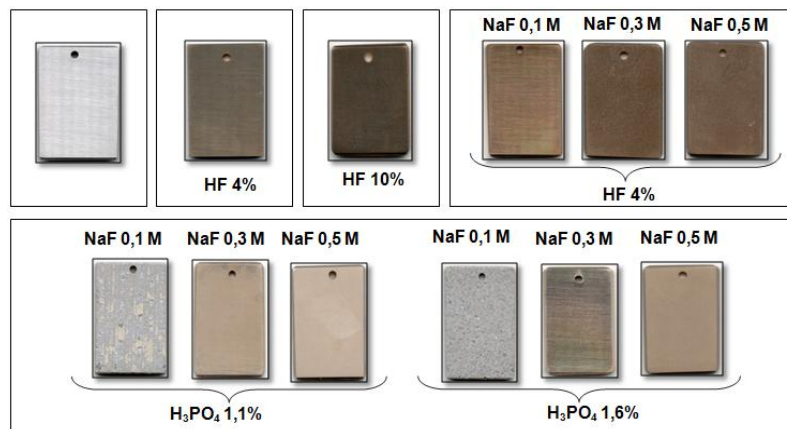


3.2 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

La Figura 3 muestra las macrográficas de la aleación base sin recubrir, las recubiertas con HF al 4 y 10% que sirven como referencia, y las recubiertas a diferentes concentraciones de NaF usando como ácidos precursores HF y H_3PO_4 . Se puede observar que las muestras preparadas en medio HF adquieren un color bronce de diferentes tonalidades, comparable con las muestras recubiertas con HF al 4 y 10%, y en contraste con el color gris metálico de la aleación base. Dicha tonalidad es

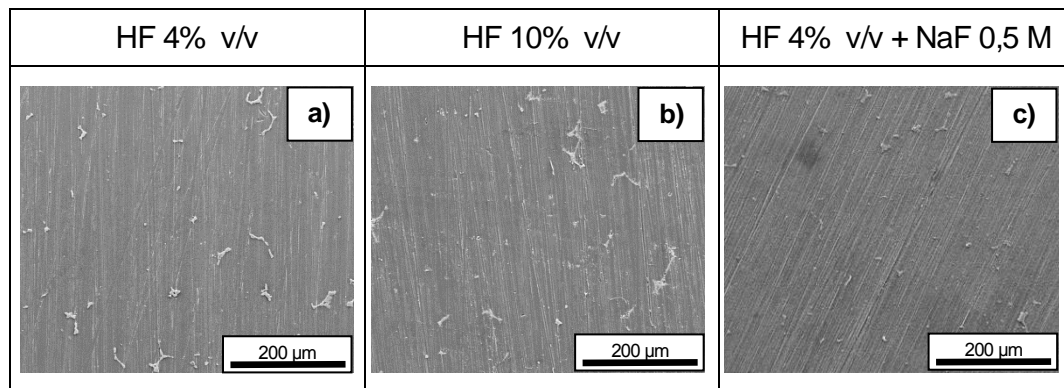
característica de la presencia de MgF_2 en la superficie de la aleación. Por otro lado, las muestras preparadas en medio H_3PO_4 y empleando NaF como fuente de ión fluoruro, presentan una mejor apariencia a medida que aumenta la concentración de ión fluoruro en el medio, pasando de tono gris mate a tonos bronceados similares a los obtenidos con HF.

Figura 3. Macrográficas de la aleación base sin recubrir, y la aleación recubierta bajo diferentes condiciones de síntesis (revisar notas de figuras)



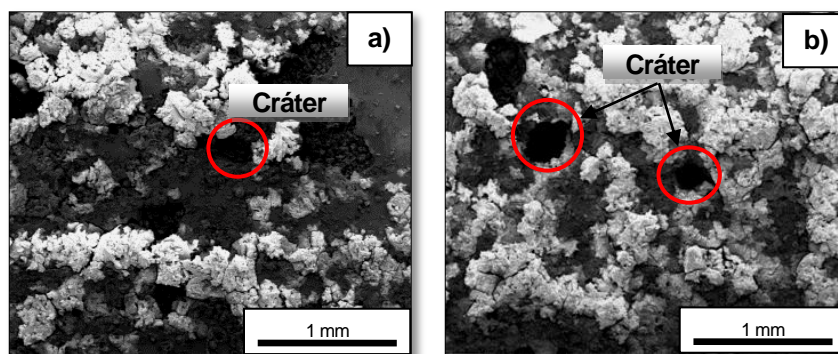
De forma complementaria, las micrográficas electrónicas de la Figura 4 muestran que los recubrimientos sintetizados usando HF y NaF como precursores son aparentemente homogéneos, al igual que aquellos sintetizados con HF al 4 y 10%.

Figura 4. Micrográficas electrónicas (SE) de muestras recubiertas por conversión química mediante **a)** HF al 10%, **b)** HF al 4%, y **c)** HF al 4% + NaF 0,5 M



Por otro lado, para el caso de los recubrimientos sintetizados usando como precursores H_3PO_4 y NaF, se observa que aquellos preparados con NaF 0,1 M exhiben acumulación de productos de corrosión sobre la superficie de las muestras y cráteres formados por el ataque violento del ácido fosfórico (Figura 5), lo que indica que una concentración tan baja de NaF no puede contrarrestar el efecto corrosivo del ácido precursor y, por tanto, no beneficia la formación de la película protectora.

Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido (SE) de muestras recubiertas empleando NaF 0,1 M y H_3PO_4 a diferentes concentraciones: **a)** 1,1 % v/v, **b)** 1,6 % v/v.



Mientras, para concentraciones superiores de NaF, las muestras no presentan signos de ataque por corrosión; por el contrario se observa la presencia de una película sobre su superficie, manifestándose que la cantidad de flúor es suficiente para crear dicha película. Además, se observa la formación de cristales, que se encuentra favorecida por el aumento tanto de la concentración de ácido como de ión fluoruro (Figura 6).

Un estudio realizado a mayores aumentos para las muestras sintetizadas con H_3PO_4 y NaF al 0,3 y 0,5 M (Figura 7) permite, por un lado, observar la disolución de la fase intermetálica, la cual es atacada posiblemente por el H_3PO_4 (Figura 7a) y, por otro lado, comprobar que, en general, los recubrimientos están constituidos por dos capas (i) una primera capa uniforme que crece directamente sobre el sustrato, y (ii) una segunda capa, formada por pequeños cristales que nuclean en forma esférica, y crecen sobre la primera capa hasta alcanzar una morfología cúbica. La homogeneidad y compacidad de esta segunda capa, aumentan directamente con el incremento en las concentraciones de ácido y de NaF.

