

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL PRETRATAMIENTO ALCALINO EN EL
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE PELÍCULAS DE MgF_2 SOBRE LA
ALEACIÓN WE54 CON POTENCIAL APLICACIÓN EN EL DISEÑO DE
IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES**

CHRISTIAN CAMILO ANGULO BELEÑO

LINA ROCÍO RAMOS PACHÓN

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

2017

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL PRETRATAMIENTO ALCALINO EN EL
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE PELÍCULAS DE MgF_2 SOBRE LA
ALEACIÓN WE54 CON POTENCIAL APLICACIÓN EN EL DISEÑO DE
IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES**

**CHRISTIAN CAMILO ANGULO BELEÑO
LINA ROCÍO RAMOS PACHÓN**

**Trabajo de grado para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Director

**FERNANDO VIEJO ABRANTE
Dr. Ciencia y Tecnología de Materiales**

Co-directora

**ANA EMILSE COY ECHEVERRÍA
Dra. Ciencia y Tecnología de Materiales**

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

2017

DEDICATORIA

En este espacio agradeceré a todas las personas que han sido parte para bien o para mal de esta larga travesía, ya que todas han dejado una inmensa enseñanza en mi vida.

Quiero dedicar este logro especialmente a mis padres, las personas que más amo, siempre participes en mi vida, brindándome su apoyo y amor incondicional.

A mi madre Juana Beleño Guerra porque ni por un segundo ha dejado de creer en mí, por sus enseñanzas y sobre todo por la confianza, el afecto y la paciencia brindada durante estos 23 años que llevo de vida.

A mi padre Juan Angulo Ricardo, que recuerdo con nostalgia porque sé que serías la persona más feliz de verme culminar esta etapa, gracias por siempre estar orgulloso de mi y enseñarme que solo se necesita una familia amorosa y unida para ser feliz y que sin importar que tan difícil sea la situación siempre es mejor enfrentarla con una sonrisa en el rostro.

A mis hermanos Kelly, Alex y Andrea que junto a mis padres han sido motor y fuente de motivación infinita para seguir intentando convertir mis sueños en realidad.

A mi tío Orlando y su hermosa familia por brindarme su cariño y ayuda en el momento en que más lo necesitaba, mis mejores y más sinceros deseos para ustedes.

A las personas con las cuales tuve el privilegio de desarrollar un lindo lazo de amistad: Angela, Dante, Luisa, Omar y Johan.

Por último, pero no menos importante a Lulú porque es una personita muy importante que llegó sin estarla esperando y que entró sin pedir permiso a mi vida, conocerte fue el suceso más maravilloso y será el recuerdo que más atesorare de mi etapa de estudiante, gracias por acompañarme en todos los momentos y por aguantarme, mucho amor y agradecimiento para ti.

Christian Camilo Angulo Beleño

DEDICATORIA

A mi madre Vilma Rocío por ser la mejor del mundo. Tu amor, tu dedicación, tu generosidad y tu fuerza incansable son las cualidades que más admiro de ti, gracias por ser mi ejemplo a seguir, por ser incondicional y por sentir todas mis alegrías y mis tristezas como tuyas. No tengo palabras para decirte lo mucho que te amo y la felicidad que siento por tenerte siempre a mi lado.

A mi padre Néstor Daniel por quererme y apoyarme. Tus consejos, tu comprensión y tu compañía los últimos años me han hecho muy feliz, gracias por enseñarme que a pesar de la adversidad y las situaciones difíciles hay que seguir luchando con la frente en alto y con buena actitud frente a la vida.

A mi hermano por estar presente en la distancia, por quererme y por ayudarme cada vez que lo he necesitado, gracias por ese amor fraternal entre nosotros.

A mis tías Rosita y Julita por estar a mi lado, por quererme como a una hija, por ser incondicionales, por brindarme todo su amor y por todo lo que han hecho por mí.

A mi angu por ser el amor, por darme la felicidad que le faltaba a mi vida, y por todo lo bonito que vivimos juntos durante estos 3 años. Encontrarte es lo más bonito que me ha pasado porque eres un hombre de los que ya no hay, te admiro y te amo por completo. Gracias por todo.

A las personas que compartieron conmigo muchos momentos, cumpleaños, risas, preocupaciones y que siempre estuvieron ahí para llenarme de su buena vibra y brindarme su amistad incondicional: Dante, Angela, Omar, Isa y Johan.

Lina Rocío Ramos Pachón

AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos:

Al Dr. Fernando Viejo Abrante y la Dra. Ana Emilse Coy Echeverría por brindarnos la oportunidad de trabajar a su lado, compartirnos sus conocimientos, apoyarnos en cada paso de la realización de este proyecto y sobre todo por su dedicación y compromiso como profesores de nuestra alma máter.

Al grupo de investigación GIMAT por su ayuda permanente y su compañerismo.

Al ingeniero Guillermo Acero por su disponibilidad, colaboración y paciencia con todos los estudiantes de los laboratorios de Ingeniería Química.

Al laboratorio de Electroquímica del Centro de Materiales y Nanociencias (CMN) por su cooperación con los equipos e instalaciones.

A todas aquellas personas que de una u otra manera nos apoyaron a lo largo de nuestra carrera universitaria y a quienes colaboraron con la realización del presente proyecto.

Finalmente, a la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander por la formación integral, los conocimientos brindados y los buenos momentos vividos durante estos 5 años.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. METODOLOGÍA.....	22
1.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN BASE ...	23
1.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE Mg(OH) ₂	23
1.2.1 Síntesis de la película de Mg(OH) ₂	23
1.2.2 Caracterización de la película de Mg(OH) ₂	24
1.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	24
1.3.1 Síntesis de recubrimientos de MgF ₂ por conversión química	24
1.3.2 Caracterización del recubrimiento de conversión	24
1.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN	24
1.4.1 Polarización anódica potenciodinámica	25
1.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)	25
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN WE54-AE	26
2.2 FORMACIÓN DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO SOBRE LA ALEACIÓN WE54	26
2.3 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CONVERSIÓN	29
2.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN	31
2.4.1 Polarización Anódica Potenciodinámica	31
2.4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)	33
2.5 MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS.....	41

3. CONCLUSIONES.....	43
4. RECOMENDACIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	51

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama esquemático de la metrología utilizada.....	22
Figura 2. Caracterización microestructural de la aleación WE54: Micrografía electrónica de barrido.	26
Figura 3. Micrografías electrónicas de la aleación WE54 después de inmersión en solución 1M de NaOH a 25 °C durante: a) 5 minutos, b) 1 hora, c) 8 horas y d) Análisis EDX de los precipitados globulares.	27
Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido de la aleación WE54 después de 8h de inmersión en solución 1M de NaOH a temperaturas de: a) 25 °C y b) 80 °C. ..	28
Figura 5. Porcentaje atómico de oxígeno en la superficie de la aleación WE54 a diferentes temperaturas y tiempos de pretratamiento en solución de NaOH.	28
Figura 6. Micrografías electrónicas superficiales de las muestras recubiertas por conversión química en HF 4% v/v: a) y b) pretratadas durante 1h y 8h a 25°C, c) y d) pretratadas durante 1h y 8h a 80°C, e) sin pretratar (solo HF) y f) Análisis EDX muestra pretratada durante 1h a 25°C.	30
Figura 7. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación WE54 y las muestras recubiertas con HF 4% v/v y pretratadas con NaOH durante: a) 1h y b) 8h.....	31
Figura 8. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación WE54 y las muestras recubiertas con HF 4% v/v y pretratadas con NaOH a temperaturas de: a) 25 y 50°C y b) 80°C.	32
Figura 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización: a) i_{corr} vs. temperatura y tiempo de pretratamiento y b) Rango de pasivación (E_{pic} - E_{corr}).	33
Figura 10. Diagramas de EIE a diferentes tiempos de ensayo en solución PBS: a) y b) Nyquist, Bode modulo y Bode fase de la aleación WE54, c) y d) Nyquist, Bode modulo y Bode fase de una muestra pretratada durante 1h a 25°C y recubierta con HF 4% v/v.	34

Figura 11. Espectros EIE de la aleación base y las muestras recubiertas con HF, a distintas condiciones de tiempo y temperatura de pretratamiento en NaOH: a) y b) Nyquist a 1h y 8h de ensayo EIE c) y d) Bode modulo a 1h y 8h de ensayo EIE respectivamente.....	36
Figura 12. Circuitos eléctricos empleados para el ajuste de los datos experimentales: a) 1h de ensayo EIE y b) 3, 5, y 8h de ensayo EIE.	38
Figura 13. Evolución de la resistencia a la polarización a distintos tiempos de inmersión.	38
Figura 14. Micrografías electrónicas superficiales de los recubrimientos de conversión de fluoruro en función de la temperatura y tiempo pretratamiento: a) sin pretratamiento (solo HF), b) 25°C y 1h, c) 25°C y 8h, d) 50°C y 1h, e) 80°C 2h y f) Análisis EDX de los núcleos de corrosión evaluados mediante EIE después de 8h de inmersión en PBS.	40
Figura 15. Ilustración de los mecanismos de reacción entre la solución de HF y las muestras sin pretratar y pretratadas a 25 y 50°C.....	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición nominal de la aleación WE54.....	14

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL EFECTO DEL PRETRATAMIENTO ALCALINO EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE PELICULAS DE MgF_2 SOBRE LA ALEACIÓN WE54 CON POTENCIAL APLICACIÓN EN EL DISEÑO DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES. *

AUTORES: CHRISTIAN CAMILO ANGULO BELEÑO
LINA ROCÍO RAMOS PACHÓN **

PALABRAS CLAVE: Implantes ortopédicos, biodegradabilidad, magnesio, aleación WE54, recubrimiento, conversión química, pretratamiento alcalino.

DESCRIPCIÓN:

Muchas investigaciones han postulado al magnesio como candidato prometedor para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables por su excelente biocompatibilidad y sus propiedades mecánicas similares a las del hueso, sin embargo, su principal limitación es su alta velocidad de corrosión que provoca el colapso de los implantes antes de curar los tejidos lesionados. Para combatir este problema se plantea la búsqueda de una aleación de magnesio destacada y la síntesis de un recubrimiento biodegradable que proteja el material.

En el presente trabajo se seleccionó la aleación WE54-AE, la cual se sometió a un pretratamiento alcalino a distintas condiciones de tiempo y temperatura para formar una capa pasiva de $Mg(OH)_2$, y posteriormente, se realizó la síntesis de un recubrimiento de MgF_2 por conversión química empleando HF 4% V/V durante 24h a 25°C. Como resultado, se determinó el mecanismo de formación de la película de $Mg(OH)_2$ y su influencia en la morfología del recubrimiento mediante la caracterización de las muestras por MEB/EDX. Además, se evaluó su resistencia a la corrosión por medio de ensayos de polarización anódica potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica en solución PBS.

Los resultados mostraron que las películas de $Mg(OH)_2$ presentan una cinética de crecimiento parabólico favorecida por un aumento de la temperatura del pretratamiento y las películas de fluoruro crecen de manera uniforme a excepción de defectos puntuales producto de la disolución de precipitados ricos en zirconio. Además, para tiempos cortos de ensayo, el pretratamiento confiere mayor resistencia a la corrosión y el aumento de la temperatura incrementa el carácter pasivo de los recubrimientos. Sin embargo, para tiempos prolongados, las muestras presentan corrosión localizada que se acentúa a medida que aumenta la temperatura o el tiempo de pretratamiento, de modo que el mejor comportamiento frente a la corrosión se evidencia en los recubrimientos sin pretratar.

*Trabajo de grado.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr. Fernando Viejo Abrante. Co-directora: Dra. Ana Emilse Coy Echeverría.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE EFFECT OF ALKALINE PRETREATMENT IN THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF MgF_2 FILMS ON WE54 ALLOY WITH POTENTIAL APPLICATION IN THE DESIGN OF BIODEGRADABLE ORTHOPEDIC IMPLANTS. *

AUTHORS: CHRISTIAN CAMILO ANGULO BELEÑO
LINA ROCÍO RAMOS PACHÓN **

KEYWORDS: Orthopedic implants, biodegradability, magnesium, WE54 alloy, coating, chemical conversion, alkaline pretreatment.

DESCRIPTION:

Many researches have postulated magnesium as a promising candidate for the fabrication of biodegradable orthopedic implants because of its excellent biocompatibility and its mechanical properties similar to those of bone, however, the main limitation is its high speed of corrosion which causes the collapse of the implants before healing the injured tissues. Therefore, in order to combat this problem, it's proposed to search for a prominent magnesium alloy and the synthesis of a biodegradable coating to protect the material.

In the present work, the WE54-AE alloy was selected, which was subjected to an alkaline pretreatment at different conditions of time and temperature to form a passive film of $Mg(OH)_2$, and subsequently, the synthesis of a coating of MgF_2 by chemical conversion using HF 4% V/V for 24h at 25°C. The $Mg(OH)_2$ film formation mechanism and its influence on coating morphology were evaluated by the characterization of the pretreated and unpretreated samples by MEB/EDX. In addition, its resistance to corrosion was evaluated by tests of potentiodynamic anodic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in PBS solution.

