

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS DE  $MgF_2$  SOBRE LA ALEACIÓN  
ELEKTRON 21 A PARTIR DE UNA FUENTE ALTERNATIVA AL HF**

**SILVIA PATRICIA MANTILLA DÍAZ  
LUISA FERNANDA SARMIENTO BLANCO**

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

**2014**

**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS DE MgF<sub>2</sub> SOBRE LA ALEACIÓN  
ELEKTRON 21 A PARTIR DE UNA FUENTE ALTERNATIVA AL HF**

**SILVIA PATRICIA MANTILLA DÍAZ  
LUISA FERNANDA SARMIENTO BLANCO**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico**

**DIRECTORA:  
ANA EMILSE COY ECHEVERRIA  
Ingeniera Metalúrgica, Ph.D**

**CODIRECTOR:  
FERNANDO VIEJO ABRANTE  
Químico, Ph.D**

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

**2014**

## AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros más sinceros agradecimientos a:

A la **Dra. Ana Emilse Coy Echeverría** y Dr. **Fernando Viejo Abrante**, por el apoyo, orientación, colaboración y seguimiento brindado durante la realización de nuestro trabajo de investigación.

Al **GIMAT** por su colaboración en el préstamo de los equipos y instalaciones utilizados durante las pruebas de laboratorio.

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

A las personas que hacen parte del laboratorio de **Microscopía Electrónica de Barrido**, sede UIS-Guatiguará, por la gran colaboración en las pruebas realizadas.

Al profesor **Ángel Manuel Meléndez**, por su colaboración en el préstamo de las instalaciones y de los equipos del laboratorio de **Electroquímica**, sede UIS-Guatiguará.

## DEDICATORIA

*Dedico esta tesis en primer lugar a Dios quien me da la dicha de culminar mi carrera universitaria, a la memoria de una gran mujer, mi madre, quien estuvo a mi lado hasta sus últimos días brindándome todo su amor, apoyo y protección. Aunque no estés aquí físicamente, siempre estarás en mis recuerdos.*

*A toda mi familia, amigos, a Hugo Rojas y a todos aquellos que hicieron posible este sueño, gracias por sus consejos, dedicación y apoyo incondicional.*

*A todos ellos muchas gracias de todo corazón.*

LUISA FERNANDA SARMIENTO BLANCO

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>2. ESTADO DEL ARTE</b> .....	<b>18</b>
2.1. IMPLANTES ORTOPÉDICOS DE USO TEMPORAL .....	18
2.2. CORROSIÓN Y BIOCOMPATIBILIDAD DE ALEACIONES DE MAGNESIO. ....	19
2.3. RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA DE MgF <sub>2</sub> .....	21
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	<b>25</b>
3.1. OBJETIVO GENERAL .....	25
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
<b>4. METODOLOGÍA</b> .....	<b>26</b>
4.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN DE BASE .....	26
4.2. SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA .....	27
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	27
4.4. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN .....	28
4.4.1. Polarización anódica potenciodinámica .....	28
4.4.2. Ensayos gravimétricos .....	28
4.4.3. Caracterización de los productos de corrosión .....	29
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>30</b>
5.1. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN BASE .....	30
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.....	31
5.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN .....	37
5.3.1. Polarización anódica potenciodinámica .....	37
5.3.2. Ensayos gravimétricos de corrosión.....	40
5.3.3. Caracterización de los productos de corrosión.....	44
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>48</b>
<b>7. RECOMENDACIONES</b> .....	<b>49</b>

<b>CITA BIBIOGRÁFICA.....</b>	<b>50</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Composición química de la aleación Elektron 21 (% en peso) .....	20
<b>Tabla 2.</b> Composición química de la solución Hank (g/l). .....	28
<b>Tabla 3.</b> Composición química de los recubrimientos sintetizados.....	36
<b>Tabla 4.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en las Figuras 10 y 11 .....	40

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Representación gráfica del procedimiento .....	26
<b>Figura 2.</b> Micrografía óptica y Micrografía electrónica de barrido de la aleación Elektron 21.....	30
<b>Figura 3.</b> Macrografías de la aleación Elektron 21 recubierta por inmersión en solución de $\text{NH}_4\text{HF}_2$ bajo diferentes concentraciones, sin y con pretratamiento en NaOH.....	31
<b>Figura 4.</b> Micrografías electrónicas de los sustratos pretratados en NaOH.....	32
<b>Figura 5.</b> Micrografía electrónica de los recubrimientos formados a concentraciones.....	33
<b>Figura 6.</b> Detalle de los recubrimientos formados a concentraciones.....	34
<b>Figura 7.</b> Micrografías electrónicas de recubrimientos sintetizados con 25, 150g/l $\text{NH}_4\text{HF}_2$ y con pretratamiento en NaOH.....	34
<b>Figura 8.</b> Análisis EDX de la película formada por pretratamiento en NaOH.....	35
<b>Figura 9.</b> Micrografías electrónicas de las secciones transversales de los recubrimientos sintetizados en solución de $\text{NH}_4\text{HF}_2$ (25 y 150g/l).....	37
<b>Figura 10.</b> Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación Elektron 21 y las muestras recubiertas.....	38
<b>Figura 11.</b> Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación Elektron 21 y las muestras recubiertas con concentraciones de $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	39

<b>Figura 12.</b> Variación en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank para la aleación de magnesio Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta bajo diferentes condiciones.....	41
<b>Figura 13.</b> Análisis comparativo entre la aleación de magnesio Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta en medios de síntesis con diferentes fuentes de flúor.....	42
<b>Figura 14.</b> Macrografías de la aleación base sin recubrir y los diferentes tipos de recubrimientos evaluados para diferentes tiempos de ensayo en solución Hank.....	43
<b>Figura 15.</b> Micrografías electrónicas superficiales de las muestras recubiertas bajo diferentes condiciones de síntesis después de su inmersión en solución Hank por tiempos de 30 días.....	45
<b>Figura 16.</b> Análisis MEB-EDX de la muestra sin pretratamiento con NaOH recubierta en solución de 25 g/l de $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	46
<b>Figura 17.</b> Micrografías electrónicas superficiales de las muestras recubiertas en soluciones.....	47

## RESÚMEN

**TÍTULO:** DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS DE  $MgF_2$  SOBRE LA ALEACIÓN ELEKTRON 21 A PARTIR DE UNA FUENTE ALTERNATIVA AL HF<sup>1</sup>.