Figura 6. Micrografías electrónicas (SE) de muestras recubiertas por conversión química mediante distintas concentraciones de H_3PO_4 y NaF.

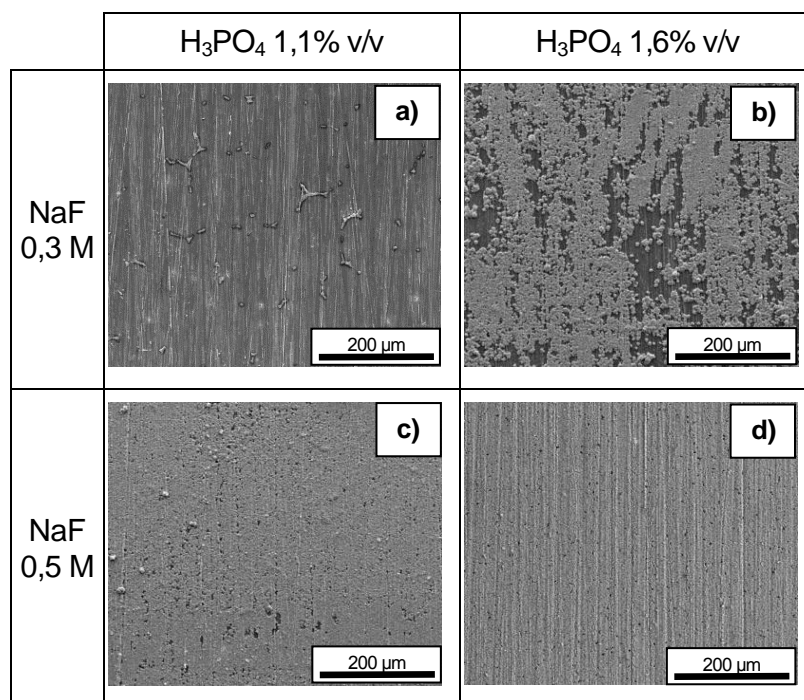
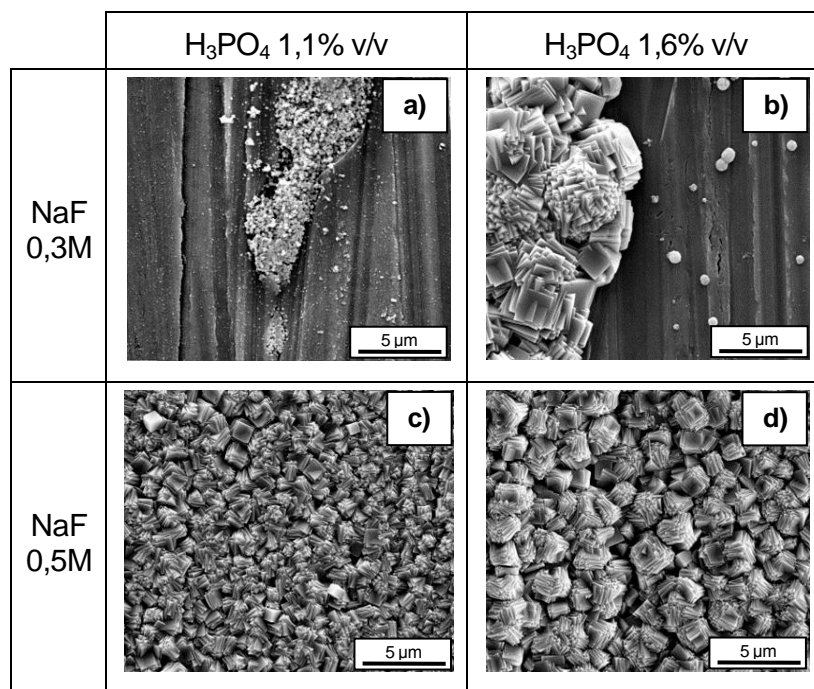
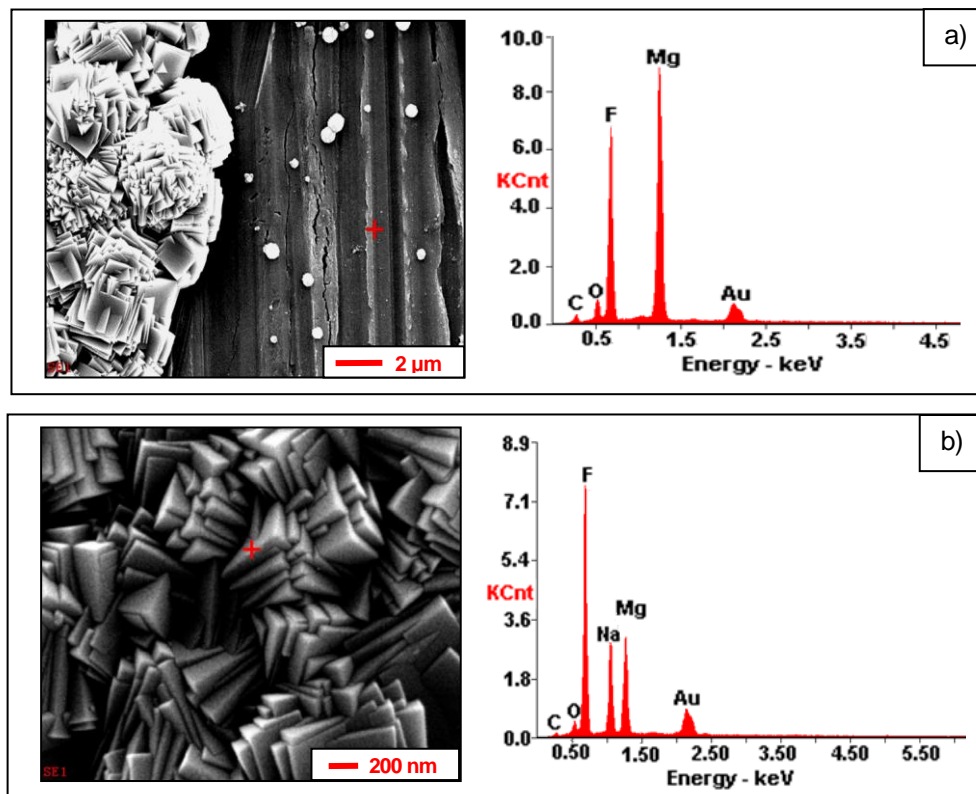


Figura 7. Micrografías electrónicas (SE) de muestras recubiertas por conversión química mediante distintas concentraciones de NaF y ácido.