The results showed that the $Mg(OH)_2$ films exhibit a parabolic growth kinetics favored by a pretreatment temperature increase and the fluoride films grow uniformly except for point defects resulting from the dissolution of zirconium rich precipitates. In addition, for short test times, the pretreatment confers greater resistance to corrosion and the increase of its temperature increases the passive character of the coatings. However, for extended times, the samples exhibit localized corrosion that is accentuated as the temperature or pretreatment time increases, so that the best corrosion performance is ultimately evident in unpretreated coatings.

* Bachelor Thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering. Chemical Engineering School
Director: PhD. Fernando Viejo Abrante. Codirector: PhD. Ana Emilse Coy Echeverría

INTRODUCCIÓN

Los implantes ortopédicos metálicos son utilizados para el reemplazo y/o regeneración de tejidos duros dañados (huesos). Estos se clasifican en implantes de uso permanente (rodilla o prótesis de cadera) y temporal (tornillos, pernos, etc.) [1]. Dentro de los metales utilizados para su fabricación se encuentran los aceros inoxidables austeníticos (Fe-Cr-Ni) y las aleaciones base titanio (Ti-6Al-4V; Ti-6Al-7Nb) y base cobalto (CoCr₂₀Ni₁₅Mo₇), debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su capacidad de soportar grandes cargas [2].

Sin embargo, existen algunos inconvenientes asociados con el uso de estos implantes. El primero es la incompatibilidad de las propiedades mecánicas entre las aleaciones metálicas y el hueso natural, debido a la elevada diferencia del módulo de elasticidad entre el hueso ($E = 3$ a 20 GPa)¹ y el acero inoxidable o las aleaciones Co-Cr y Ti ($E = 100$ a 200 GPa)², que origina el fenómeno clínico llamado “*stress-shielding*” [3, 4, 5], a partir del cual el implante soporta la mayor parte del esfuerzo, evitando que el hueso reciba el estímulo necesario para su restauración total, y ocasionando la resorción del tejido óseo circundante, es decir, la pérdida de materia ósea. Por otro lado, el desgaste mecánico y la corrosión asociada con la implantación a largo plazo provoca la liberación de iones tóxicos de metales (cromo, níquel, cobalto, etc.) en el cuerpo que pueden desencadenar respuestas inmunes indeseables, reduciendo así la biocompatibilidad de estos implantes metálicos [6]. Además, el uso de estas aleaciones implica la realización de una segunda cirugía de remoción del implante una vez el hueso ha sanado, incrementando los riesgos para el paciente y el costo global del tratamiento [7].

¹ WU, Guosong; IBRAHIM, Jamesh Mohammed & CHU, Paul K. Surface design of biodegradable magnesium alloys—a review. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 2, N° 3 (2013); p. 2-12.

² ELIEZER, D.; AGHION, E. & FROES, F.H. Magnesium science, technology and applications. *Advanced Performance Materials*. Vol. 5, N° 3 (1998); p. 201-212.

Por lo anterior, existe la necesidad de crear una nueva generación de materiales para implantes ortopédicos que sean capaces de proporcionar una fijación mecánica adecuada, así como estimular las respuestas de curación de los tejidos lesionados y, una vez alcanzada la regeneración ósea en la parte afectada, sean absorbidos o excretados completamente por el cuerpo humano, es decir, sean de carácter biodegradable [8].

En este sentido, el magnesio y sus aleaciones han sido considerados como potenciales materiales biodegradables para aplicaciones ortopédicas como stents cardiovasculares, andamios porosos para la reparación ósea y elementos de fijación de huesos [3]. En primer lugar porque sus propiedades físicas y mecánicas, tales como la densidad y el módulo de elasticidad ($\rho = 1,74$ a $1,85$ g/cm³, $E = 41$ a 45 GPa)³ son más próximas a las del hueso ($\rho = 1,75$ g/cm³, $E = 3$ a 20 GPa) [3,9] en comparación con los materiales metálicos empleados convencionalmente en aplicaciones endoprotésicas, lo que reduce el fenómeno de “*stress shielding*”; En segundo lugar por su atractivo comportamiento biológico que lo hace de carácter biodegradable, ya que el magnesio es esencial en diversas funciones biológicas, como la incorporación de calcio al hueso y el crecimiento de nuevo tejido óseo [10,11]; así mismo, su degradación no presenta efectos citotóxicos, gracias a que el Mg²⁺ es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano, con un rango de consumo diario de 300 a 400 mg/día ⁴ que se almacenan de forma natural en los huesos y su exceso puede ser fácilmente eliminado a través de la orina [12].

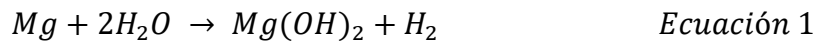
No obstante, aunque la degradación habitual de los metales biomédicos es a través del proceso de corrosión, la principal limitación de las aleaciones de

³ LI, Longchuan; GAO, Jiacheng & WANG, Yong. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 185, N° 1 (2004); p. 92-98

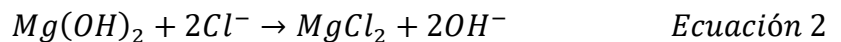
⁴ WU, Guosong, *et al.* Self-protection against corrosion of aged magnesium alloy in simulated physiological environment. *Corrosion Science*. Vol. 68 (2013); p. 279-285.

magnesio es la alta velocidad con la que éste ocurre, demasiado alta incluso para un material biodegradable. Además, el proceso de corrosión suele ser no homogéneo, debido a la fuerte tendencia exhibida por dichas aleaciones a la corrosión localizada, provocando que los implantes se colapsen antes de curar los tejidos lesionados [13]. Esto se debe a que el magnesio es un elemento termodinámicamente inestable, siendo uno de los metales más activos en la serie electroquímica con un potencial de reducción de -2.4 V [14]. Este hecho, junto a la presencia de oxígeno disuelto, iones de electrolitos (cloruro e iones hidróxido) y proteínas en medios fisiológicos [15], aceleran el proceso de corrosión del magnesio.

El mecanismo de corrosión del magnesio propuesto en medios fisiológicos es representado por la siguiente ecuación:



Un gran problema del magnesio es la formación de hidrógeno durante la corrosión: si la evolución del gas es suficientemente rápida para ser absorbida se puede acumular, dando lugar a abultamientos cutáneos indeseados y a la necrosis del tejido circundante [16,17]. Por otro lado, también se da como resultado la formación de una capa de $Mg(OH)_2$ que no es estable en medios fisiológicos [18,19], y en cuya degradación originan la liberación de iones hidroxilo (ecuación 2) que producen un cambio de pH alcalino en la proximidad de la superficie del implante, generando otro motivo de preocupación para sus aplicaciones médicas [20].



Otro aspecto que debe considerarse con relación a las aleaciones de magnesio, es que el magnesio es el metal estructural con menor tamaño atómico, lo cual limita considerablemente la solubilidad de los elementos con los cuales es aleado. Esta baja solubilidad facilita la formación de compuestos intermetálicos y

precipitados que poseen diferentes potenciales electroquímicos con respecto a la matriz de magnesio y da lugar a un acoplamiento galvánico que puede acelerar aún más la disolución de la aleación originando efectos desastrosos [21].

Las investigaciones actuales se centran en reducir la velocidad de corrosión de los biomateriales basados en magnesio, de modo que los implantes puedan mantener la integridad mecánica durante el tiempo específico de cicatrización de los tejidos. Los métodos más utilizados para lograrlo son la generación de nuevas aleaciones mediante la inclusión de elementos aleantes que favorezcan la disminución o precipitación de impurezas, y la síntesis de recubrimientos biodegradables que protejan el material.

Dentro de las aleaciones de magnesio utilizadas para aplicaciones biomédicas se destaca la aleación WE54 (5,1Y-3,25 Nd-0,5Zr), que se caracteriza por poseer buena resistencia a la corrosión y alta resistencia específica, gracias a la presencia de itrio y tierras raras en su composición [22]. Por un lado, el itrio presenta gran capacidad de endurecimiento por precipitación, mientras que el neodimio aporta estabilidad química, y el zirconio mejora las propiedades mecánicas contribuyendo a la obtención de una estructura de grano fino y, junto al itrio, favorecen la precipitación de impurezas (Cu, Ni, Fe) reduciendo la velocidad de corrosión [23]. Por otro lado, la similitud de los potenciales de las fases microconstituyentes con la matriz α -Mg y su distribución, cantidad, tamaño y composición, confieren a las aleaciones WE54 mayor homogeneidad microestructural mejorando notablemente el comportamiento frente a la corrosión microgalvánica con respecto a otras aleaciones de magnesio [21].

Finalmente, la aleación WE54 sobresale por su excelente biocompatibilidad, ya que los implantes ortopédicos hechos de este material promueven la unión y la proliferación celular, poseen propiedades anticancerígenas y los productos de degradación no son tóxicos para las células osteoblásticas encargadas del mantenimiento, el crecimiento y la reparación del hueso [24,25].

Con relación a la síntesis de recubrimientos, las películas de conversión son de gran interés en aplicaciones biomédicas, debido a su carácter biodegradable, su simplicidad y sus bajos costos de operación; estas películas se pueden obtener a partir de soluciones de ácido esteárico o sales como fosfatos, permanganatos, estannatos, e incluso de ácidos orgánicos como el ácido fítico [26]. No obstante, estos recubrimientos podrían ofrecer sólo un aumento limitado en la resistencia a la corrosión porque suelen presentar alta porosidad [27], grietas [28] y en algunos casos el fenómeno conocido como “mud crack” [29] que aceleran la corrosión localizada en las aleaciones de magnesio.

En la actualidad, los recubrimientos por conversión de fluoruro han sido los más estudiados en aleaciones de magnesio [30], empleando generalmente como precursor HF, que conduce a la formación de una capa de MgF_2 sobre el sustrato. Yan, *et al.* (2010) y Pereda, *et al.* (2010) han postulado que dicha capa se disuelve gradualmente y de forma uniforme durante el proceso de corrosión debido a la acción competitiva entre los iones fluoruro y los iones presentes en el medio fisiológico (Cl^- , PO_4^{3-}) [31, 32]. Esto confiere al recubrimiento un carácter biodegradable que otorga al implante mejor capacidad para controlar el aumento del pH y la acumulación de hidrógeno, además de mantener sus propiedades mecánicas durante un mayor periodo de tiempo (aprox. 45 días). Otra característica que los hacen idóneos es la gran biocompatibilidad del anión fluoruro, debido a que éste no muestra efectos citotóxicos, promueve la proliferación y la adhesión de células osteoblásticas, incrementa la deposición de nuevos minerales esenciales para la curación del hueso y mejora tanto la vascularización como la osteointegración [33,34].

No obstante, la síntesis de los recubrimientos de conversión MgF_2 son el resultado de reacciones electroquímicas entre la superficie del sustrato y los iones F^- presentes en la solución electrolítica, que originan una relación estrecha entre el carácter protector del recubrimiento con la microestructura de la aleación, el