**AUTORES:** SILVIA PATRICIA MANTILLA DIAZ \*\*  
LUISA FERNANDA SARMIENTO BLANCO \*\*

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

En la actualidad, las aleaciones de magnesio se postulan como material alternativo para la fabricación de implantes ortopédicos, ya que son biodegradables, biocompatibles y presentan excelentes propiedades mecánicas comparables a las del hueso. Sin embargo, sus altas velocidades de corrosión representan un gran inconveniente, lo que ha obligado a su protección, principalmente a través de tratamientos superficiales. Los recubrimientos de  $MgF_2$  obtenidos por conversión química a partir de la reacción entre ácido fluorhídrico (HF) y la aleación base, han mostrado resultados prometedores. No obstante, es conocido el alto grado de peligrosidad que conlleva la manipulación de esta sustancia, lo que ha generado la necesidad de buscar otras alternativas de síntesis.

En el presente trabajo se desarrollaron y caracterizaron recubrimientos de  $MgF_2$  a partir de soluciones acuosas de bifluoruro de amonio ( $NH_4HF_2$ ) como fuente alternativa al HF, sobre la aleación de magnesio Elektron 21. Para ello se seleccionaron diferentes concentraciones de  $NH_4HF_2$  (25, 50, 100 y 150g/l) y un tiempo de inmersión de 24 horas. Antes de la síntesis de los recubrimientos, las muestras se pretrataron en una solución de NaOH a un pH de 10 durante distintos tiempos de inmersión (0,1, 3 y 5min). Los recubrimientos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido. Mientras que, su resistencia a la corrosión se evaluó mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica y análisis gravimétrico.

Los resultados revelaron la presencia de una películas mixtas de  $Mg(OH)_x F_{2-x}$  con espesores entre 0,5 y 1,0 micrómetros, la cual mejora la resistencia a la corrosión de la aleación base. En este sentido, los recubrimientos obtenidos a 25g/l  $NH_4HF_2$  sin pretratamiento exhibieron las mayores características protectoras, llegando incluso a ser mejores que las de los recubrimientos sintetizados a partir del HF y NaF.

---

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

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

## ABSTRACT

**TÍTULO:** MgF<sub>2</sub> COATING DEVELOPMENT OVER THE 21 ELEKTRON ALLOY FROM AN HF<sup>2</sup> ALTERNATIVE SOURCE.

**AUTHORS:** SILVIA PATRICIA MANTILLA DIAZ \*\*  
LUISA FERNANDA SARMIENTO BLANCO \*\*

**KEY WORDS:** Magnesium, biodegradable, corrosion.

The magnesium alloys nowadays are postulated as an alternative fabric for the orthopedic implant fabrication, since they are biodegradable, biocompatible and have excellent mechanical properties in comparison to the human bones. However, their high corrosion rates are a main inconvenient, which have forced to their protection, mainly by superficial treatments. The MgF<sub>2</sub> coatings obtained by chemical conversion in the reaction between the hydrofluoric acid and the base alloy have shown promising results. Nevertheless, it is known the high degree of hazard associated to the manipulation of this substance, which has generated the need of looking for different synthesis alternatives.

In the present work, MgF<sub>2</sub> alloys were generated and characterized from Ammonium Bifluoride (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) aqueous solutions as an alternative source to HF, over the magnesium alloy Elektron 21. In order to achieve that, different concentrations of NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> were selected (25, 50, 100 y 150g/l) in a immersion time of 24 hours. After the coating synthesis, the samples were pre-treated in a NaOH solution with a pH of 10 during different immersion times (0, 1, 3 y 5 min). The coatings were characterized by SEM (Scanning Electron Microscope), while their corrosion resistance was evaluated by anodic potentiodynamic polarization tests and gravimetric analysis.

The results revealed the presence of mixed films of de Mg(OH)<sub>x</sub>F<sub>2-x</sub> with thickness between 0,5 and 1,0 micrometers, which enhances the corrosion resistance of the base alloy. In this order of ideas, the coatings obtained to 25g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> without pre-treatment exhibited the best protecting characteristics, even better than the coatings synthesized from HF and NaF.

---

<sup>2</sup> Undergraduate Project, Investigation Mode

\*\* Faculty of Physicalchemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and Material Sciences.  
Director: Ana E. Coy Ph.D. Codirector: Fernando Viejo Abrante Ph.D.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, los materiales empleados para la fabricación de implantes temporales de osteosíntesis como placas y tornillos son el acero inoxidable 316L, el titanio y sus aleaciones u, ocasionalmente, las aleaciones cobalto-cromo [1,2]. Estos materiales se destacan por poseer buenas propiedades mecánicas tales como capacidad para soportar grandes cargas y baja deformación; sin embargo, los implantes fabricados con este tipo de materiales poseen una rigidez mecánica muy diferente a la del hueso, lo que impide que éste reciba los esfuerzos necesarios para su adecuada regeneración, fenómeno al que se le denomina “*stress-shielding*”. En cuanto a sus propiedades químicas, se puede resaltar la elevada resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios; no obstante, a largo plazo, en medios fisiológicos, estos materiales pueden liberar cationes metálicos que son tóxicos para el organismo siendo entonces necesario realizar una segunda cirugía para la extracción del implante una vez el tejido óseo ha sanado.