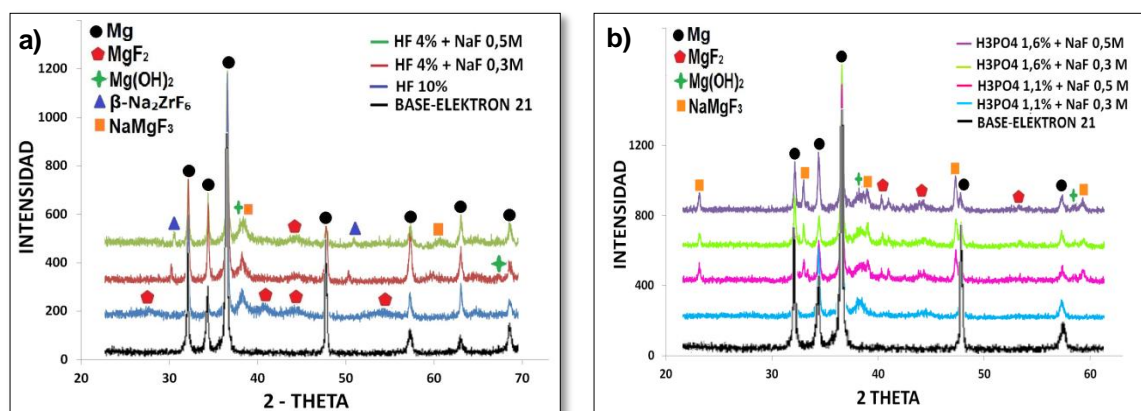
Para conocer los elementos que componen las películas formadas con H_3PO_4 y NaF , se realizó un análisis EDX de las dos zonas. Los resultados se muestran en la Figura 8, donde se puede apreciar que la primera capa formada sobre el sustrato es rica en Mg y F (Figura 8a), lo que sugiere la presencia de MgF_2 (Sellaíta), mientras que la composición de los cristales de la segunda capa, además de presentar Mg y F, son ricos en Na (Figura 8b); lo que pone de manifiesto la presencia de otro compuesto, posiblemente NaMgF_3 (Neighborita), un compuesto con estructura cristalina similar a la Perovskita [22]. Cabe resaltar además la presencia de O en ambos casos.

Figura 8. EDX del recubrimiento sintetizado con H_3PO_4 1,6% v/v y NaF 0,3 M a) Capa uniforme, b) Capa cristalina.



Para corroborar la naturaleza composicional de las capas formadas (MgF_2 y NaMgF_3), y descartar la presencia de cualquier otro compuesto, se realizaron análisis de DRX de incidencia rasante sobre el material base y las muestras recubiertas tanto con HF como con H_3PO_4 . Los resultados se presentan en la Figura 9.

Figura 9. Difractogramas de rayos X de la aleación sin tratar y recubierta mediante
a) HF, b) H₃PO₄



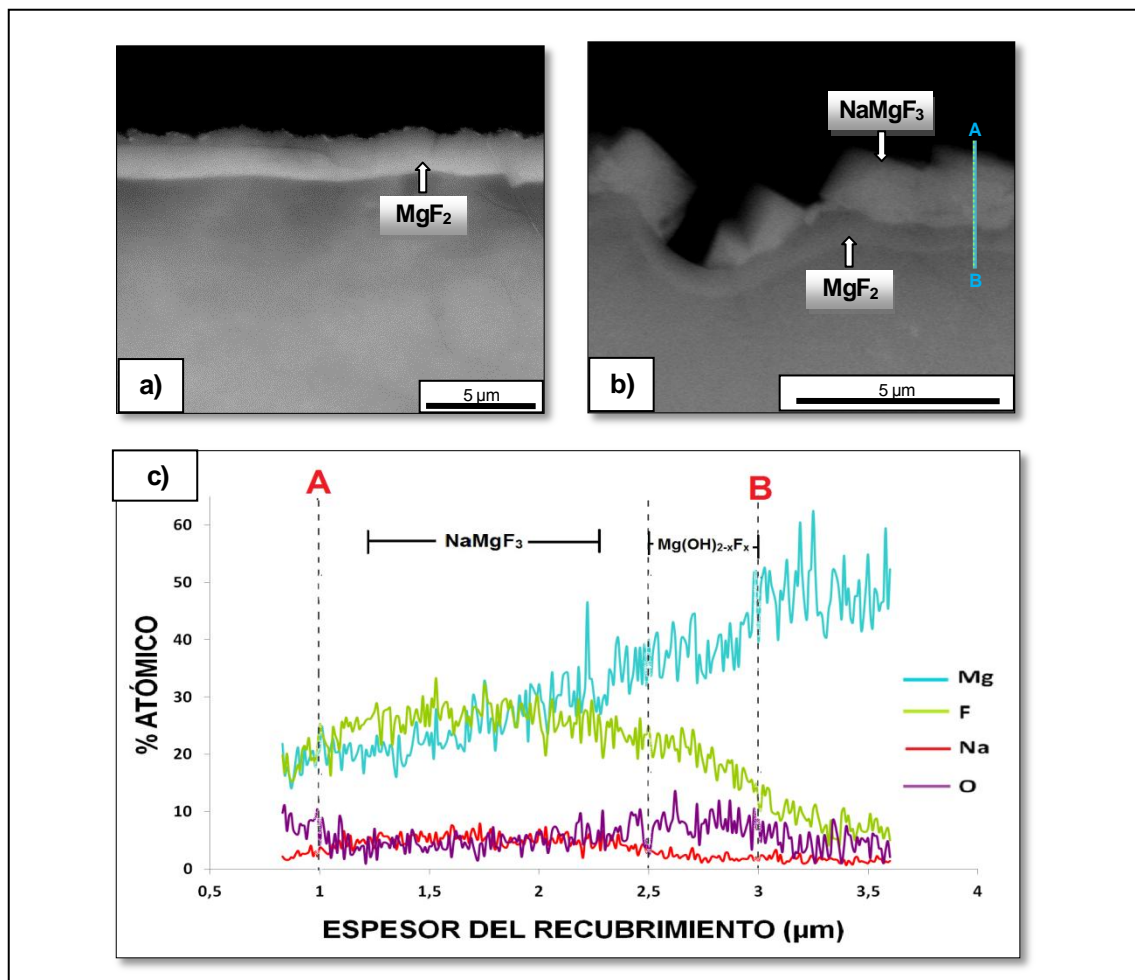
En las figuras 9a y 9b se presentan los difractogramas de las muestras ensayadas, donde se observa que la muestra tratada con HF al 4%, presenta no sólo los máximos de difracción representativos del Mg, sino también picos de menor intensidad a los 27, 40, 44 y 56°, propios del MgF₂. Los recubrimientos sintetizados a partir de HF con adición de NaF muestran en menor medida la presencia de MgF₂, y, adicionalmente, permiten ver la presencia de la segunda capa (NaMgF₃), presentando picos a 39 y 59°, junto con la aparición de un fluoruro complejo proveniente de la disolución del Zr, al entrar en contacto con el HF (picos a 30 y 51°).