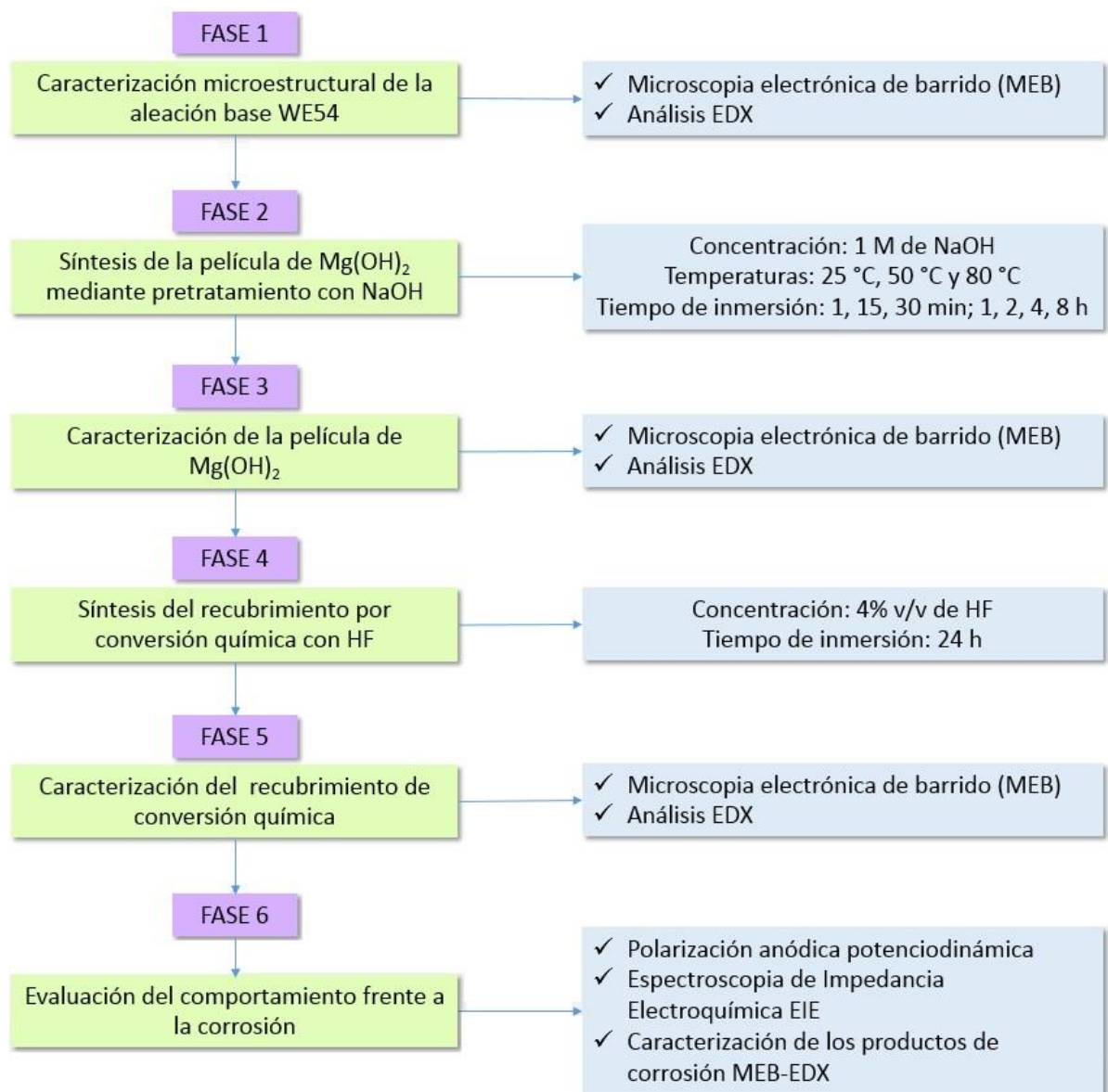
tamaño de grano y la afinidad electroquímica entre los constituyentes de la aleación base y el flúor, razón por la cual las aleaciones de magnesio pueden llegar a ser sustratos difíciles de tratar. Sin embargo, existe una metodología alternativa que implica el pretratamiento de la aleación en solución de NaOH, seguido de su inmersión en HF que puede generar significativas mejoras en el comportamiento frente a la corrosión y mejorar las prestaciones del material [35]. Lo que se busca con la inmersión en NaOH es lograr la pasivación del Mg formando una capa superficial de $Mg(OH)_2$ (conformada por hidróxido y óxidos del mismo sustrato), debido a que ésta es capaz de reducir la reactividad y homogenizar la superficie del sustrato, pues suele ser muy uniforme, compacta y con excelente adherencia [36]. Además, es biocompatible gracias a que el $Mg(OH)_2$ es un producto de degradación natural del Mg en el cuerpo humano y, por lo tanto, no es tóxico [37]. Es por eso, que ha sido empleada en muchas investigaciones como base o sub-recubrimiento para otro tipo de recubrimiento final, como recubrimientos orgánicos [38] o de conversión (MgF_2) [35]. Drynda, *et al.* (2010) y Witte, *et al.* (2010) han afirmado que la implementación de este pretratamiento ha traído como consecuencia espesores de películas mayores, que pueden significar un incremento de la resistencia a la corrosión en las aleaciones de magnesio [39,40]. Si bien este pretratamiento se utiliza como base en otros recubrimientos, para lograr resultados satisfactorios es indispensable obtener una excelente película pasiva que sirva de base para la película de conversión; para ello, hay que tener en cuenta variables como pH, tiempo de tratamiento y temperatura que determinan las características morfológicas, el espesor, la estabilidad de la película $Mg(OH)_2$ del sub-recubrimiento y, por ende, el comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento final en medios fisiológicos.

Con base en lo anterior, el objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto del pretratamiento alcalino (NaOH) a distintas condiciones de tiempo y temperatura en la degradación de películas de MgF_2 desarrolladas por conversión química sobre la aleación de magnesio WE54, con potencial uso en la de implantes ortopédicos biodegradables.

1. METODOLOGÍA

En la Figura 1 se muestra el diagrama de la metodología experimental llevada a cabo para el desarrollo del proyecto.

Figura 1. Diagrama esquemático de la metrología utilizada.



1.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN BASE

El material utilizado durante la investigación fue la aleación de magnesio WE54-AE suministrado por la empresa Magnesium Elektron (U.K), cuya composición nominal en porcentaje en peso se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. Composición nominal de la aleación WE54

Aleación	Composición Química (% en peso)						
	Y	Nd	Zr	Gd	Otras RE (Ce, La, Yb)	Impurezas	Mg
WE54	4,83	1,61	0,4	0,15	0,32	< 0,2	Balance

Previamente a la caracterización microestructural, la aleación fue desbastada con papel de carburo de silicio hasta la granulometría P1200 y pulida con pasta de diamante de 3 μm hasta obtener una superficie especular. Finalmente, fue atacada con nital (1–5 mL HNO_3 y 100 mL ethanol (95 %)), según lo establecido por la norma ASTM E407-07 ⁵.

La caracterización microestructural del material se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando el microscopio electrónico QUANTA FEG 650 del Parque Tecnológico Guatiguará UIS equipado con detectores de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y de análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).

1.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA DE $\text{Mg}(\text{OH})_2$

1.2.1 Síntesis de la película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Previo a la síntesis de la capa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo hasta granulometría P1200; posteriormente, se limpiaron con etanol y se secaron con aire caliente. La síntesis de la película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se realizó mediante la inmersión de las muestras en

⁵ Standards Practice for Microetching Metals and Alloys. (ASTM E-407-07: 2011).

soluciones acuosas de hidróxido de sodio (NaOH) con concentración de 1M a temperaturas de 25,50 y 80°C y tiempos de 1, 5, 15, 30 min; 1, 2, 4 y 8 h.

1.2.2 Caracterización de la película de Mg(OH)₂. Se analizó la morfología de la película de Mg(OH)₂ mediante MEB-EDX empleando el mismo equipo utilizado en la caracterización microestructural de la aleación base y el microscopio electrónico Tescan Vega 3 SB de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

1.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

1.3.1 Síntesis de recubrimientos de MgF₂ por conversión química. Las muestras fueron sometidas previamente a preparación superficial y tratadas con NaOH. La síntesis del recubrimiento se llevó a cabo mediante la inmersión de las muestras en soluciones acuosas de ácido fluorhídrico (HF) 4% V/V a temperatura ambiente y durante 24h, condiciones establecidas a partir de estudios previos realizados en el grupo de investigación GIMAT [42, 43]. Posteriormente, las muestras fueron lavadas con agua destilada, limpiadas con etanol y secadas con aire caliente.

1.3.2 Caracterización del recubrimiento de conversión. Inicialmente, se analizó la morfología y el estado superficial mediante MEB-EDX empleando el mismo equipo utilizado en la caracterización microestructural de la aleación base.

1.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

Con el fin de evaluar el grado de protección frente a la corrosión que ofrecen los recubrimientos en medios fisiológicos, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica con el potencióstato AUTOLAB PGSTAT302N, empleando una celda de tres electrodos: el electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino (Pt) y el electrodo de trabajo fueron las

muestras con y sin recubrimiento con un área de exposición de 1 cm². Los ensayos fueron realizados a 37± 0,5 °C en solución PBS (Phosphate Buffer Saline), solución fisiológica simulada de pH 7,4 y cuya composición es la siguiente: NaCl 0.137 M, KCl 0,0027 M y NaH₂PO₄ 0.01 M. A efectos de comparación y conocer el efecto del pretratamiento, se evaluó también el comportamiento electroquímico del material base desnudo y de una muestra recubierta con HF sin pretratar en NaOH.

1.4.1 Polarización anódica potenciodinámica. Cada muestra a evaluar permaneció por un tiempo de estabilización de 1h del potencial del circuito abierto (OCP), después del cual comenzó el ensayo de polarización que consistió en un barrido anódico desde -100mV hasta 2000mV con respecto al OCP, con una velocidad de barrido de 0,3 mV/s y con densidad de corriente límite de 1 mA/cm². A través de las curvas obtenidas por esta técnica se pudo determinar los parámetros de interés característicos de un proceso de corrosión: densidad de corriente de corrosión (*i*_{corr}) e intervalo de pasivación o protección (*E*_{pic} - *E*_{corr}).

1.4.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Se realizaron ensayos de EIE a diferentes tiempos de inmersión (1, 3, 5, 8 h), con un rango de barrido de frecuencia comprendido entre 30 kHz y 0,01 Hz y una amplitud de 10 mV, monitoreando el OCP de manera previa a cada ensayo. Posteriormente, se analizó el estado superficial de las muestras por medio de SEM-EDX.

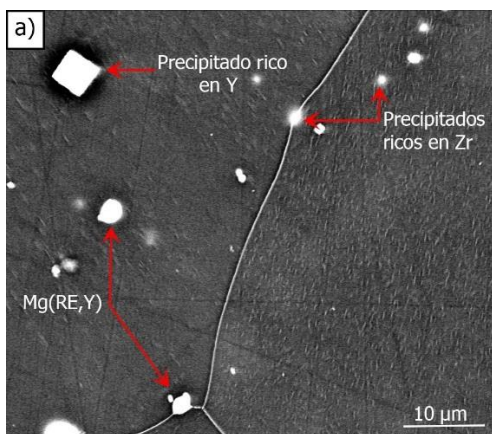
Los resultados experimentales de los espectros EIE se ajustaron a circuitos eléctricos equivalentes empleando el software AUTOLAB 1.0, con el fin de extraer datos numéricos del comportamiento eléctrico de las muestras evaluadas a todos los tiempos de ensayo.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN WE54-AE

La figura 2 muestra la micrografía electrónica de barrido (MEB) que revela la microestructura de la aleación WE54-AE, conformada por una matriz de granos equiaxiales de α -Mg y tres tipos de precipitados localizados tanto al interior como en los límites de grano: a) precipitados de Mg(RE,Y) con forma poliédrica constituidos por un gran contenido de magnesio y neodimio y un leve contenido de itrio; b) precipitados de geometría cuadrada ricos en itrio y c) precipitados globulares de menor tamaño ricos en zirconio que suelen contener cantidades relativamente altas de impurezas (Fe, Si y Ni) [21].

Figura 2. Caracterización microestructural de la aleación WE54: Micrografía electrónica de barrido.

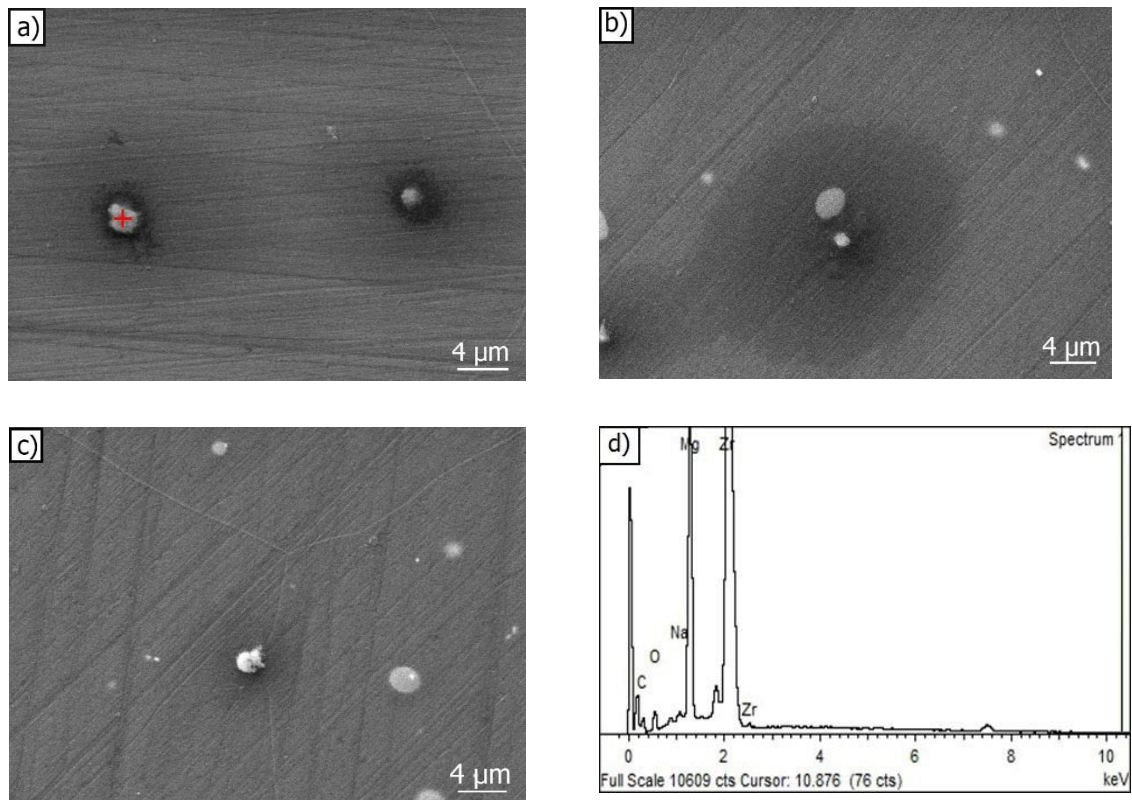


2.2 FORMACIÓN DE HIDRÓXIDO DE MAGNESIO SOBRE LA ALEACIÓN WE54

Con el fin de conocer el proceso de formación de la película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre el sustrato, se realizó el pretratamiento de las muestras con una solución acuosa de NaOH 1M durante 1, 5, 15, 30, 60, 120, 240 y 480 min a una temperatura de 25°C. La figura 3 corresponde a las micrografías electrónicas de barrido de las muestras sometidas a pretratamiento, donde se observa la formación de una película

delgada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ desde tiempos tempranos de inmersión (Fig. 3a), que recubre de forma uniforme la superficie de la aleación, a excepción de la interfaz entre los precipitados ricos en Zr y la matriz α -Mg adyacente donde se presenta mayor concentración de hidróxido de magnesio debido a la alta diferencia de potencial electroquímico (Fig. 3 b y c). Es importante aclarar que, debido al pequeño tamaño de las partículas de Zr, el efecto corrosivo se limita en áreas locales de la superficie de la aleación y no ejercen una influencia significativa en el comportamiento de la corrosión microgalvánica.