Debido a este último hecho, ha surgido el interés de elaborar implantes que, no sólo permitan la reducción del “*stress shielding*”, sino que además sean biodegradables, es decir, que puedan ser absorbidos por el organismo tan pronto cumplan su periodo de servicio. Es así como se postula la alternativa de fabricar implantes temporales biodegradables a partir del magnesio y sus aleaciones, en vista a que sus valores de densidad, módulo elástico y resistencia a la compresión son cercanos a los del hueso humano. Además, es conocido que el magnesio es esencial en muchas funciones biológicas, tiene la facultad de estimular el crecimiento del nuevo tejido óseo, es biocompatible, no tóxico, y su exceso puede ser fácilmente eliminado a través de la orina [1,3,4].

Sin embargo, la presencia de cloruros y otros iones en el medio fisiológico ocasionan en el magnesio una elevada velocidad de corrosión, por lo que se han planteado diversas alternativas para controlar su cinética de degradación, dentro de las cuales se destaca el diseño de recubrimientos por conversión química de fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ) debido a que son considerados

recubrimientos biodegradables, con una cinética de degradación más lenta que la de las aleaciones de magnesio y no presentan toxicidad [5]. De hecho, el flúor ayuda a fortalecer los huesos, especialmente en la edad adulta, inhibiendo el desarrollo de osteoporosis [6].

En los estudios desarrollados actualmente, estos recubrimientos se obtienen por conversión en baños de ácido fluorhídrico (HF) empleándolo incluso en su máxima concentración, 48% [7]. Sin embargo, es bien conocido que el HF es extremadamente corrosivo, muy tóxico por inhalación e ingestión y, en contacto con la piel, puede absorberse y provocar quemaduras graves, causar fetotoxicidad y afectar material genético [8].

Por tal razón, este proyecto busca estudiar una alternativa que permita sustituir el empleo de soluciones de HF y obtener recubrimientos de  $MgF_2$  que proporcionen similares o mejores propiedades morfológicas y químicas de biodegradación.

## 2. ESTADO DEL ARTE

### 2.1 IMPLANTES ORTOPÉDICOS DE USO TEMPORAL

En el transcurso de la historia, los materiales comúnmente empleados para la fabricación de implantes temporales como placas, tornillos, clavos, alambres, agujas y pines han sido los aceros inoxidable, titanio y sus aleaciones (Ti-6Al-4V) y ocasionalmente las aleaciones cobalto-cromo [1,2], debido a que soportan cargas elevadas sin presentar grandes deformaciones y poseen una elevada resistencia a la corrosión en la mayoría de los medios.

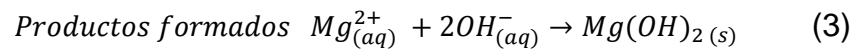
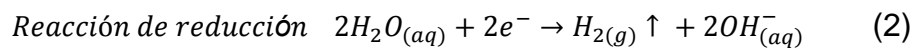
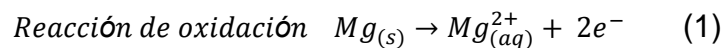
Sin embargo, estos materiales presentan una rigidez mecánica superior a la del hueso provocando el fenómeno de “stress-shielding” o protección del hueso contra la carga [4,9], lo que conlleva a que el hueso no funcione adecuadamente al no recibir los estímulos necesarios para su reparación, causando la pérdida de materia ósea. Además, en el caso del acero inoxidable, durante su permanencia en el cuerpo, éste puede liberar iones tóxicos para el organismo, causando enfermedades citotóxicas como inflamación, alergias, necrosis o cáncer [10]. Estos factores hacen necesaria una segunda intervención quirúrgica para la extracción del implante cuando ha finalizado el ciclo de reparación y recuperación de los tejidos, lo cual, implica riesgos para la salud del paciente, un mayor tiempo de rehabilitación, además de gastos adicionales en cirugía.

En este sentido, durante los últimos años, muchas investigaciones se han centrado en buscar materiales que, además de presentar propiedades mecánicas similares a las del hueso, sean biocompatibles y biodegradables. Dentro de los materiales metálicos recientemente estudiados en este campo, se destacan por su potencial aplicación el magnesio y sus aleaciones, debido a que su densidad ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ) y módulo elástico (20-40 GPa) son cercanas a las del hueso humano [11,12], lo que reduce en gran proporción el fenómeno de “stress-shielding”. Así mismo, se destaca el hecho de que el magnesio no es tóxico (su concentración normal en la sangre se encuentra entre 0,17 y 0,22  $\text{mg/cm}^3$ ) y sus productos de corrosión pueden ser excretados por la orina

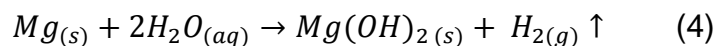
[1,3,4]. Además, es conocido por ser necesario para el metabolismo del calcio, fósforo, sodio, potasio y la vitamina C, ayudar en la distribución de minerales a través de las membranas celulares, y participar en el mantenimiento y reparación de células y tejidos [9,13].

## 2.2 CORROSIÓN Y BIOCMPATIBILIDAD DE ALEACIONES DE MAGNESIO

Sin embargo, pese a sus potenciales ventajas, el magnesio es uno de los elementos más activos en la serie electroquímica ( $E^{\circ}_{\text{red}}=-2,37\text{V}$ ), con tendencia a la transformación a su estado oxidado según las reacciones presentadas en las ecuaciones (1) - (3):



Estas reacciones se pueden englobar de forma general en la ecuación (4):



Su elevada actividad se traduce en una acusada velocidad de corrosión en medios fisiológicos, que puede traer como consecuencias negativas: i) la pérdida de la integridad mecánica del implante antes del periodo de recuperación del tejido óseo; y ii) la generación de grandes volúmenes de  $H_2$  como producto de la disolución acelerada de magnesio (ecuaciones (2) y (4)), siendo su valor límite de aceptación dentro del cuerpo de  $0,01 \text{ ml/cm}^3$  por día, y que provoca la formación de abultamientos alrededor de la zona implantada y bloqueo del flujo sanguíneo [14].