En cuanto a los recubrimientos sintetizados mediante H₃PO₄, en la Figura 9b se observa, que el difractograma azul claro, perteneciente a las menores concentraciones de ácido y NaF, no muestra la presencia de la segunda capa, exhibiendo únicamente picos propios del MgF₂. Por el contrario, para las demás concentraciones, la presencia del NaMgF₃ se hace evidente mediante la aparición de picos a 23, 33, 39, 47 y 59°; también se puede apreciar que la intensidad de los picos del NaMgF₃ son más acentuados en las curvas pertenecientes a los recubrimientos sintetizados con la concentración mayor de NaF (0,5 M), lo que concuerda con los resultados obtenidos por MEB.

Cabe resaltar que en todos los recubrimientos el análisis de DRX reveló la existencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, lo que puede estar relacionado con la posible formación de un producto de reacción durante la formación del recubrimiento.

En este sentido, con el fin de determinar el espesor de las películas formadas y la procedencia del $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se realizó un análisis mediante MEB de la sección transversal de la muestra tratada con las mayores concentraciones de HF (10%) y de H_3PO_4 y NaF (1,6% y 0,5 M), y un perfil de composición a lo largo de las capas formadas en este último caso.

Figura 10. Micrografía electrónica de barrido (BSE) de las secciones transversales de la aleación tratada mediante **a)** HF 10,0 % v/v , **b)** H_3PO_4 1,6 % v/v y NaF 0,5 M – Vista detallada **c)** Perfil de composición del recubrimiento sintetizado con H_3PO_4 1,6% y NaF 0,5 M



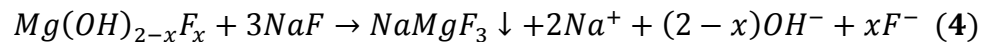
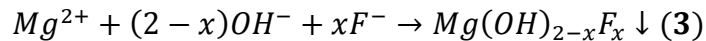
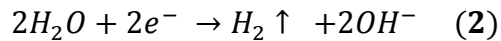
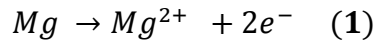
La Figura 10a muestra la micrografía de la sección transversal de una muestra recubierta con HF al 10%, la cual se tomó como factor de comparación. Para este caso, se observa un recubrimiento homogéneo de MgF_2 con un espesor aproximado de 2 μm mientras que, para los recubrimientos preparados con H_3PO_4 y en presencia NaF (Figura 10b), se observa la formación del recubrimiento doble capa, donde la capa interna (MgF_2) tiene un espesor aproximado de 500 nm y, la capa externa (NaMgF_3) un espesor entre 1,4- 2,0 μm aproximadamente.

Esta disminución de espesor de la capa de MgF_2 se debe posiblemente al hecho que parte de éste se convirtió en NaMgF_3 debido a la presencia de NaF; hipótesis que nace de las fuertes evidencias que comprueban que la formación de cristales de NaMgF_3 ocurre en dos pasos, el primero, la aparición de nanocristales de MgF_2 , y el segundo, la transformación en microcristales de NaMgF_3 [23].

En la Figura 10c se muestra el perfil de composición realizado a la doble capa, a lo largo de la línea marcada en la Figura 10b, desde A hasta B. Se observa que la capa externa (entre 1 y 2,5 μm) está constituida por F, Mg y Na (en pequeñas cantidades), lo que confirma que esta capa corresponde al NaMgF_3 . Por otro lado, en la capa interna (entre 2,5 y 3,0 μm), se observa, además de la presencia de F y Mg y la ausencia de Na, un incremento en la concentración de O, lo que sugiere la presencia de una película mixta de $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}\text{F}_x$.

Un estudio publicado a mediados del presente año, en el cual se empleó soluciones de KF para la síntesis de recubrimientos por vía electrolítica [24], confirmó la presencia de películas doble capa formadas por una capa interna amorfa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgF_2 y una capa externa formada por $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgF_2 amorfos y KMgF_3 cristalino, donde se plantea, que el MgF_2 es formado a partir del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ por efecto de los iones fluoruro, y así mismo, el KMgF_3 es formado por interacción del MgF_2 precipitado y el KF presente en la solución de ensayo.

Bajo este concepto, se postula que las capas propias del recubrimiento sintetizado en este estudio, se forman mediante el siguiente mecanismo:



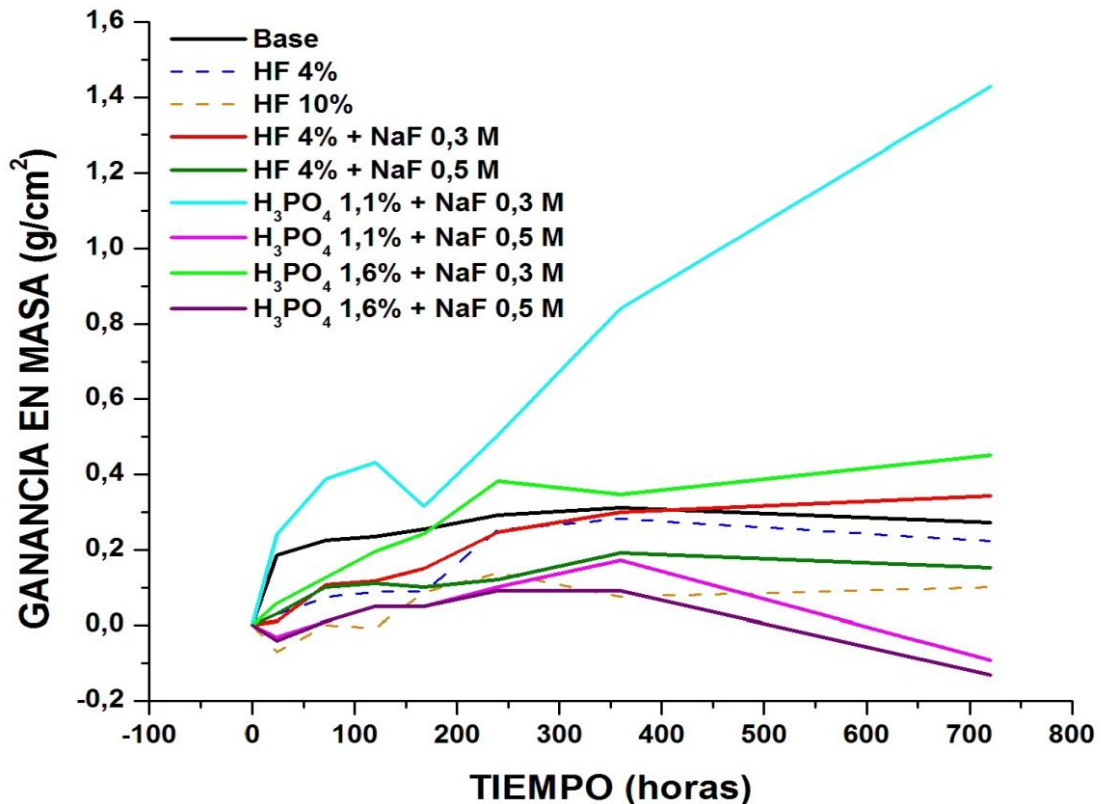
Siendo las ecuaciones 1 y 2 las reacciones anódica y catódica respectivamente, propias del proceso de corrosión sufrido al contacto con el ácido. Así, la ecuación 3 representa la formación del Hidroxifluoruro $Mg(OH)_{(2-x)}F_x$, el cual corresponde a una solución sólida con sustitución isomórfica de hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$) en sellaíta (MgF_2). Finalmente, esta capa se consume parcialmente debido a la presencia de NaF para originar la capa de $NaMgF_3$, tal como lo describen la ecuación 4.