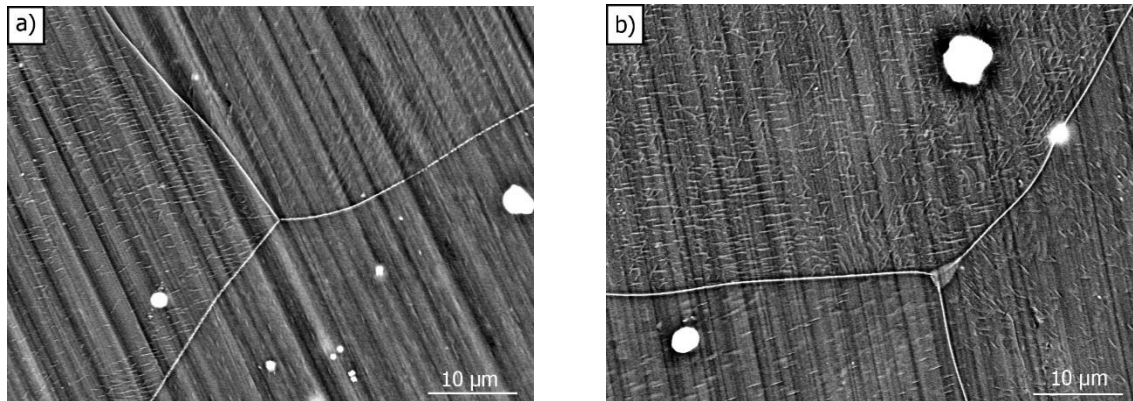
Figura 3. Micrografías electrónicas de la aleación WE54 después de inmersión en solución 1M de NaOH a 25°C durante: **a)** 5 minutos, **b)** 1 hora, **c)** 8 horas y **d)** Análisis EDX de los precipitados globulares.



En las figuras 4 a y b se presentan a detalle las micrografías electrónicas superficiales de las muestras pretratadas a 25 y 80°C durante 8h respectivamente, donde se evidencia la influencia de la temperatura de pretratamiento, pues se observa que a temperaturas elevadas existe mayor formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en

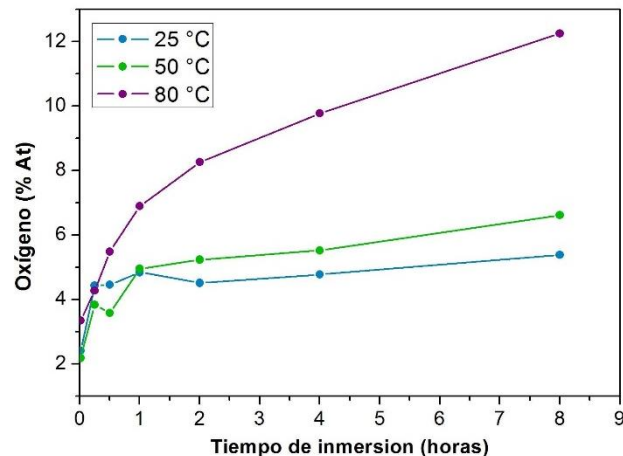
forma de agujas en la superficie del sustrato, a causa de una mayor difusión de especies químicas de la solución (OH^-) a través de la película de hidróxido [21].

Figura 4. Micrografías electrónicas de barrido de la aleación WE54 después de 8h de inmersión en solución 1M de NaOH a temperaturas de: **a)** 25 °C y **b)** 80 °C.



Para evaluar la influencia del tiempo y la temperatura de pretratamiento en la cinética de crecimiento de la película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, se tomó como indicador el porcentaje atómico de oxígeno sobre el sustrato obtenido mediante un análisis MEB/EDX con voltaje de aceleración de 20 keV (Fig. 5). (Nota: Estos porcentajes no son cuantitativos, ya que el análisis EDX no es una técnica adecuada para cuantificar oxígeno, sin embargo, permite entender la evolución en la formación de hidróxido).

Figura 5. Porcentaje atómico de oxígeno en la superficie de la aleación WE54 a diferentes temperaturas y tiempos de pretratamiento en solución de NaOH.



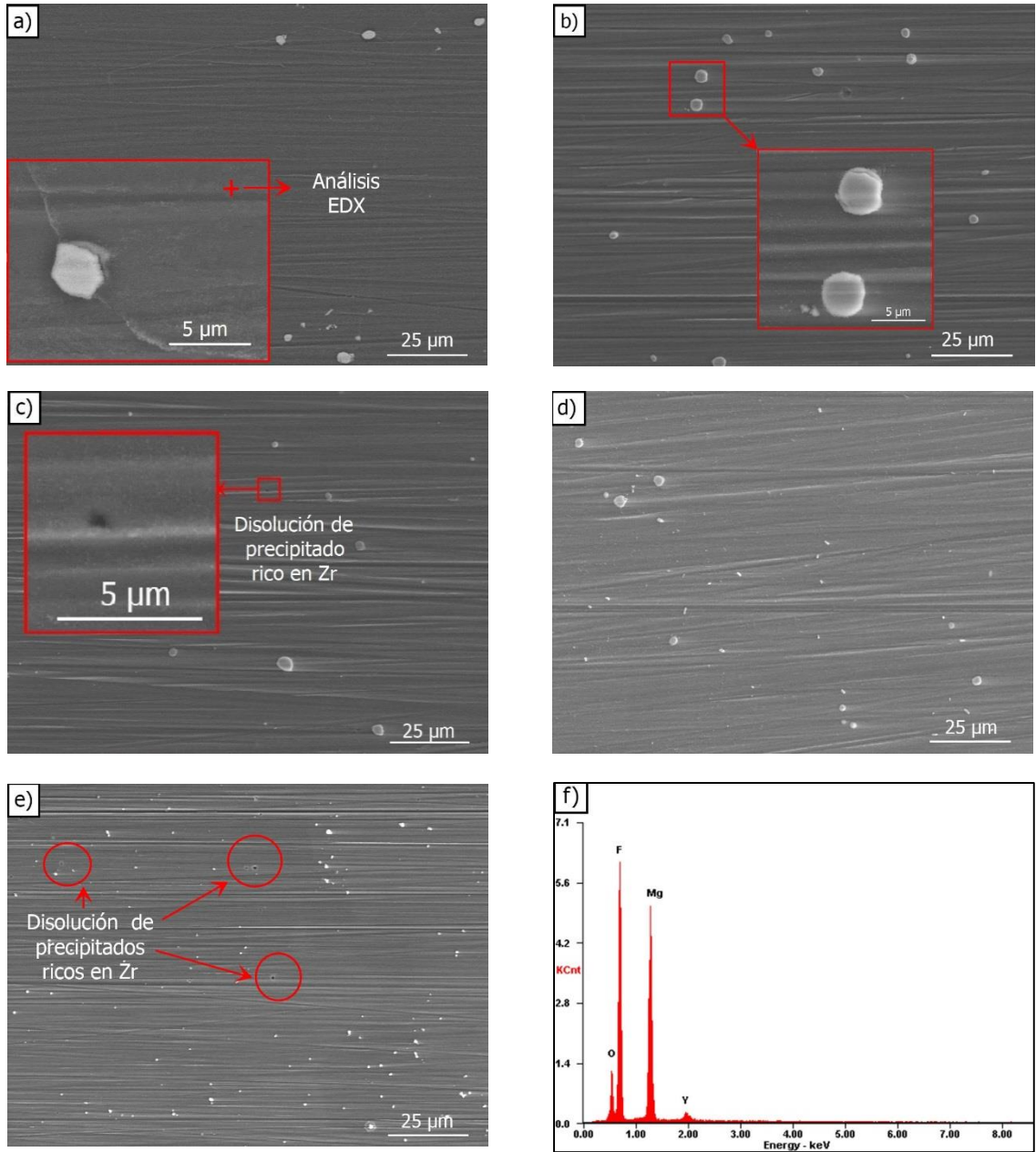
Se observa que la película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sintetizada a diferentes temperaturas de pretratamiento presenta una cinética de crecimiento parabólico que se caracteriza por un rápido crecimiento de la película de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ durante los primeros estadios para todas las condiciones de pretratamiento y empieza a disminuir gradualmente con el tiempo de inmersión, debido a la formación de hidróxido sobre la superficie del sustrato que lo aísla del medio electrolítico, controlando el proceso por difusión. Las películas sintetizadas a 25 y 50 °C exhiben estabilización y un crecimiento de película más limitado a partir de la primera hora, a diferencia de las sintetizadas a 80°C que presentan crecimiento continuo durante el tiempo de inmersión alcanzando porcentajes de oxígeno notablemente mayores.

2.3 CARACTERIZACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE CONVERSIÓN

Las micrografías electrónicas mostradas en la figura 6 muestran los recubrimientos sintetizados empleando HF al 4% v/v con y sin pretratamiento. Los resultados en primera instancia revelaron que para ambas condiciones de síntesis los recubrimientos son aparentemente continuos y homogéneos sobre toda la superficie llegando incluso a recubrir los precipitados de mayor tamaño $\text{Mg}(\text{RE},\text{Y})$ (Fig. 6 a y b); sin embargo, una observación más detallada revela la presencia de defectos puntuales producto de la disolución de algunos precipitados ricos en Zr (Fig. 6 c y e), que no son estables en soluciones de ácido fluorhídrico [44]. En este sentido, es importante aclarar que los nódulos de hidróxido formados en la superficie circundante a los precipitados de zirconio durante la etapa de pretratamiento no se observan en dichas disoluciones, lo que sugiere que el recubrimiento de conversión de fluoruro no crece sobre la película de hidróxido de magnesio, sino que la solución de HF disuelve la película para posteriormente recubrir el sustrato. Por otro lado, el análisis EDX (Fig. 6 f) realizado a los recubrimientos muestra la presencia de Mg, F y O, indicando la presencia de un recubrimiento mixto de hidroxifluoruro $\text{MgF}_{2x}(\text{OH})_x$, donde los aniones hidroxilo y

fluoruro se incorporan a la red del recubrimiento durante su formación, hecho ya reportado por otros autores [42,45].

Figura 6. Micrografías electrónicas superficiales de las muestras recubiertas por conversión química en HF 4% v/v: **a)** y **b)** pretratadas durante 1h y 8h a 25°C, **c)** y **d)** pretratadas durante 1h y 8h a 80°C, **e)** sin pretratar (solo HF) y **f)** Análisis EDX muestra pretratada durante 1h a 25°C.

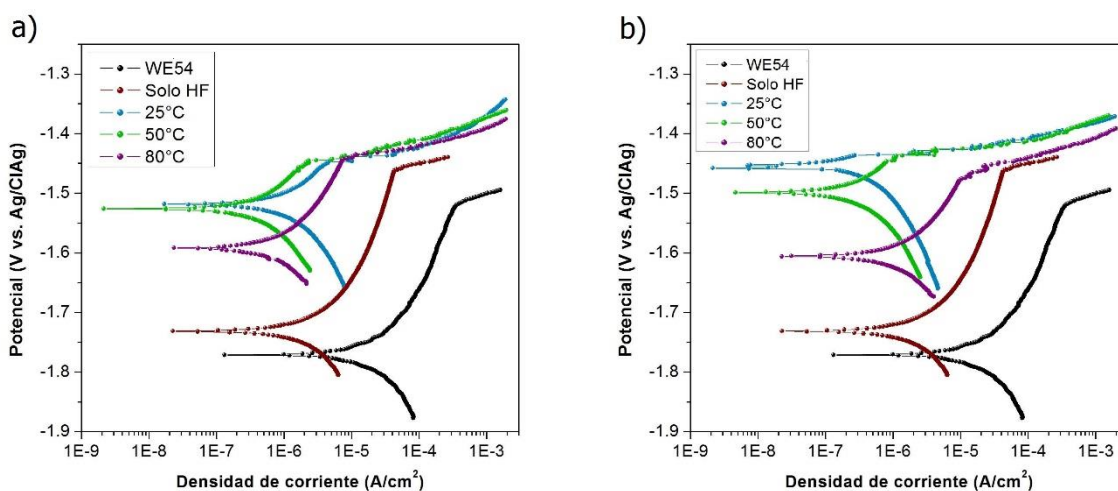


2.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

2.4.1 Polarización Anódica Potenciodinámica

Las figuras 7 y 8 corresponden a las curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación WE54 y las muestras recubiertas con HF 4% v/v sin pretratar y pretratadas a diferentes condiciones de tiempo y temperatura.

Figura 7. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación WE54 y las muestras recubiertas con HF 4% v/v y pretratadas con NaOH durante: **a)** 1h y **b)** 8h.