Esta pobre resistencia a la corrosión del magnesio se atribuye en gran medida a la presencia de impurezas, por lo cual se debe controlar principalmente la

concentración de hierro (35-50 ppm), cobre (100-300 ppm), níquel (20-50 ppm), cobalto y en menor proporción plata, ya que todos estos elementos funcionan como sitios catódicos en presencia de un medio corrosivo, lo que conduce a la corrosión del metal y consecuentemente, a problemas de toxicidad en el organismo [15,16].

Por otro lado, como ocurre en muchas de las aleaciones, la mayoría de los elementos aleantes que se emplean para incrementar las propiedades mecánicas pueden tener una influencia significativa sobre sus propiedades electroquímicas. En algunas circunstancias son beneficiosos en cuanto a la resistencia a la corrosión y en otras pueden ser extremadamente perjudiciales; paralelamente, en otros casos no se presenta influencia alguna o ésta es incierta [15].

En cuanto a las aleaciones de magnesio que actualmente se encuentran en estudio se destacan las aleaciones base Mg-Al-Zn (AZXX), debido a que presentan una menor velocidad de corrosión; tal es el caso de la aleación AZ91D. Sin embargo, esta aleación contiene una cantidad considerable de aluminio, por encima del nivel permisible en la sangre (4,8 µg/L), causando trastornos neurológicos tales como la demencia y la enfermedad de Alzheimer [16-18].

Por su parte, las aleaciones que contienen tierras raras (Mg-Y-RE o Mg-Zn-RE) son bien conocidas por mostrar buenas propiedades mecánicas, excelente moldeabilidad y buena resistencia a la corrosión. Entre las aleaciones de magnesio con contenido de tierras raras se destaca la aleación comercialmente denominada Elektron 21, cuya composición química se especifica en la Tabla1.

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

Nd	Gd	Zr	Zn	Mn	Fe	Ag	RE	Mg
2,7	1,2	0,49	0,4	0,001	0,003	0,01	4,2	balance

**Fuente:** A. Kielbus, *J. Achievements in Materials & Manufacturing Eng.*, 20, 2007 [19].

Sus excelentes características se dan como resultado del contenido de algunos de sus elementos aleantes tales como el neodimio, que brinda un efecto positivo en la resistencia a la tracción y que, junto con el gadolinio, estabilizan químicamente la aleación y exhiben propiedades anticancerígenas [20]. Así mismo, el circonio contribuye a la obtención de una estructura de grano fino, mejora las propiedades mecánicas, reduce la velocidad de corrosión de la aleación, y su toxicidad es baja. Por otro lado, el zinc se añade a las aleaciones de magnesio en cantidades suficientes para lograr endurecimiento por precipitación [19]; además, en el cuerpo humano, es necesario para que el sistema inmunitario trabaje apropiadamente; y juega un papel en la división y crecimiento de las células, al igual que en la cicatrización de heridas y en el metabolismo de los carbohidratos [21].

### **2.3 RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA DE $MgF_2$**

Los recubrimientos obtenidos por conversión química en soluciones ricas en fluoruro han sido estudiados por diversos autores [1,22-24] debido a su facilidad para formarse sobre el magnesio. La gran fuerza de unión que presenta el enlace ( $Mg^{2+}-F^-$ ) [24] crea, mediante reacciones químicas, una película no tóxica de  $MgF_2$  que, en medios fisiológicos, actúa como barrera entre el metal y el medio que lo rodea, retardando los procesos de corrosión [10]. Además, algunos autores han postulado que estos recubrimientos poseen excelentes propiedades de degradación en diversos medios, debido a la acción competitiva de los iones fluoruro ( $F^-$ ) y los iones presentes en el medio por los sitios de adsorción del recubrimiento, lo que produce una disolución progresiva de la película de  $MgF_2$  hasta que tiene lugar el inicio de la disolución de la aleación base [25].

El proceso de conversión química generalmente se realiza por inmersión del sustrato en soluciones con concentraciones del 40 al 48% v/v de HF [2]. En el año 2007 K. Chiu et al. [22] emplearon soluciones del 48% v/v de HF sobre piezas de magnesio puro obteniendo recubrimientos uniformes y densos. El

análisis de fases mostró que la capa resultante contenía fases de  $MgF_2$  tetragonal y algunos precipitados de  $Mg(OH)_2$ . Estudios de corrosión realizados mediante pruebas de inmersión, polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), realizadas en solución de Hank (fluido fisiológico simulado), dieron como resultado la disminución de la velocidad de corrosión del magnesio una vez sintetizado el recubrimiento al disminuir su densidad de corriente de corrosión cerca de 40 veces con respecto a la aleación base y aumentar su resistencia a la polarización aproximadamente 30 veces.

Por otro lado, en 2010, M. Carboneras et al. [3], realizaron tratamientos de conversión química a base de carbonatos y fluoruros sobre magnesio con 99% de pureza, con el fin de conocer cuál de los dos recubrimientos proporcionaba mejores propiedades para ser utilizado en prótesis temporales biodegradables de reparación ósea. Para la obtención de las películas de carbonato se empleó  $NaHCO_3$  al 9% v/v y para las de fluoruro de utilizó HF al 48 % v/v, con un tiempo de inmersión de 20 y 24h respectivamente. Los resultados mostraron que las películas de carbonato eran porosas y presentaban agrietamiento, mientras que las sintetizadas en solución de fluoruros resultaron uniformes y delgadas. Sin embargo; debido a la formación de  $Mg(OH)_2$  y  $MgO$ , tanto los recubrimientos de carbonatos como los de fluoruro presentaron corrosión severa a los pocos días.

Posteriormente, en otros estudios realizados en el siguiente año, los mismos autores [4], compararon la cinética de degradación del Mg puro y la aleación AZ31, ambos previamente tratados por conversión química en una solución de HF al 48% v/v. Los resultados obtenidos por medio de pruebas de inmersión de 11 días y de espectroscopía de impedancia electroquímica en medio de cultivo celular, demostraron que el tratamiento con HF era una manera eficaz de reducir la velocidad de corrosión. De igual forma, varios investigadores más han estudiado la síntesis de recubrimientos de  $MgF_2$  a base de HF utilizando como sustrato diferentes aleaciones de magnesio encontrándose resultados similares [8,26].