3.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

3.3.1 Ensayos Gravimétricos: La Figura 11 muestra los resultados de los ensayos gravimétricos realizados donde se observa que, en general, todas las muestras presentan ganancia en masa, es decir, la formación de productos de corrosión. Las muestras tratadas con HF presentan un crecimiento inicial, y una estabilización alrededor de las 300 horas de inmersión, indicando que las películas formadas presentan carácter protector. Mientras, para las muestras tratadas con H_3PO_4 , a medida que se aumenta la concentración de NaF disminuye la ganancia en masa y, por tanto, la formación de productos de corrosión. En el caso particular de los recubrimientos preparados en soluciones con 0,5 M de NaF, se aprecia además como a partir de las 360 horas, existe una pérdida de masa que posiblemente esté asociada a la pérdida del recubrimiento sobre la superficie de la aleación. Efectos parecidos

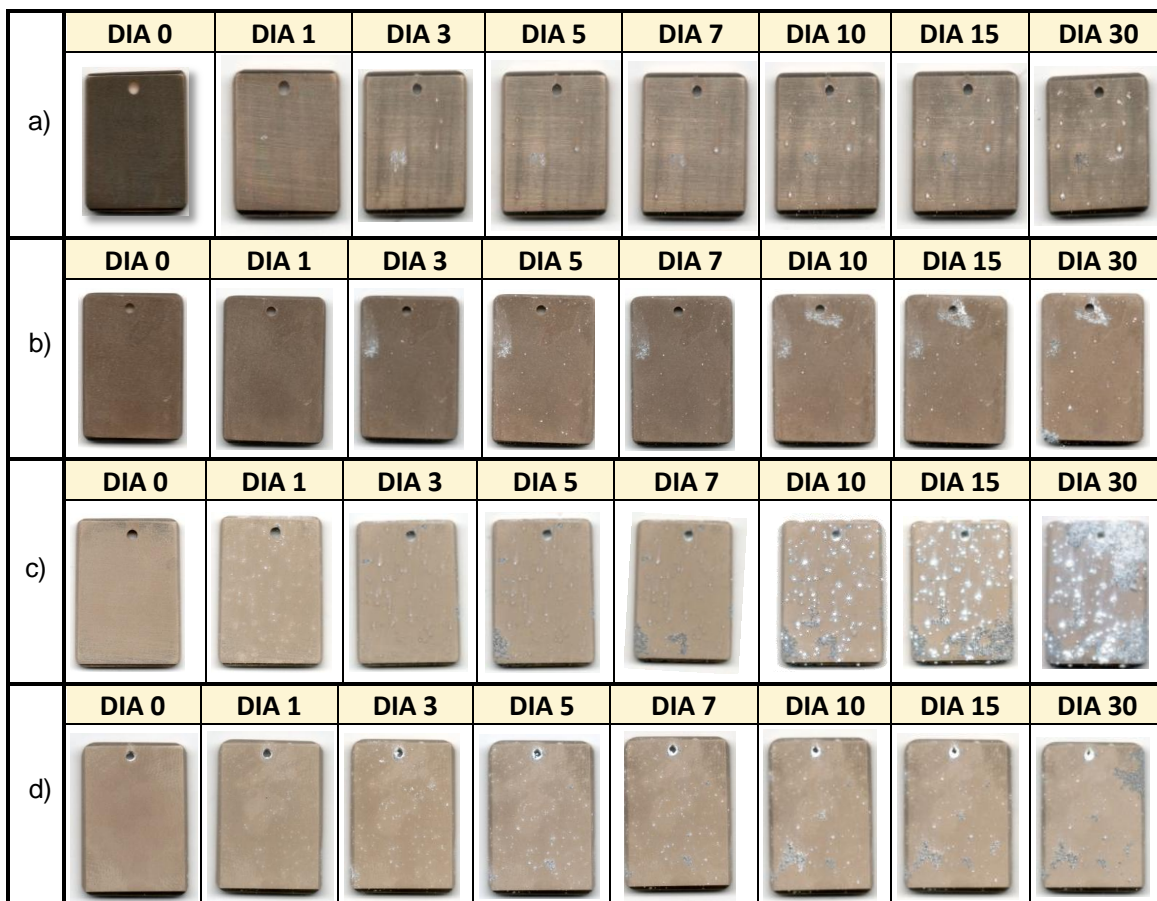
fueron observados para las muestras con 0,3 M NaF para menores tiempos de inmersión aunque globalmente existe una ganancia en masa en ambos casos.

Figura 11. Ganancia en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank de la aleación elektron 21 sin recubrimiento y recubierta con diferentes concentraciones de NaF y HF ó H_3PO_4 .



La Figura 12 presenta las macrografías de varias muestras ensayadas gravimétricamente a diferentes tiempos de inmersión, donde se observa físicamente el avance del ataque y la formación de productos de corrosión. En todos los casos, el ataque inicia desde los primeros días, donde se observa la presencia de pequeños puntos blancos correspondientes a núcleos de corrosión que con el paso del tiempo crecen generando un aumento de masa.