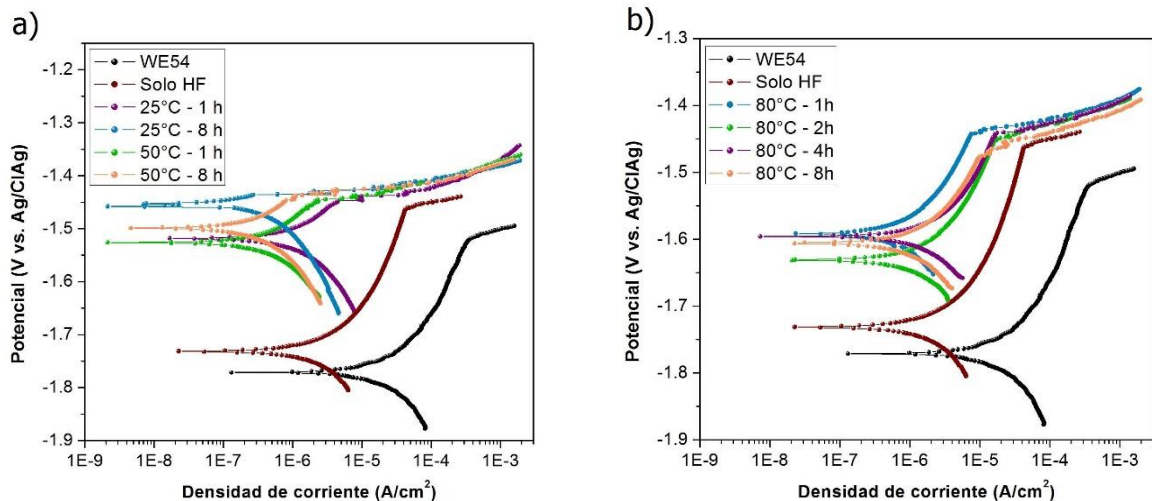


Se observa que la aleación WE54 presenta una aceptable resistencia a la corrosión en solución PBS, debido a que posee una amplia zona de pasivación ($E_{pic}-E_{corr}$) de 248 mV que comprueba su homogeneidad microestructural y una densidad de corriente de corrosión de $2.42E-05$ A/cm². Por otro lado, las muestras recubiertas exhiben mayor resistencia a la corrosión en comparación a la aleación base, debido a que existe una disminución en la densidad de corriente de corrosión de dos órdenes de magnitud aproximadamente, lo que comprueba el carácter protector de los recubrimientos.

La respuesta anódica de todos los recubrimientos en las proximidades del potencial de corrosión se vio influenciada por una cinética controlada por activación; Sin embargo, se observa que este comportamiento fue afectado por la

temperatura de pretratamiento, pues a medida que la temperatura aumenta el potencial de corrosión es más negativo (más anódico), lo cual generó que los procesos empezaran a ser controlados por difusión y presentaran una mayor zona de pasivación. Este hecho posiblemente este asociado a que al incremento de la temperatura de pretratamiento promueve el crecimiento de la película de $Mg(OH)_2$ que posteriormente, se convierte en un recubrimiento mixto de $Mg(OH)_x F_{2-x}$ durante la inmersión en HF [26,40].

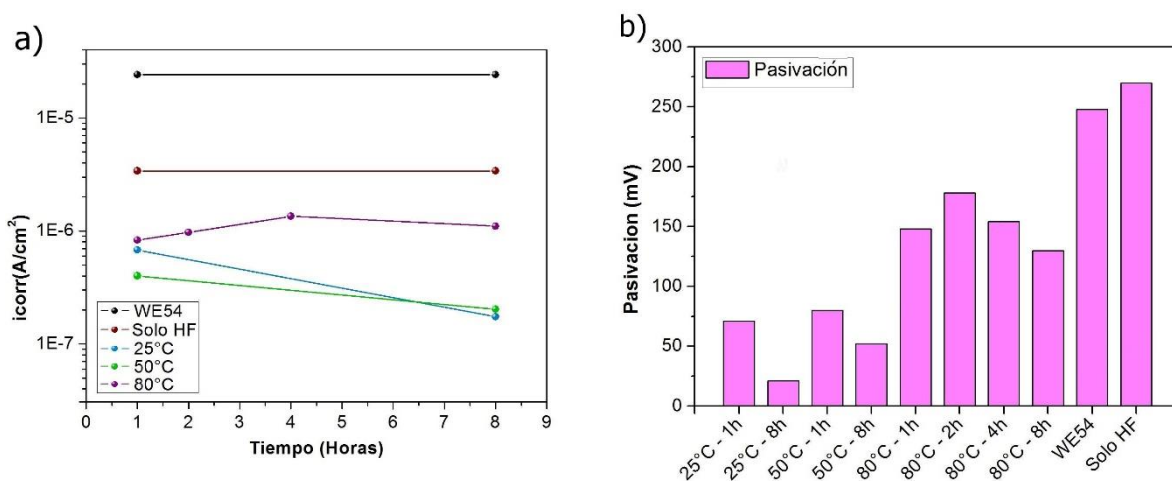
Figura 8. Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación WE54 y las muestras recubiertas con HF 4% v/v y pretratadas con NaOH a temperaturas de: **a)** 25 y 50°C y **b)** 80°C.



Por otra parte, para la misma temperatura y diferentes horas de pretratamiento, los recubrimientos presentaron un comportamiento similar frente a la corrosión (Fig. 8), hecho que podría asociarse al rápido crecimiento y estabilización de la película de $Mg(OH)_2$ de acuerdo a los resultados observados en la figura 5.

A continuación, se presentan los parámetros electroquímicos de interés determinados a partir de las curvas de polarización (Fig. 9).

Figura 9. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización: **a)** i_{corr} vs. temperatura y tiempo de pretratamiento y **b)** Rango de pasivación ($E_{pic}-E_{corr}$).



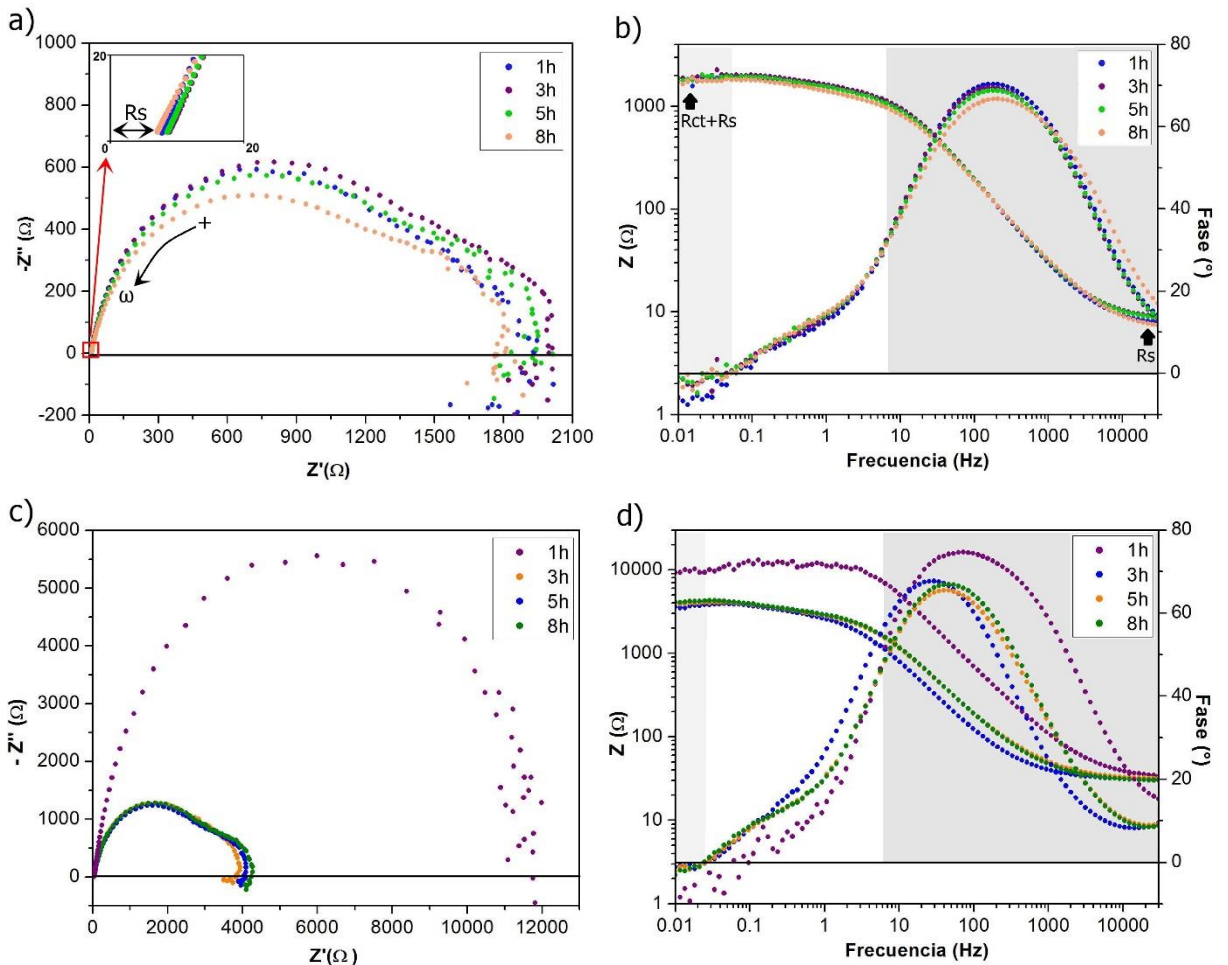
En la figura 9a se evidencia que los recubrimientos pretratados con NaOH presentaron valores menores de i_{corr} que el recubrimiento sin pretratar y la aleación base, lo que significa aparentemente que el pretratamiento confiere mayor resistencia a la corrosión. Así mismo, se observa que el recubrimiento sintetizado a 25°C y 8h de pretratamiento es el que presenta el mejor comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, la figura 9b muestra que los recubrimientos pretratados a 80°C confieren los mayores rangos de pasivación, indicando que la pasivación se ve favorecida por el aumento de la temperatura de pretratamiento, debido posiblemente a una mayor formación de hidróxido que puede significar un aumento en el espesor del recubrimiento otorgándole a este un mayor control por difusión. Sin embargo, el hecho de que el recubrimiento pretratado a 80°C presente menor protección (mayores valores de i_{corr}) se puede traducir en la posible presencia de una mayor cantidad de defectos en dichos recubrimientos.

2.4.2 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Debido a que los parámetros electroquímicos anteriormente mencionados son obtenidos para tiempos cortos de inmersión (1h), se hace necesaria la realización

de ensayos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica con el fin de validar los resultados anteriormente obtenidos, así como obtener mayor información sobre el mecanismo de corrosión y estudiar su comportamiento en periodos de tiempo más prolongados. El análisis de los espectros EIE se realiza mediante la identificación de sus constantes de tiempo (CT). Cada proceso llevado a cabo en la celda electroquímica puede ser identificado por la aparición de su respectiva constante de tiempo en los diagramas de Nyquist, Bode módulo y Bode fase, razón por la cual son indicadores muy sensibles del número de procesos que tienen influencia en el mecanismo de corrosión. En la figura 10 se presentan los diagramas generados a partir de las pruebas EIE en solución PBS de la aleación WE54 y de una muestra pretratada durante 1h a 25°C y recubierta con HF 4% v/v.

Figura 10. Diagramas de EIE a diferentes tiempos de ensayo en solución PBS: **a) y b)** Nyquist, Bode módulo y Bode fase de la aleación WE54, **c) y d)** Nyquist, Bode módulo y Bode fase de una muestra pretratada durante 1h a 25°C y recubierta con HF 4% v/v.



En los diagramas de Nyquist (Fig. 10 a y c) se observa la presencia de dos bucles o semicírculos, que indican la existencia de dos constantes de tiempo de carácter capacitivo, que se confirman con la aparición de un cambio de pendiente y un segundo domo de menor amplitud hacia frecuencias más bajas, en el diagrama de Bode modulo y Bode fase respectivamente (Fig. 10 b y d).

Para la figura 10a, la primera constante de tiempo que se presenta a altas y medianas frecuencias (10^4 -10 Hz) está asociada a la resistencia del material base en medio fisiológico, a diferencia de la figura 10 c y d donde representa la transferencia de carga entre el electrolito y el recubrimiento de $Mg(OH)_x F_{2-x}$ y los procesos relacionados a la doble capa en la interfaz electrolito-recubrimiento. Tanto para la aleación base como para la muestra recubierta la segunda constante de tiempo (segundo bucle) que se observa a medianas y bajas frecuencias (10-0.1 Hz), es inducida por procesos de difusión a causa de la resistencia al transporte de iones por parte de una capa de productos de corrosión (óxidos/hidróxidos de magnesio u otros elementos aleantes) sobre el sustrato que funciona como una barrera adicional frente al fenómeno de corrosión. Sin embargo, el bajo diámetro del segundo semicírculo sugiere que es una capa parcialmente protectora y con limitada resistencia a la transferencia de carga, al no ser estable en medios fisiológicos.