De todo el anterior análisis se destaca que la mayoría de las investigaciones realizadas hasta ahora han empleado ácido fluorhídrico (HF) como precursor. Sin embargo, es conocido que el HF es una sustancia altamente peligrosa, ya que por inhalación produce la irritación de las vías respiratorias, causando quemaduras, inflamación y edema pulmonar. Además, por contacto con la piel, se producen quemaduras que pueden no ser visibles de forma inmediata, penetrar el tejido cutáneo y atacar los tejidos subyacentes y los huesos, (actúa disminuyendo los niveles de calcio del cuerpo, produciendo la muerte por hipocalcemia [27]). Es por ello que actualmente existen diversas investigaciones con el fin de sustituir esta solución y así minimizar los efectos negativos en el ser humano.

Entre las posibles alternativas para la sustitución parcial o completa del HF se destaca la propuesta por M. Pereda et al. [28], quienes en el 2010 guiaron sus investigaciones a la elaboración de recubrimientos biocompatibles sobre el magnesio puro por inmersión en soluciones de 0,1 y 1,0 M de KF. La caracterización microestructural y los ensayos electroquímicos revelaron la formación de una capa protectora de  $\text{KMgF}_3$  sobre la superficie del magnesio inmersa en la solución de 0,1M KF, lo que permitió el aumento de la resistencia a la corrosión comparada con la muestra tratada con 1,0M de KF, que a su vez presentó la formación de una película de  $\text{MgF}_2$ . Basados en estos resultados, en 2013 L. Wu et al. [2] evaluaron la superficie del recubrimiento formado en la aleación AZ31 inmersa en una solución de 0,1M KF a pH 7,5. Los resultados obtenidos fueron consistentes con los establecidos por Pereda, al confirmar la presencia de una capa interna de un espesor de aproximadamente 300nm compuesta por  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{MgF}_2$  y una capa exterior de 260nm comprendida por  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgF}_2$  y  $\text{KMgF}_3$  que reducen la velocidad de corrosión de la aleación.

Otra alternativa interesante es el empleo de sales de bifluoruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , debido a que este compuesto posee una baja volatilidad, es fácil de manipular en estado sólido y, en comparación con el HF, trae contraindicaciones menos severas para el ser humano [29]. Las soluciones

basadas en  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se emplean industrialmente como pretratamiento previo a la deposición de recubrimientos, con el fin de mejorar la adherencia y la resistencia a la corrosión del sustrato. En investigaciones previas se ha empleado el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  como activador superficial o aditivo para mejorar la resistencia a la corrosión de diferentes recubrimientos de Ni-P y Ni-B sobre el magnesio y sus aleaciones obtenidos por la técnica de electroless [30,31]. En todos los casos se ha concluido que el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  no solo actúa minimizando la formación de productos de corrosión y favoreciendo la iniciación del proceso de electroless, sino que además aumenta la adherencia del recubrimiento al sustrato.

Varios autores [30,31] han obtenido muy buenos resultados en cuanto al mejoramiento de las propiedades fisicoquímicas de diversos recubrimientos que han sido sometidos a un pretratamiento o tratamiento con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . No obstante, algunos trabajos han confirmado la existencia de una forma de optimizar aún más estas propiedades por medio de un pretratamiento o adición del hidróxido de sodio (NaOH) en la solución de tratamiento. Estudios realizados por C.L. Chu et al. [32], han demostrado que al incorporar NaOH en una solución electrolítica para la producción de recubrimientos sobre una aleación de magnesio con fines biomédicos, se mejora considerablemente la resistencia a la corrosión, reduciendo la porosidad y aumentando la adherencia del recubrimiento.

Sin embargo, debido al reciente interés en este campo de la investigación, y a pesar de que diversos autores han presentado aportes muy importantes en la búsqueda y estudio de fuentes alternativas al HF en el campo de la biomedicina, la información sigue siendo aún muy escasa. Basado en todo lo anterior, el presente trabajo pretende evaluar el comportamiento del bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) como precursor en la síntesis de recubrimientos de  $\text{MgF}_2$  sobre la aleación de magnesio Elektron 21 y el estudio de la influencia del NaOH como pretratamiento, en la mejora de las propiedades del recubrimiento para su posterior uso en la fabricación de implantes ortopédicos temporales con propiedades biodegradables.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar recubrimientos de  $MgF_2$  a partir de una fuente alternativa al HF sobre la aleación Elektron 21 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos.

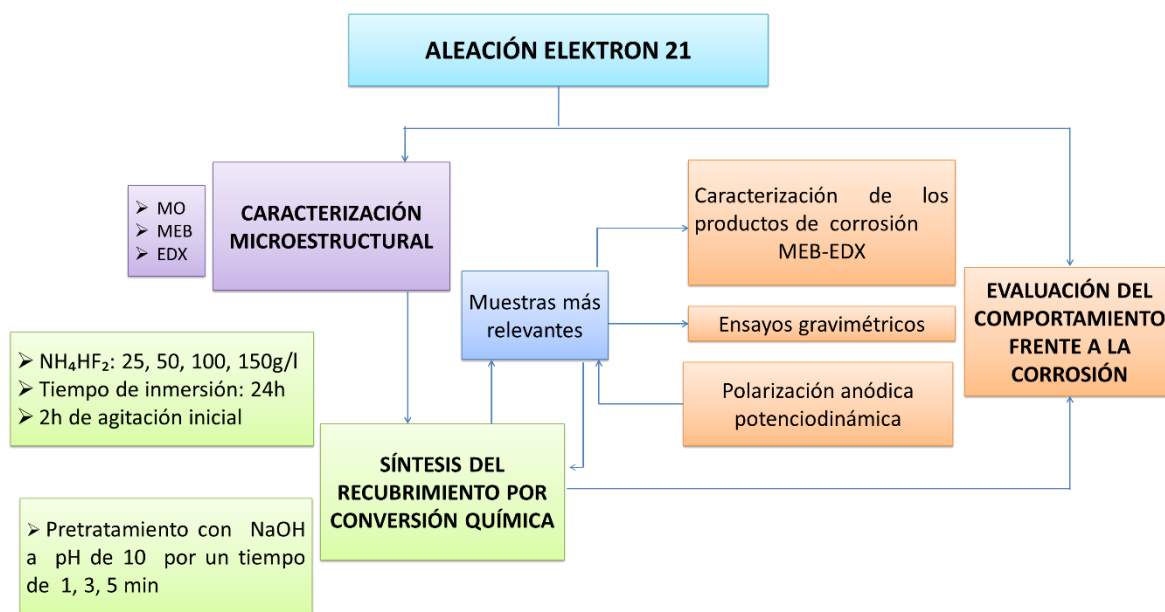
#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Desarrollar recubrimientos de fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ) sobre la aleación Elektron 21 teniendo en cuenta diferentes variables de síntesis.
- Caracterizar los recubrimientos obtenidos empleando técnicas microscópicas óptica y electrónica de barrido.
- Evaluar el grado de protección de los recubrimientos mediante medidas gravimétricas y electroquímicas in vitro.