Figura 12. Macrografías a diferentes tiempos de inmersión de los recubrimientos sintetizados mediante **a) HF 10%, b) HF 4% + NaF 0,5 M, c) H₃PO₄ 1,1 % y NaF 0,3 M y d) H₃PO₄ 1,6 % + NaF 0,5 M**



En el caso de la muestra recubierta con HF 10% se observa a partir del tercer día corrosión localizada, al igual que en la muestra tratada con HF y la adición de NaF (figuras 12 a y b); por el contrario, en las muestras tratadas con H₃PO₄, aunque se aprecia corrosión localizada, ésta es menos significativa inicialmente. Sin embargo, se aprecia que el recubrimiento comienza a disolverse entre el quinto y séptimo día, y entre el décimo y décimoquinto día, para las muestras tratadas con NaF en concentraciones de 0,3 y 0,5 M, respectivamente (figuras 12 c y d). Este hecho origina la desprotección de la aleación base y la formación acelerada de productos de corrosión sobre la superficie (Figura 12c). Estos resultados ponen en manifiesto que los recubrimientos preparados en presencia de H₃PO₄ presentan mayor tendencia a la

biodegradación (por corrosión generalizada) que los preparados en medio HF, que es uno de los objetivos de la presente investigación.

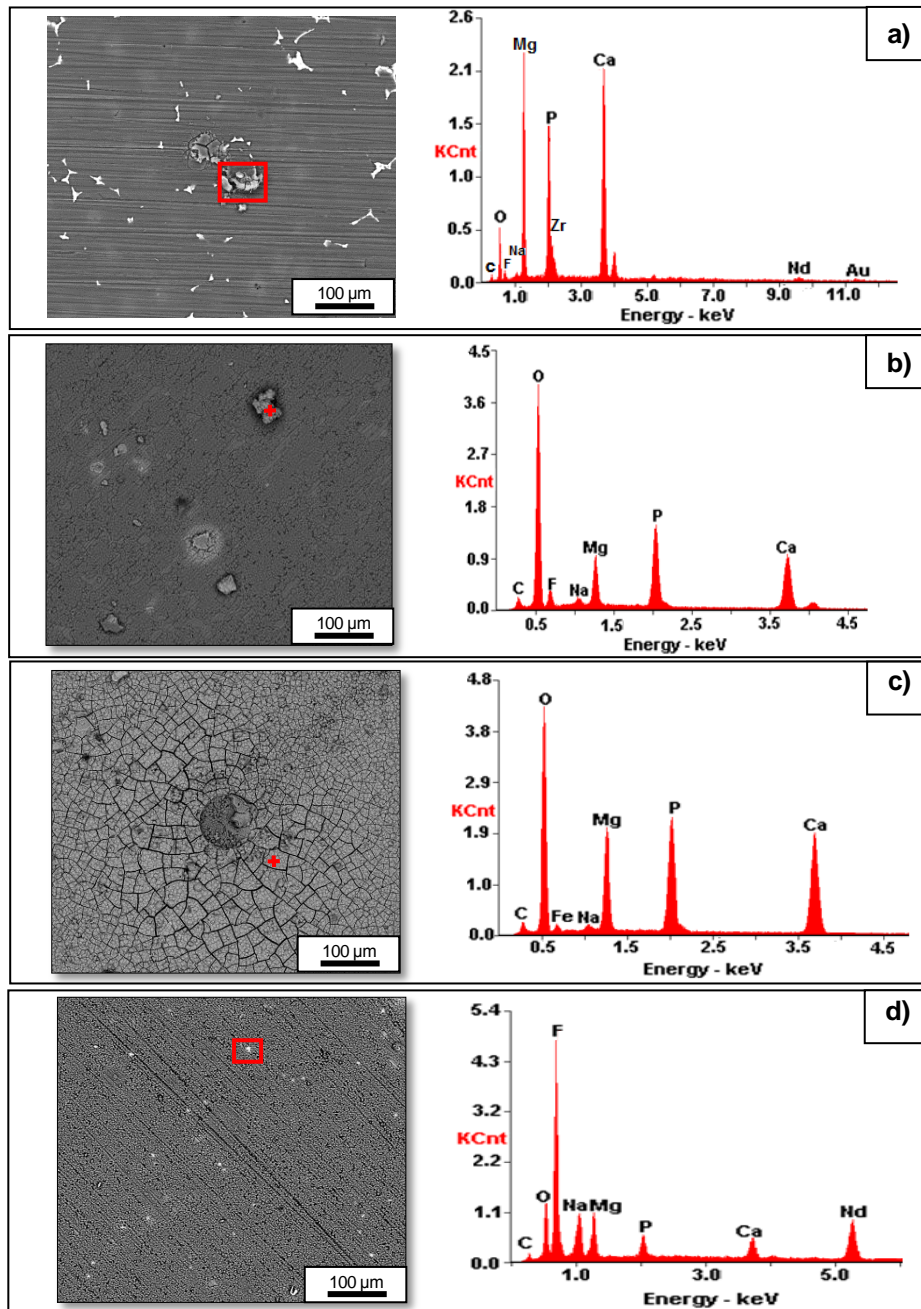
Ahora bien, con el fin de determinar el inicio de ataque de las muestras y la morfología de los productos de corrosión, se realizó un análisis mediante MEB y EDX de las muestras expuestas a un día de inmersión. En las micrografías se observa que la muestra tratada con HF al 10% (Figura 13a) presenta signos de corrosión localizada, al igual que la muestra tratada con HF y NaF (Figura 13b). En cuanto a las muestras tratadas con H₃PO₄ y NaF, se observa que la muestra tratada a las menores concentraciones presenta ataque localizado y agrietamiento severo (Figura 13c), mientras la muestra tratada a las mejores condiciones se encuentra prácticamente intacta (Figura 13d).

Por otra parte, según el análisis EDX la muestra tratada con HF al 10% revela que además de presentar Mg, existen altas cantidades de O, P, y Ca, siendo estos, elementos provenientes de la solución Hank, que al interactuar con la muestra forman probablemente fosfato de calcio, producto que podría favorecer la biocompatibilidad de la aleación; cabe resaltar la existencia de un cantidad considerable de Zr, lo que lleva a la teoría de que el ataque inicia en las zonas donde queda el Zr remanente de la disolución de sus precipitados, posiblemente debido a la formación de un par galvánico entre el Zr y el Mg [25]. En el caso de la muestra sintetizada con HF 4,0% v/v y NaF 0,5 M también se observa la presencia de O, P, Ca, Mg y F, siendo el O más abundante en este caso, lo que podría estar relacionado no sólo con la formación de fosfatos, sino también con la formación de hidróxidos.