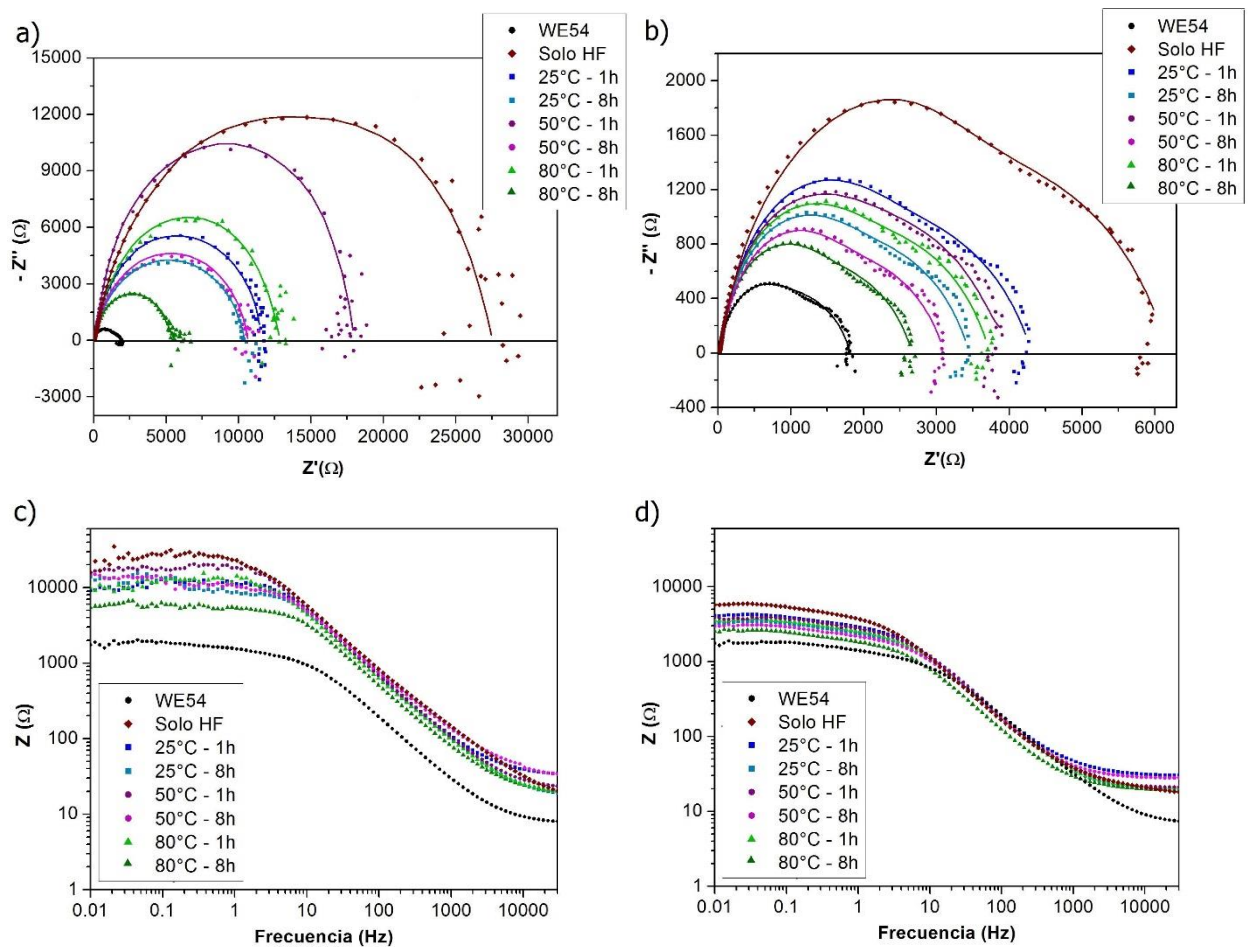
Además, se observa una tercera constante de tiempo de carácter inductivo a bajas frecuencias (<0.1 Hz) con la aparición de valores por debajo del eje de coordenadas de los diagramas de Nyquist y Bode fase, la cual ha sido encontrada frecuentemente en sistemas basados en aleaciones de magnesio y se relaciona con los procesos de adsorción de especies químicas (iones) en la superficie del electrodo [46,47]. Cabe aclarar que la cinética de corrosión de todas las muestras recubiertas a distintas condiciones de pretratamiento (tiempo y temperatura) es similar y puede ser representada por las figuras 10 c y d.

Por otro lado, la aleación WE54 posee un proceso de corrosión uniforme, debido a que presenta respuestas de impedancia similares entre sí durante el ensayo en

medio fisiológico simulado, sin embargo, la muestra recubierta presenta valores mayores de impedancia (Z), indicando el carácter protector del recubrimiento.

Con el fin de evaluar el efecto en el comportamiento frente a la corrosión de las condiciones de tiempo y temperatura de pretratamiento en las muestras recubiertas con HF, se muestran sus respectivos resultados del ensayo EIE en la figura 11.

Figura 11. Espectros EIE de la aleación base y las muestras recubiertas con HF, a distintas condiciones de tiempo y temperatura de pretratamiento en NaOH: **a) y b)** Nyquist a 1h y 8h de ensayo EIE **c) y d)** Bode modulo a 1h y 8h de ensayo EIE respectivamente.



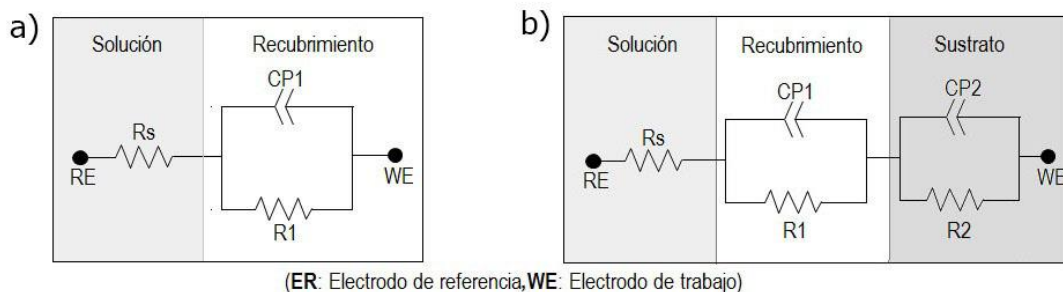
Como se puede observar en las figuras 11 a y c, a tiempos tempranos de inmersión (1h) los recubrimientos exhibieron una resistencia efectiva a la corrosión, llegando a presentar impedancias totales de hasta un orden de

magnitud superior al obtenido por la aleación WE54. Sin embargo, a tiempos prolongados de inmersión (8h) todos los recubrimientos presentaron una caída drástica de sus valores de impedancias (Fig. 11 b y d), indicando la presencia de defectos en el recubrimiento, que al entrar en contacto con el medio a un mayor periodo de tiempo se disuelven dando lugar a la corrosión localizada, por lo cual pueden ocurrir los procesos de transferencia de carga y la formación de productos de corrosión que se ven reflejados por la aparición de la segunda constante de tiempo.

No obstante, al final del ensayo EIE todos los recubrimientos sintetizados aportaron una mejoría en el comportamiento frente a la corrosión, siendo el recubrimiento sin pretratamiento el que presentó la mejor resistencia a la corrosión con un valor de impedancia total (Z) de $5.7\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Por otro lado, los recubrimientos pretratados presentan impedancias totales mayores entre 1.6 y 2 veces al de la aleación WE54, de los cuales se caracteriza el de 25°C y 1h en NaOH por tener el mayor valor de impedancia entre ellos ($3\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), indicando la posible existencia de menos defectos y caminos de propagación del electrolito para los recubrimientos pretratados a temperatura ambiente, lo cual está en concordancia con los resultados de polarización.

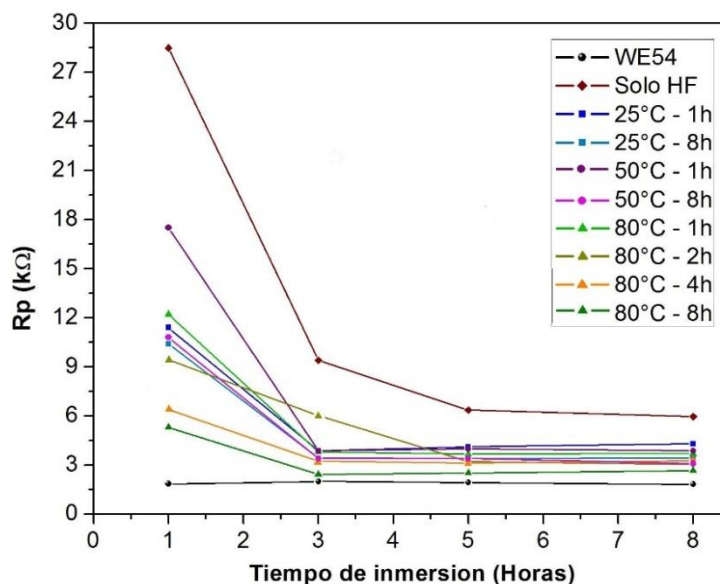
En la figura 12, se presentan los circuitos empleados para el ajuste de los datos experimentales que fueron determinados a partir de modelos estudiados anteriormente por otros autores [47,48]. Estos constan de resistencias (R) y elementos de fase constante (CPE) que representan un capacitor no ideal y que tienen en cuenta las posibles fugas provocadas por las imperfecciones en la interfaz recubrimiento-electrolito [49], donde $R1/CPE1$ y $R2/CPE2$ están asociadas a la respuesta de la primera y la segunda constante de tiempo. No se realizó ajuste a la tercera constante de tiempo porque no aporta información relevante a este trabajo. Los ajustes están representados por línea continua en la figura 11, manteniendo la χ^2 de la regresión en 10^{-3} .

Figura 12. Circuitos eléctricos empleados para el ajuste de los datos experimentales: **a)** 1h de ensayo EIE y **b)** 3, 5, y 8h de ensayo EIE.



La resistencia a la polarización o resistencia total R_p es un parámetro importante a la hora de evaluar el comportamiento del sistema frente a la corrosión y es igual a la suma de la resistencia a la transferencia de carga de las dos constantes de tiempo ($R_p = R_1 + R_2$) [47,50]. La evolución de la resistencia durante el tiempo de inmersión del ensayo EIE de todas las muestras se puede observar en la figura 13.

Figura 13. Evolución de la resistencia a la polarización a distintos tiempos de inmersión.



Se aprecia la variación en la resistencia de los recubrimientos como consecuencia de las diferentes condiciones de temperatura y tiempo de pretratamiento, evidenciando que ambas variables pueden promover cambios en la conductividad

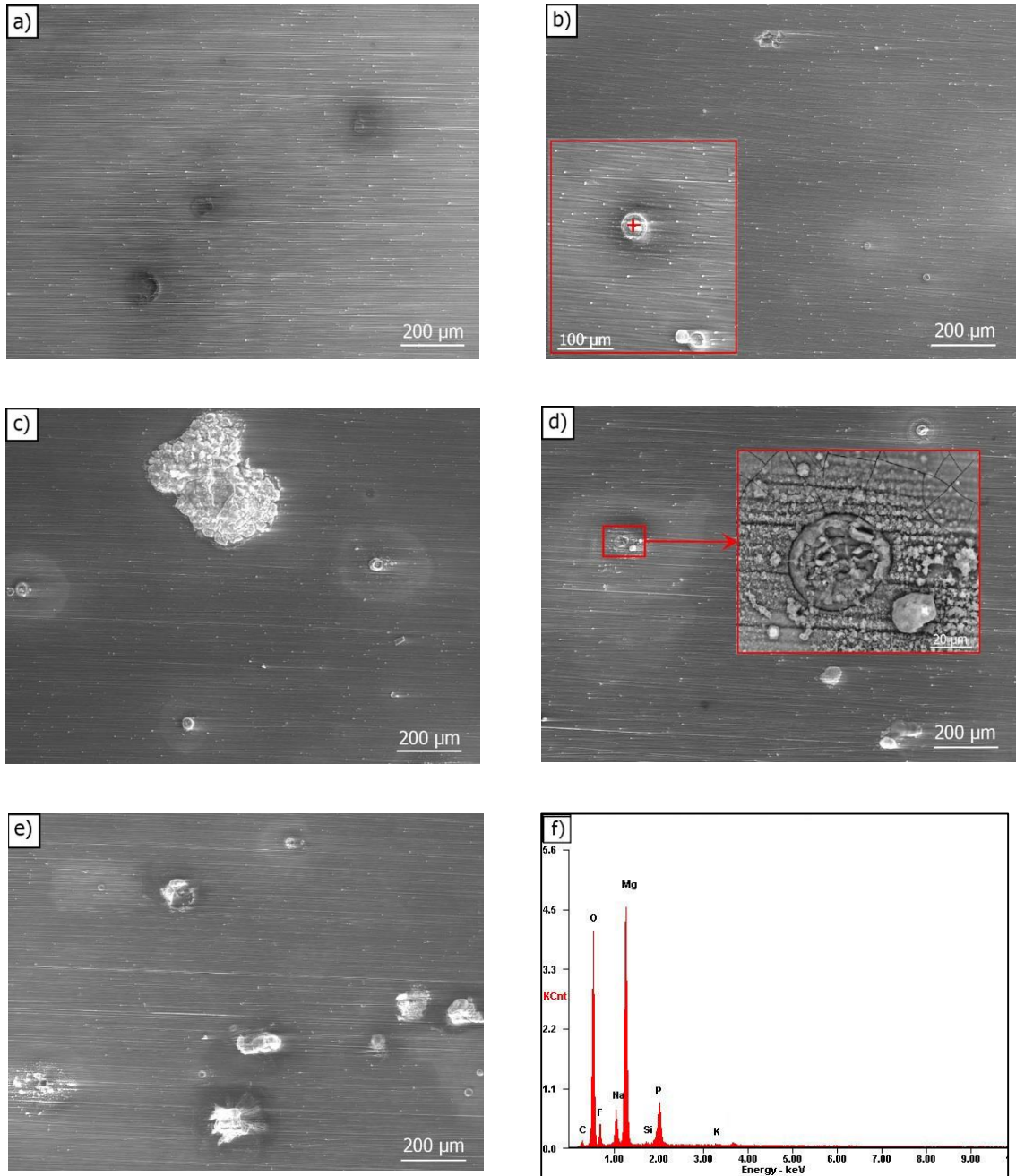
iónica o eléctrica de la película de $\text{Mg(OH)}_x\text{F}_{2-x}$. De lo anterior, se observa que la resistencia a la polarización disminuye con el aumento de la temperatura y tiempo de pretratamiento, condiciones que probablemente favorecen la formación de un mayor número de defectos que aparecen entre la primera y la tercera hora de inmersión en medio fisiológico simulado (PBS). A partir de la tercera hora, el decrecimiento de la resistencia es más limitado posiblemente por la acumulación de productos de corrosión en los defectos que impide la difusión de iones presentes en el electrolito. No obstante, cabe resaltar que los recubrimientos de conversión mejoraron las propiedades eléctricas y el carácter biodegradable de la aleación base WE54.