## 4. METODOLOGÍA

La Figura 1 muestra un diagrama esquemático del procedimiento seguido durante el desarrollo del proyecto.

**Figura 1.** Representación gráfica del procedimiento.



### 4.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN BASE

El material utilizado durante la investigación fue la aleación de magnesio Elektron 21 suministrada por la compañía Magnesium Elektron Ltd (Reino Unido), y cuya composición nominal en porcentaje en peso es: 2,6-3,1% Nd; 1,0-1,7% Gd; 0,2-0,5% Zn; 0,3-0,4% Zr y magnesio como balance.

Previo a la caracterización microestructural, la aleación fue desbastada con papel de carburo de silicio hasta la granulometría P1200 y, posteriormente, fue pulida con pasta de diamante de 3 y 1 μm hasta obtener una superficie especular. Finalmente, ésta fue atacada con una solución de ácido pícrico (4g ácido pícrico, 100ml etanol y 0,7ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) según lo establecido por la norma ASTM E-407 [33].

La caracterización microestructural de la aleación se realizó mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (MEB) empleando el microscopio óptico OLYMPUS GX71 y el microscopio electrónico QUANTA FEG 650, equipado con detectores de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y de análisis por espectroscopia de energía dispersiva de energía de rayos X (EDX).

#### **4.2 SÍNTESIS DE LOS RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA**

Para la síntesis de los recubrimientos, las muestras se prepararon previamente mediante desbaste con papel de SiC hasta granulometría P1200, se lavaron con agua destilada y se secaron con aire caliente. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de recubrimientos por conversión química mediante la inmersión de las muestras en soluciones acuosas de bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) a concentraciones de 25, 50, 100, 150g/l, a temperatura ambiente, agitación durante las primeras 2h (para evitar la formación de burbujas en el recubrimiento) y fijando el tiempo de inmersión a 24h, después del cual las muestras fueron lavadas con agua destilada y secadas. Así mismo, con el fin de evaluar el efecto del pretratamiento superficial, las muestras fueron también pretratadas en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a pH 10 por un tiempo de 1, 3 y 5 min, con el fin de activar la superficie.

Con el fin de realizar un estudio comparativo utilizando otras fuentes de fluoruro, se realizaron recubrimientos por conversión química con ácido fluorhídrico al 10% en volumen y en una solución con 1,6% v/v de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y 1,0M NaF, en todos los casos a un tiempo de inmersión de 24h, condiciones previamente estudiadas por otros investigadores [34,35].

#### **4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS**

La caracterización de los recubrimientos se realizó mediante MEB-EDX empleando el mismo equipo utilizado en la caracterización microestructural de la aleación base.

#### 4.4 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

Con el fin de evaluar el grado de protección que ofrecen los recubrimientos frente a la corrosión, se realizaron ensayos electroquímicos de polarización anódica potenciodinámica y de gravimetría. Estos ensayos se realizaron a  $37 \pm 0,5$  °C en solución de Hank, cuya composición se presenta en la tabla 2.

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

CaCl <sub>2</sub>	Glucosa	NaCl	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	KCl	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>
0,19	1,00	8,00	0,19	0,40	0,06	0,06	0,06	0,35

##### 4.4.1 Polarización anódica potenciodinámica

Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se realizaron con un potenciostato AUTOLAB PGSTAT302N, empleando una celda de tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), el electrodo auxiliar de platino (Pt), y las muestras con y sin recubrimiento el electrodo de trabajo con un área de exposición de 1 cm<sup>2</sup>.

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/cm<sup>2</sup>.

Finalmente, con los datos arrojados por el equipo, se establecieron los parámetros característicos de un proceso de corrosión como son el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ), potencial de picadura ( $E_{pic}$ ) y rango de pasivación ( $E_{pic}-E_{corr}$ ).

##### 4.4.2 Ensayos gravimétricos

Se realizaron ensayos gravimétricos a las muestras sin y con recubrimiento, según lo establecido por la norma ASTM G1-90 [36] y G31-72 [37]. Para ello, en primer lugar, se determinaron la masa y el área de exposición de las

muestras, para luego ser sumergidas en solución Hank a  $37\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  por un tiempo de exposición total de 30 días, durante el cual las muestras fueron extraídas a diferentes tiempos intermedios. Posteriormente, se lavaron con agua destilada, se secaron en una estufa a  $120^{\circ}\text{C}$  durante 30min y, finalmente, se registró su variación en masa a lo largo del proceso de corrosión. De igual forma, se llevó un registro fotográfico del aspecto de la superficie de las muestras en cada tiempo.