En cuanto a las muestras tratadas con H₃PO₄ y NaF, se tiene que, las muestras tratadas con baja concentración de éstos, presentan cantidades de Ca, P, Mg y O mayores, lo que demuestra que la corrosión ha sido mayor, y las capas de hidróxido y/o fosfatos formadas son estables, presentando una relación $\frac{Ca}{P} \approx 1,29$, valor que según estudios realizados [26] corresponde a la formación de apatita ósea ($1,2 < \frac{Ca}{P} < 1,5$); en contraste, para las mejores condiciones de H₃PO₄ y NaF no se detectan signos de

ataque, manteniendo cantidades considerables de F, Na y Mg (elementos representativos del recubrimiento).

Figura 13. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) y EDX de las muestras después de 1 día de inmersión en solución Hank, muestras tratadas mediante **a)** HF 10% v/v, **b)** HF 4% v/v y NaF 0,5 M, **c)** H₃PO₄ 1,1 % v/v y NaF 0,3 M y **d)** H₃PO₄ 1,6 % v/v y NaF 0,5 M



3.3.2. Polarización Anódica: En la Figura 14 se muestran las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización anódica potenciodinámica de la aleación de estudio Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta a diferentes concentraciones de NaF y HF ó H₃PO₄. A través de las curvas de polarización se determinaron parámetros electroquímicos de interés, los cuales se encuentran contenidos en la Tabla 3.

Figura 14. Curvas de polarización anódica de la aleación Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta con diferentes concentraciones de NaF y a) HF, ó b) H₃PO₄.

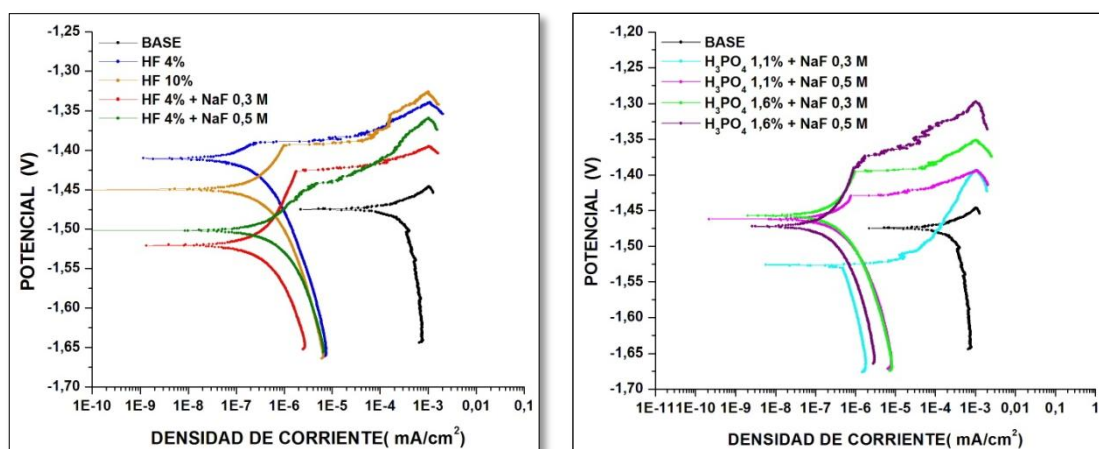


Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica presentadas en la Figura 13.

	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV)	E_{pic} (mV)	$ E_{pic}-E_{corr} $ (mV)
Base	1,36E-04	-1474	----	----
HF 4%	4,26E-08	-1411	-1391	21
HF 10%	8,99E-08	-1499	-1394	55
HF 4% + NaF 0,3M	1,92E-07	-1521	-1426	95
HF 4% + NaF 0,5M	2,60E-07	-1502	-1442	60
H ₃ PO ₄ 1,1 % + NaF 0,3M	4,74E-07	-1526	----	----
H ₃ PO ₄ 1,1 % + NaF 0,5M	1,67E-07	-1461	-1429	32
H ₃ PO ₄ 1,6 % + NaF 0,3M	1,36E-07	-1458	-1396	62
H ₃ PO ₄ 1,6 % + NaF 0,5M	9,40E-08	-1472	-1389	83

Se observa que, para el material base, el potencial de picadura es igual al potencial de corrosión (ausencia de una zona de pasivación), lo que indica que el material sufre, de

forma espontánea, corrosión por picadura en la solución Hank. Con relación a los recubrimientos realizados en medio HF, estos presentan características pasivas y, por tanto, carácter protector para tiempos iniciales de ensayo. Así mismo, se determina una disminución en la densidad de corriente de corrosión de alrededor de 4 órdenes de magnitud. Finalmente, para el caso de los recubrimientos realizados en H_3PO_4 , vuelve a apreciarse como a medida que aumenta la concentración de ácido o NaF mejoran sus características protectoras, presentando similares densidades de corriente de corrosión a las determinadas para los recubrimientos realizados en HF. Cabe resaltar además que para las mejores condiciones de HF/NaF y H_3PO_4 /NaF se obtienen mejores resultados en términos de protección que los recubrimientos obtenidos en medio HF 10% (presentando una diferencia de hasta 40 mV), manteniendo similares velocidades de corrosión.

Este hecho pone de manifiesto que es posible obtener recubrimientos biodegradables y con buenas características protectoras frente a la corrosión localizada, disminuyendo la concentración de ácido fluorhídrico o incluso reemplazándolo, mediante la adición de otra fuente alternativa de ión fluoruro. De esta forma, se evitan los riesgos inherentes a su manipulación, objetivo principal de la presente investigación. Se concluye, además, que los recubrimientos sintetizados mediante H_3PO_4 1,6 % y NaF 0,5 M, son excelentes candidatos en términos electroquímicos para la sustitución del HF.

4. CONCLUSIONES

- Es posible obtener recubrimientos con buenas características protectoras y mejor comportamiento frente a la biodegradabilidad en comparación con los recubrimientos sintetizados mediante HF, reduciendo o incluso evitando el empleo de este ácido, adicionando fuentes alternativas de ión fluoruro, como el NaF.
- En términos electroquímicos, la muestra sintetizada mediante H_3PO_4 1,6 % y NaF 0,5 M, confiere a la muestra una resistencia a la corrosión mayor a la aportada por recubrimientos sintetizados mediante HF al 4% y comparable con la aportada por los sintetizados mediante la concentración mayor de HF (10%), postulándola como una buena opción en aras de sustituir este peligroso ácido.
- El uso de NaF como fuente alternativa de fluoruro permite obtener recubrimientos doble capa, compuestos por una capa uniforme de MgF_2 que crece directamente sobre el sustrato, y sobre ésta, una capa de NaMgF_3 de morfología cúbica que crece a partir de la anterior y se hace más homogénea, continua y compacta al incrementar la concentración de NaF.