De forma complementaria en la figura 14, se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos después del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). En estas se puede identificar claramente variación del estado superficial de los recubrimientos evaluados, donde el recubrimiento sin pretratar exhibe mejor estado superficial que los pretratados en NaOH, presentando una superficie homogénea interrumpida sólo por pequeños defectos puntuales (Fig.14a). En los recubrimientos pretratados se evidencia un aumento en la cantidad y tamaño de los núcleos de corrosión, con el aumento de la temperatura (Fig. 14 b, d y e) y el tiempo (Fig. 14 b y c) de pretratamiento, además de la presencia de grietas en las áreas adyacentes a los núcleos de corrosión (Fig. 14d) producto de la deshidratación que sufre el recubrimiento como consecuencia del proceso de secado. Todo lo mencionado indica el efecto negativo del pretratamiento alcalino en los recubrimientos de conversión de fluoruro, que se intensifica con una mayor formación de Mg(OH)_2 en la etapa de pretratamiento.

El análisis EDX de la figura 14f, muestra que los núcleos de corrosión están constituidos principalmente de Mg, O y P indicando la formación de Mg(OH)_2 y fosfatos como productos de corrosión y además revelan la presencia de elementos

catódicos como el Si producto de la disolución de los precipitados de ricos Zr, que acelera el ataque corrosivo.

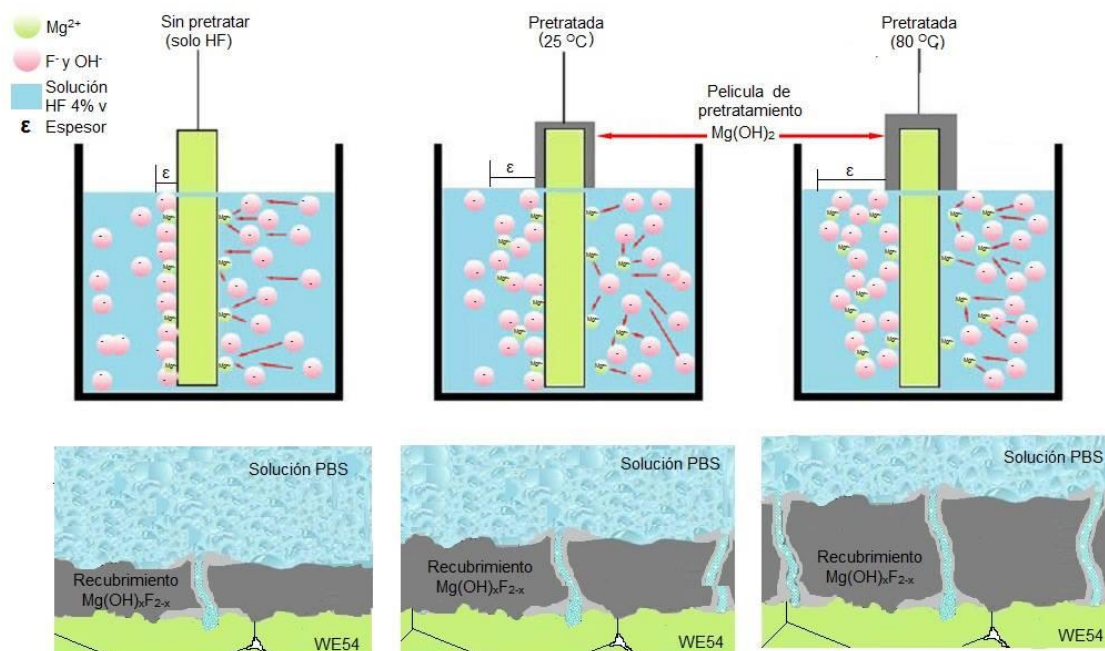
Figura 14. Micrográficas electrónicas superficiales de los recubrimientos de conversión de fluoruro en función de la temperatura y tiempo pretratamiento: **a)** sin pretratamiento (solo HF), **b)** 25°C y 1h, **c)** 25°C y 8h, **d)** 50°C y 1h, **e)** 80°C 2h y **f)** Análisis EDX de los núcleos de corrosión evaluados mediante EIE después de 8h de inmersión en PBS.



2.5 MECANISMOS DE REACCIÓN PROPUESTOS

Teniendo en cuenta los resultados, se propone el posible mecanismo de reacción entre la solución de HF y las muestras con y sin pretratamiento alcalino.

Figure 15. Ilustración de los mecanismos de reacción entre la solución de HF y las muestras sin pretratar y pretratadas a 25 y 50°C.



En la etapa de la síntesis del recubrimiento de las muestras sin pretratar, los iones F⁻ reaccionan directamente con los iones Mg²⁺ del sustrato para formar una capa de MgF₂ que, a pesar de tener un espesor pequeño, brinda una protección efectiva al material debido a que es compacta y uniforme sobre toda la superficie.

Por otro lado, en las muestras pretratadas a 25°C se sintetizó la película de Mg(OH)₂, la cual se disolvió al entrar en contacto con HF, lo que generó la presencia de iones Mg²⁺ en la solución y la aparición de defectos puntuales en el sustrato, producto de la disolución de los precipitados ricos en Zr de la aleación. Debido a esto, al iniciar el mecanismo los iones F⁻ no reaccionan directamente con el sustrato sino de manera desordenada con los cationes de la solución, originando un recubrimiento con mayor espesor, pero menos uniforme y menos

compacto, lo cual provoca la aparición de más caminos de propagación del electrolito. En la muestra pretratada a 80°C se presenta el mismo mecanismo de reacción con la diferencia de que la película de Mg(OH)_2 sintetizada previamente es de mayor espesor, por lo cual habrá una mayor cantidad de cationes en la solución que generará un recubrimiento con mucho más espesor, pero con la presencia intensificada de los problemas anteriormente mencionados. Es por eso, que las muestras pretratadas a temperaturas elevadas presentan el peor comportamiento frente a la corrosión.

3. CONCLUSIONES

- Las películas de hidróxido de magnesio presentan una cinética de crecimiento parabólico, característico de procesos con control por difusión. Sin embargo, este crecimiento es favorecido por un aumento de temperatura de pretratamiento.
- Las películas de fluoruro crecen de manera uniforme sobre la superficie de la aleación, a excepción de defectos puntuales producto de la disolución de los precipitados ricos en zirconio.
- Para tiempos cortos de ensayo en medio fisiológico simulado (PBS), el pretratamiento en NaOH confiere mayor resistencia a la corrosión, llegando a presentar una disminución de dos órdenes de magnitud en la densidad de corriente con respecto a la aleación base; además, el aumento de la temperatura de pretratamiento incrementa el carácter pasivo de los recubrimientos.
- Sin embargo, para tiempos más prolongados de ensayo, todas las muestras presentan un proceso de corrosión localizada, producto de la disolución de los precipitados ricos en Zr durante la síntesis del recubrimiento, lugar donde atacan preferentemente los iones de la solución fisiológica permitiendo la formación de productos de corrosión principalmente fosfatos y $Mg(OH)_2$. Dicha corrosión es más acentuada a medida que aumenta la temperatura o tiempo de pretratamiento, de tal forma que el mejor comportamiento frente a la corrosión se evidencia en los recubrimientos sin pretratar.

4. RECOMENDACIONES

- Realizar un análisis más detallado de la composición y la morfología de las películas formadas mediante técnicas complementarias tales como XPS (Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X), TEM (Microscopia electrónica de transmisión) y DRX (Difracción de rayos X).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HORT, N. Magnesium alloys as implant materials—principles of property design for Mg–RE alloys. *Acta biomaterialia*. Vol. 6, N° 5 (2010); p. 1714-1725.
- [2] STAIGER, Mark P., *et al.* Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*. Vol. 27, N° 9 (2006); p. 1728-1734.
- [3] WU, Guosong; IBRAHIM, Jamesh Mohammed & CHU, Paul K. Surface design of biodegradable magnesium alloys—a review. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 2, N° 3 (2013); p. 2-12.
- [4] ELIEZER, D.; AGHION, E. & FROES, F.H. Magnesium science, technology and applications. *Advanced Performance Materials*. Vol. 5, N° 3 (1998); p. 201-212.
- [5] ZHUANG, Huaye; HAN, Yong & FENG, Ailing. Preparation, mechanical properties and in vitro biodegradation of porous magnesium scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 28, N° 8 (2008); p. 1462-1466.
- [6] BELLUCCI, D., *et al.* A new generation of scaffolds for bone tissue engineering. *Industrial Ceramics*. Vol. 31, N° 1 (2011).
- [7] ERDMANN, Nina, *et al.* Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0. 8 alloy screws: a comparative in vivo study in rabbits. *Acta Biomaterialia*. Vol. 7, N° 3 (2011); p. 1421-1428.
- [8] BOCCACCINI, Aldo R. & BLAKER, Jonny J. Bioactive composite materials for tissue engineering scaffolds. *Expert review of medical devices*. Vol. 2, N° 3 (2005); p. 303-317.
- [9] LI, Longchuan; GAO, Jiacheng & WANG, Yong. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 185, N° 1 (2004); p. 92-98.

- [10] LI, Nan & ZHENG, Yufeng. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review. *Journal of Materials Science & Technology*. Vol. 29, Nº 6 (2013); p. 489-502.
- [11] ZENG, R., *et al.* Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Advanced Engineering Materials*. Vol. 10, Nº 8 (2008).
- [12] WU, Guosong, *et al.* Self-protection against corrosion of aged magnesium alloy in simulated physiological environment. *Corrosion Science*. Vol. 68 (2013); p. 279-285.
- [13] LIU, C.L., *et al.* Degradation susceptibility of surgical magnesium alloy in artificial biological fluid containing albumin. *Journal of Materials Research*. Vol. 22 (2007); p. 1806–1814.
- [14] SAMANIEGO M., Alejandro. Profundización en los mecanismos de corrosión de las aleaciones de magnesio: Estrategias para mejorar la resistencia a la corrosión. Trabajo de grado doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento Ciencia de los materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2014, p. 27-30.
- [15] SONG, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*. Vol. 49, Nº 4 (2007); p. 1696–1701.
- [16] WITTE, F., *et al.* In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*. Vol. 26, Nº 17 (2005); p. 3557-3563.
- [17] CUI, Xiufang, *et al.* Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. *Applied Surface Science*. Vol. 257, Nº 23 (2011); p. 9703– 9709.
- [18] ZHANG, E.; CHEN, H. & SHEN, F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol. 21, Nº 7 (2010); p. 2151–2163.

- [19] SONG, S., *et al.* Corrosion and electrochemical evaluation of coated magnesium alloys. *Corrosion the Journal of Science and Engineering*. Vol. 68 (2012); p. 015005–015011.
- [20] GHALI, Edward. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing. John Wiley & Sons, 2010.
- [21] COY, A.E., *et al.* Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. *Corrosion Science*. Vol. 52, Nº 12 (2010); p. 3896–3906.
- [22] APARICIO, Conrado J. & MANERO, Francisco J. Aleaciones ligeras: Magnesio. Barcelona: Ediciones UPC, 2001. p. 106. ISBN 9788483019740
- [23] RONGCHANG, Z., *et al.* Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Science Press*. Vol. 16, (2006); p. 763-771.
- [24] FEYERABEND, Frank; FISCHER, Janine & HOLTZ, Jakob. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. *Acta Biomaterialia*. Vol. 6, Nº 5 (2010); p. 1834-1842.
- [25] AGARWAL, Sankalp, *et al.* Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 68 (2016); p. 948-963.
- [26] NARAYANAN, Sankara; PARK, Il-song & LEE, Min-Ho. Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications: opportunities and challenges. United Kingdom. p. 29-74. (Woodhead publishing series in biomaterials; Nº 89) ISBN 978-1-78242-082-8.
- [27] HUANG, K., *et al.* Preparation and characterization of mesoporous 45S5 bioactive glass-ceramic coatings on magnesium alloy for corrosion protection. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 580 (2013); p. 290-297
- [28] HU, L., *et al.* Effect of Zn content on the chemical conversion treatments of AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. Vol. 259 (2012); p. 816–823.

- [29] FELIU, S., *et al.* The effect of NaHCO₃ treatment time on the corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6 M NaCl solution. *Corrosion Science*. Vol. 67(2013); p. 204-216.
- [30] CARBONERAS M.; GARCÍA, M. & ESCUDERO, M. L. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corrosion Science*. Vol. 53, Nº 4 (2011); p. 1433-1439.
- [31] PEREDA, M.D., *et al.* Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia*. Vol. 6, Nº 5 (2010); p. 1772-1782.
- [32] YAN, T., *et al.* Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 30, Nº 5 (2010); p. 740-748.
- [33] LI, N., *et al.* Corrosion resistance and cytotoxicity of a MgF₂ coating on biomedical Mg-1Ca alloy via vacuum evaporation deposition method. *Surface and Interface Analysis*. Vol. 45, Nº 8 (2013); p. 1217-1222.
- [34] YE, X.Y., *et al.* The influence of HF treatment on corrosion resistance and in vitro biocompatibility of Mg-Zn-Zr alloy. *Frontiers of Materials Science in China*. Vol. 4, Nº 2 (2010); p. 132-138.
- [35] DRYNDA, A., *et al.* Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. Vol. 93, Nº 2 (2010); p. 763-775.
- [36] YANYING, Zhu, *et al.* Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science*. Vol. 257, Nº 14 (2011); p. 6129-6137.
- [37] HORNBERGER, H.; VIRTANEN, S. & BOCCACCINI, A. R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia*, Vol. 8, Nº 7 (2012); p. 2442-2455.

- [38] PINTO, R., *et al.* A two-step surface treatment, combining anodisation and silanisation, for improved corrosion protection of the Mg alloy WE54. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 69, Nº 2 (2010); p. 143-149.
- [39] DRYNDA, A., *et al.* Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. Vol. 93, Nº 2 (2010); p. 763-775.
- [40] WITTE, F., *et al.* In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442. *Acta Biomaterialia*. Vol. 6, Nº 5 (2010); p. 1792-1799.
- [41] Standards Practice for Microetching Metals and Alloys. (ASTM E-407-07: 2011).
- [42] CABRERA, Jorge & HERNÁNDEZ, Yurley. Estudio del mecanismo de formación y degradación de recubrimientos biodegradables sobre la aleación de magnesio elektron 21 empleando soluciones de HF. Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, 2014. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.
- [43] MANTILLA, Silvia & SARMIENTO, Luisa. Desarrollo de recubrimientos de MgF_2 sobre la aleación elektron 21 a partir de una fuente alternativa al HF. Trabajo de grado (Ingeniería metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, 2014. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.
- [44] CONSIDINE, Glenn D. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. New York: Wylie-Interscience. (2005); p. 1778-1779. ISBN 0-471-61525-0.

- [45] ROJAS FLOREZ, L. A. Síntesis y evaluación de recubrimientos de MgF_2 empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Trabajo de grado (Ingeniería metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, 2013. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.
- [46] MANSFELD, F. & FERNANDES, J.C.S. Impedance spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride. *Corrosion Science*. Vol. 34, Nº 12 (1993); p. 2105-2108.
- [47] PINTO, R., *et al.* The corrosion behaviour of rare-earth containing magnesium alloys in borate buffer solution. *Electrochimica Acta*. Vol. 56, Nº 3 (2011); p. 1535-1545.
- [48] BARIL, Geneviève & PÉBÈRE, Nadine. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. *Corrosion Science*. Vol. 43, Nº 3 (2001); p. 471-484.
- [49] VELASCO, Leonardo. Producción, caracterización microestructural y estudio de la resistencia a la corrosión de recubrimientos nanoestructurados de $Nb_xSi_yN_z$ depositados con el sistema de UBM. Trabajo de grado (Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, 2011.
- [50] PARDO, A., *et al.* Comportamiento a la corrosión electroquímica de aleaciones MgAl con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp mediante proyección térmica. *Revista de Metalúrgia*. Vol. 46, Nº 2 (2010); p. 129-142.

BIBLIOGRAFÍA

AGARWAL, Sankalp, *et al.* Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 68 (2016); p. 948-963.

APARICIO, Conrado J. & MANERO, Francisco J. Aleaciones ligeras: Magnesio. Barcelona: Ediciones UPC, 2001. p. 106. ISBN 9788483019740

BARIL, Geneviève & PÉBÈRE, Nadine. The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. *Corrosion Science*. Vol. 43, Nº 3 (2001); p. 471-484.

BELLUCCI, D., *et al.* A new generation of scaffolds for bone tissue engineering. *Industrial Ceramics*. Vol. 31, Nº 1 (2011).

BOCCACCINI, Aldo R. & BLAKER, Jonny J. Bioactive composite materials for tissue engineering scaffolds. *Expert review of medical devices*. Vol. 2, Nº 3 (2005); p. 303-317.

CABRERA, Jorge & HERNÁNDEZ, Yurley. Estudio del mecanismo de formación y degradación de recubrimientos biodegradables sobre la aleación de magnesio elektron 21 empleando soluciones de HF. Trabajo de grado (Ingeniería química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química, 2014. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

CARBONERAS, M.; GARCÍA, M. & ESCUDERO, M. L. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corrosion Science*. Vol. 53, Nº 4 (2011); p. 1433-1439

CONSIDINE, Glenn D. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. New York: Wylie-Interscience. (2005); p. 1778-1779. ISBN 0-471-61525-0.

COY, A.E., *et al.* Susceptibility of rare-earth-magnesium alloys to micro-galvanic corrosion. *Corrosion Science*. Vol. 52, N° 12 (2010); p. 3896–3906.

CUI, Xiufang, *et al.* Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. *Applied Surface Science*. Vol. 257, N° 23 (2011); p. 9703– 9709.

DRYNDA, A., *et al.* Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. Vol. 93, N° 2 (2010); p. 763-775.

ELIEZER, D.; AGHION, E. & FROES, F.H. Magnesium science, technology and applications. *Advanced Performance Materials*. Vol. 5, N° 3 (1998); p. 201-212.

ERDMANN, Nina, *et al.* Biomechanical testing and degradation analysis of MgCa0.8 alloy screws: a comparative in vivo study in rabbits. *Acta Biomaterialia*. Vol. 7, N° 3 (2011); p. 1421-1428.

FELIU, S., *et al.* The effect of NaHCO₃ treatment time on the corrosion resistance of commercial magnesium alloys AZ31 and AZ61 in 0.6 M NaCl solution. *Corrosion Science*. Vol. 67(2013); p. 204-216.

FEYERABEND, Frank; FISCHER, Janine & HOLTZ, Jakob. Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. *Acta Biomaterialia*. Vol. 6, N° 5 (2010); p. 1834-1842.

GHALI, Edward. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing. John Wiley & Sons, 2010.

HORNBERGER, H.; VIRTANEN, S. & BOCCACCINI, A. R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia*, Vol. 8, N° 7 (2012); p. 2442-2455.

- HORT, N. Magnesium alloys as implant materials—principles of property design for Mg–RE alloys. *Acta biomaterialia*. Vol. 6, N° 5 (2010); p. 1714-1725.
- HU, L., *et al.* Effect of Zn content on the chemical conversion treatments of AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. Vol. 259 (2012); p. 816–823.
- HUANG, K., *et al.* Preparation and characterization of mesoporous 45S5 bioactive glass-ceramic coatings on magnesium alloy for corrosion protection. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 580 (2013); p. 290-297
- LI, Longchuan; GAO, Jiacheng & WANG, Yong. Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 185, N° 1 (2004); p. 92-98.
- LI, N., *et al.* Corrosion resistance and cytotoxicity of a MgF₂ coating on biomedical Mg-1Ca alloy via vacuum evaporation deposition method. *Surface and Interface Analysis*. Vol. 45, N° 8 (2013); p. 1217-1222.
- LI, Nan & ZHENG, Yufeng. Novel magnesium alloys developed for biomedical application: a review. *Journal of Materials Science & Technology*. Vol. 29, N° 6 (2013); p. 489-502.
- LIU, C.L., *et al.* Degradation susceptibility of surgical magnesium alloy in artificial biological fluid containing albumin. *Journal of Materials Research*. Vol. 22 (2007); p. 1806–1814.
- MANSFELD, F. & FERNANDES, J.C.S. Impedance spectra for aluminum 7075 during the early stages of immersion in sodium chloride. *Corrosion Science*. Vol. 34, N° 12 (1993); p. 2105-2108.
- MANTILLA, Silvia & SARMIENTO, Luisa. Desarrollo de recubrimientos de MgF₂ sobre la aleación elektron 21 a partir de una fuente alternativa al HF. Trabajo de grado (Ingeniería metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de

materiales, 2014. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

NARAYANAN, Sankara; PARK, Il-song & LEE, Min-Ho. Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical applications: opportunities and challenges. United Kingdom. p. 29-74. (Woodhead publishing series in biomaterials; Nº 89) ISBN 978-1-78242-082-8.

PARDO, A., *et al.* Comportamiento a la corrosión electroquímica de aleaciones MgAl con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp mediante proyección térmica. *Revista de Metalurgia*. Vol. 46, Nº 2 (2010); p. 129-142.

PEREDA, M.D., *et al.* Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia*. Vol. 6, Nº 5 (2010); p. 1772-1782.

PINTO, R., *et al.* A two-step surface treatment, combining anodisation and silanisation, for improved corrosion protection of the Mg alloy WE54. *Progress in Organic Coatings*. Vol. 69, Nº 2 (2010); p. 143-149.

PINTO, R., *et al.* The corrosion behaviour of rare-earth containing magnesium alloys in borate buffer solution. *Electrochimica Acta*. Vol. 56, Nº 3 (2011); p. 1535-1545.

ROJAS FLOREZ, L. A. Síntesis y evaluación de recubrimientos de MgF₂ empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Trabajo de grado (Ingeniería metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería metalúrgica y ciencia de materiales, 2013. Disponible en el catálogo en línea de la biblioteca de la universidad Industrial de Santander: <http://tangara.uis.edu.co/>.

RONGCHANG, Z., *et al.* Review of studies on corrosion of magnesium alloys. *Science Press*. Vol. 16, (2006); p. 763-771.

SAMANIEGO M., Alejandro. Profundización en los mecanismos de corrosión de las aleaciones de magnesio: Estrategias para mejorar la resistencia a la corrosión. Madrid, España, 2014. Trabajo de grado doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento Ciencia de los materiales e Ingeniería Metalúrgica. p. 27-30.

SONG, G. Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys. *Corrosion Science*. Vol. 49, N° 4 (2007); p. 1696–1701.

SONG, S., *et al.* Corrosion and electrochemical evaluation of coated magnesium alloys. *Corrosion the Journal of Science and Engineering*. Vol. 68 (2012); p. 015005–015011.

STAIGER, Mark P., *et al.* Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*. Vol. 27, N° 9 (2006); p. 1728-1734.

Standards Practice for Microetching Metals and Alloys. (ASTM E-407-07: 2011).

VELASCO, Leonardo. Producción, caracterización microestructural y estudio de la resistencia a la corrosión de recubrimientos nanoestructurados de $Nb_xSi_yN_z$ depositados con el sistema de UBM. Trabajo de grado (Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos). Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería. Departamento Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, 2011.

WITTE, F., *et al.* In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response. *Biomaterials*. Vol. 26, N° 17 (2005); p. 3557-3563.

WITTE, F., *et al.* In vivo corrosion and corrosion protection of magnesium alloy LAE442. *Acta Biomaterialia*. Vol. 6, N° 5 (2010); p. 1792-1799.

WU, Guosong; IBRAHIM, Jamesh Mohammed & CHU, Paul K. Surface design of biodegradable magnesium alloys—a review. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 2, N° 3 (2013); p. 2-12.

WU, Guosong, *et al.* Self-protection against corrosion of aged magnesium alloy in simulated physiological environment. *Corrosion Science*. Vol. 68 (2013); p. 279-285.

YAN, T., *et al.* Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 30, N° 5 (2010); p. 740-748.

YANYING, Zhu, *et al.* Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science*. Vol. 257, N° 14 (2011); p. 6129-6137.

YE, X.Y., *et al.* The influence of HF treatment on corrosion resistance and in vitro biocompatibility of Mg-Zn-Zr alloy. *Frontiers of Materials Science in China*. Vol. 4, N° 2 (2010); p. 132-138.

ZENG, R., *et al.* Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials. *Advanced Engineering Materials*. Vol. 10, N° 8 (2008).

ZHANG, E.; CHEN, H. & SHEN, F. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. Vol. 21, N° 7 (2010); p. 2151–2163.

ZHUANG, Huaye; HAN, Yong & FENG, Ailing. Preparation, mechanical properties and in vitro biodegradation of porous magnesium scaffolds. *Materials Science and Engineering: C*. Vol. 28, N° 8 (2008); p. 1462-1466.