5. RECOMENDACIONES

Teniendo en cuenta que la sustitución del HF en la síntesis de recubrimientos por conversión química para la creación de materiales con uso potencial como implantes ortopédicos biodegradables es una problemática poco estudiada y de gran interés, las siguientes recomendaciones se realizan con el fin de mostrar un camino a seguir en investigaciones futuras.

- Sintetizar recubrimientos con concentraciones de NaF mayores a 0,5 M, con el fin de disminuir al máximo la presencia de $Mg(OH)_2$ en la capa interna del recubrimiento.
- Realizar pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica, con el fin de determinar el mecanismo de protección-degradación del recubrimiento en fluidos fisiológicos.
- Caracterizar los productos de corrosión obtenidos mediante DRX, con el fin de determinar el carácter bioactivo de los mismos.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Witte, N. Hort *et al.* Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. En: Current opinion in solid state and material science, 2008, vol 12, p. 63-72
- [2] M. Razavi *et al.* Bio-corrosion behavior of magnesium-fluorapatite nanocomposite for biomedical applications. En: Materials Letters, 2010, vol 64, p. 2487-2490.
- [3] N. Hort, Y. Huang, *et al.* Magnesium alloys as implant materials – Principles of property design for Mg–RE alloys. En: Acta Biomaterialia, 2010, vol 6, p. 1714-1725
- [4] Y. Xin, *et al.*, In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. En: Acta biomaterialia, 2011, vol 7, p. 1452-1459.
- [5] M. Speich, *et al.* Reference values for ionized, complexed, and protein-bound plasma magnesium in men and women. En: Clin Chem, 1981. vol 27. p. 246-248.
- [6] M. D Pereda, C Alonso, L Burgos-Asperilla. Corrosion inhibition of poder metallurgy Mg by fluoride treatments. En Acta biomaterialia 2010, vol 6 p.1772-1782.
- [7] J. Kubásek, D. Vojtěch. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg–RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. En: Science press 2013, vol 23. P 1215-1225.
- [8] W.F. Ng, M.H. Wong, F.T. Cheng. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution. En: Surface & Coatings Technology 2010, vol 204, p.1823–1830.

- [9] L.A. Hernández Alvarado¹, L.S. Hernández, *et al.* Recubrimientos de conversión en materiales base Magnesio como posibles implantes degradables. En: XXV Congreso de la sociedad mexicana de electroquímica, México 2010.
- [10] 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 2007, vol 202, p590–598.
- [11] W Mertz. The essential trace elements. En: Science, 1981, vol. 213, p 1332-1338.
- [12] M. Carboneras, M.C. García-Alonso, M.L. Escudero. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture médium. En: Corrosion Science, 2011, vol 53, p1433–1439
- [13] Material Safety Data Sheet (MSDS) Hydrofluoric Acid 48%. Diponible en la web: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924296>
- [14] 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 China, 2009, vol19, p 50-54.
- [15] M.D Pereda, C Alonso, L Burgos-Asperilla *et al.* Corrosion inhibition of poder metallurgy Mg by fluoride treatments. En: Acta Biomaterialia, 2010, vol 6, p. 1772-1782.
- [16] Data Sheet Magnesium Elektron, Elektron 21. Diponible en la web: <http://www.magnesiumelektron.com/data/downloads/ds455.pdf>
- [17] K. J. Jaimes Corzo, P.Y. Casanova Gómez. Síntesis y evaluación de recubrimientos de MgF₂ por conversión química sobre aleaciones de magnesio

para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables de uso temporal. En: Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2012.

- [18] 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.
- [19] 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
- [20] 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
- [21] A. Kielbus. Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. En: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2007, vol 20, p 127-130
- [22] VITTORIA Pishedda, GIOVANNI Ferraris, GUNNAR Raade. Single-crystal X-ray diffraction study on neighborite (NaMgF₃). En: Journal of mineralogy and geochemistry, 2005, vol.182, p. 23–29
- [23] IGOR Sevonkaev, DAN V. Goia, EGON Matijevi. Formation and structure of cubic particles of sodium magnesium fluoride (neighborite). En: Journal of Colloid and Interface Science, 2008, vol 317, p.130–136.

- [24] LIPING Wu, JUNHUA Dong, WEI Ke. Potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0,1 M KF solution. En: Electrochimica acta, 2013, vol 105, p.554-559.
- [25] 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
- [26] D.A. Cortés, A. Medina, J.C. Escobedo, *et al.* Uso de sistemas bioactivos en la formación de apatita en la superficie de aleaciones base cobalto. En: Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, vol 43, p. 863-868.

BIBLIOGRAFÍA

Carboneras M., García-Alonso M.C., Escudero M.L. (2011). Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture médium. En: Corrosion Science. 53, 1433–1439

Chiu K., Wong M., Cheng F.T. (2007). Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. En: Surface & Coatings Technology. 202, 590–598.

Chun-Yana Z., Rong-Changa Z., *et al* (2010). 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. 204, 3636–3640.

Hernández L.A., Hernández L.S., *et al* (2010). Recubrimientos de conversión en materiales base Magnesio como posibles implantes degradables. En: XXV Congreso de la sociedad mexicana de electroquímica.

Hort N., Huang Y., *et al*. (2010). Magnesium alloys as implant materials, principles of property design for Mg–RE alloys. En: Acta Biomaterialia. 6, 1714-1725.

Jaimes K., Casanova P. (2012). 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. En: Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

Jian-zhong LI., Jiu-gui H., Yan-wen T. (2009). Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution. En: Transactions of Nonferrous Metals Society China. 19, 50-54.

- Kielbus A. (2007). Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. En: Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. 20, 127-130
- Kubásek J., Vojtěch D (2013). Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. En: Science press, 23, 1215-1225.
- Mertz W (1981). The essential trace elements. En: Science. 213, 1332-1338.
- Pereda M., Alonso C., Burgos-Asperilla L. (2010). Corrosion inhibition of poder metallurgy Mg by fluoride treatments. En Acta biomaterialia. 6, 1772-1782.
- Razavi M. *et al.* (2010). Bio-corrosion behavior of magnesium-fluorapatite nanocomposite for biomedical applications. En: Materials Letters. 64, 2487-2490.
- Speich M., *et al.* (1981). Reference values for ionized, complexed, and protein-bound plasma magnesium in men and women. En: Clin Chem. 27, 246-248.
- Witte F., Hort N. *et al.* (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. En: Current opinion in solid state and material science. 12, 63-72.
- Xin Y., *et al.* (2011). In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review. En: Acta biomaterialia. 7, 1452-1459.