#### **4.4.3 Caracterización de los productos de corrosión**

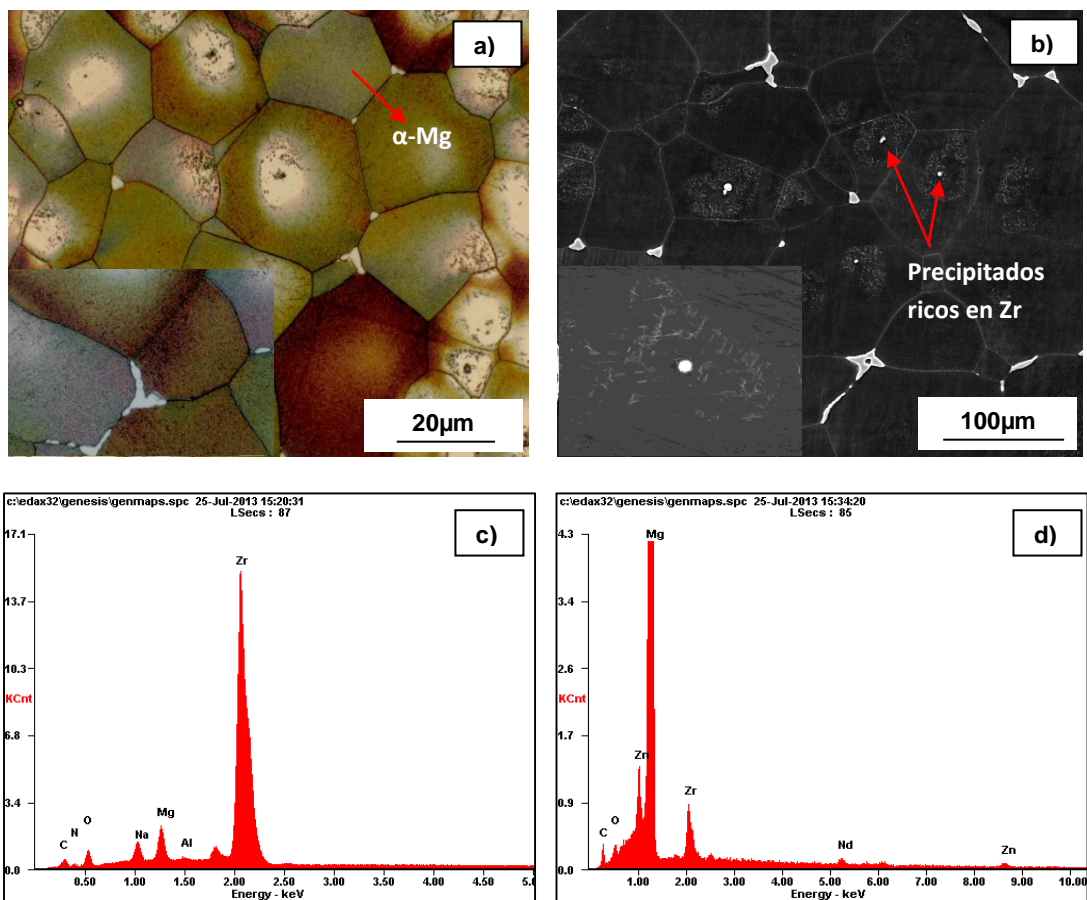
Se seleccionaron las muestras más representativas del proceso de corrosión de los ensayos gravimétricos y se llevó a cabo la caracterización superficial y transversal mediante MEB-EDX con el mismo equipo empleado para la caracterización microestructural de la aleación base y de los recubrimientos.

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN BASE

La figura 2a muestra la micrografía óptica de la aleación Elektron 21, cuya matriz está conformada por granos equiaxiales de  $\alpha$ -Mg y una fase intermetálica constituida de magnesio y elementos de tierras raras  $Mg_{12}(Nd_x, Gd_{1-x})$  que aparece en los límites de grano. La formación de esta fase es debido a la sustitución parcial del Nd por Gd ya que sus radios atómicos son similares ( $r_{Gd}=0,1802$  nm y  $r_{Nd}=0,1821$  nm) [19]. Por otro lado, dentro de los granos equiaxiales se observan precipitados globulares ricos en Zr rodeados de una fase acicular de Zn-Zr (figura 2b). Los espectros obtenidos por EDX tanto de los precipitados como de la fase acicular se muestran en las figuras 2c y 2d.

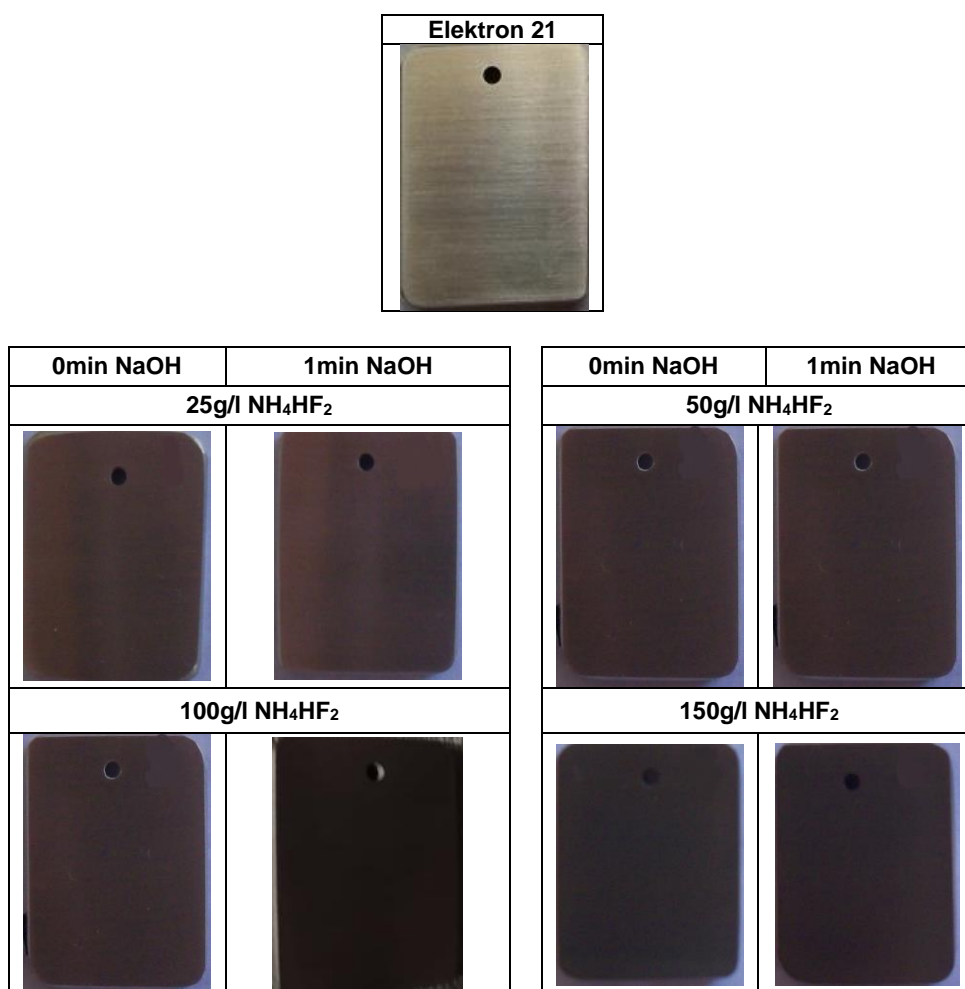
**Figura 2.** a) Micrografía óptica y b) Micrografía electrónica de barrido de la aleación Elektron 21. Análisis EDX de: c) precipitados globulares y d) fase acicular.



## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

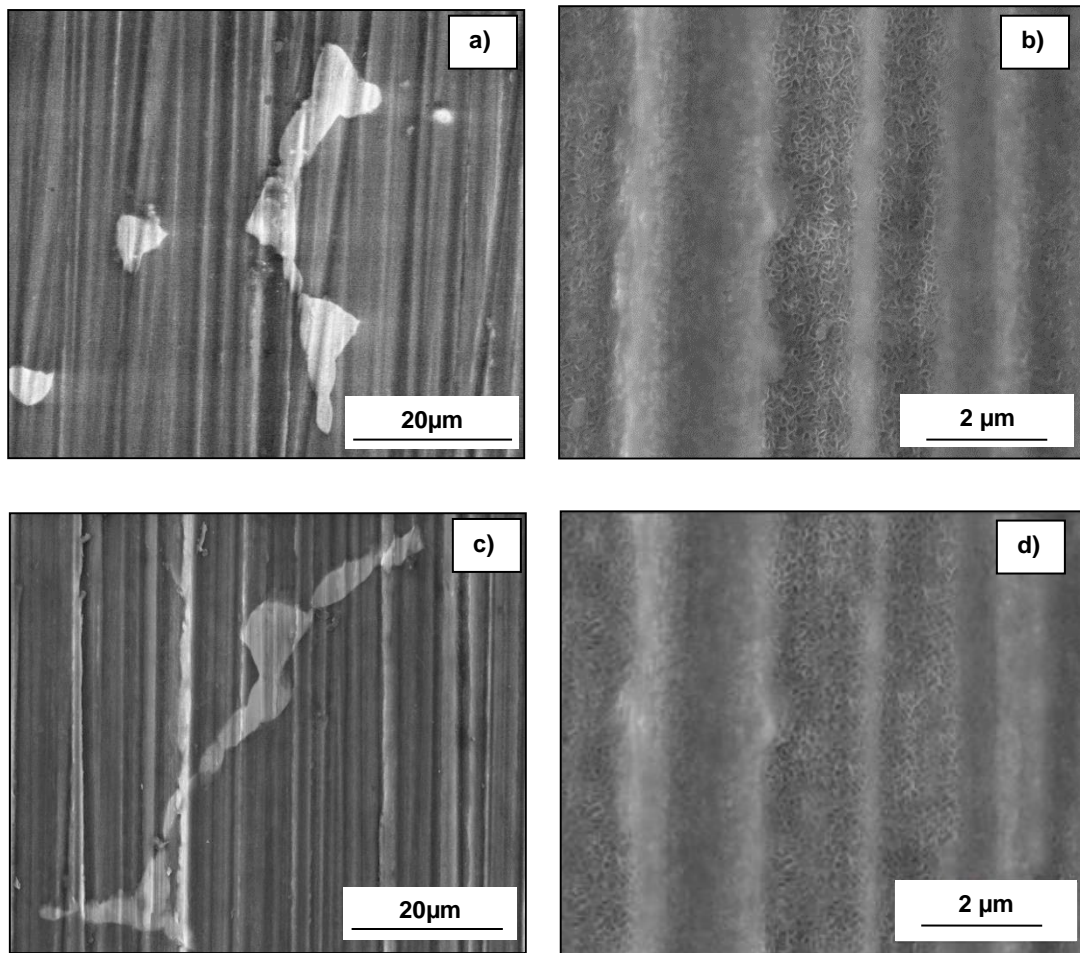
En la Figura 3 se muestran las macrográficas de la aleación base, y las muestras recubiertas bajo diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  entre 25 y 150g/l para un tiempo de inmersión de 24h con y sin pretratamiento de activación previo en solución de NaOH a pH 10. Se puede observar un color gris metálico característico de la aleación Elektron 21 sin recubrimiento, mientras que los recubrimientos sintetizados con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  presentan un color bronce uniforme cuya tonalidad se vuelve más oscura a medida que aumenta la concentración de bifluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ).

**Figura 3.** Macrográficas de la aleación Elektron 21 recubierta por inmersión en solución de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  bajo diferentes concentraciones, sin y con pretratamiento en NaOH.



Con el fin de conocer la influencia del NaOH en la formación de los recubrimientos, se trataron muestras con NaOH a un pH 10 durante 1 y 5min (Figuras 4). Se puede observar que tras pretratamiento en NaOH, la superficie de la aleación presenta exclusivamente formación de una película uniforme cuya morfología es característica de los hidróxidos, posiblemente de hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) (Figuras 4 b y d) debido a la reacción de la superficie con la solución de pretratamiento y que es estable en medios alcalinos.

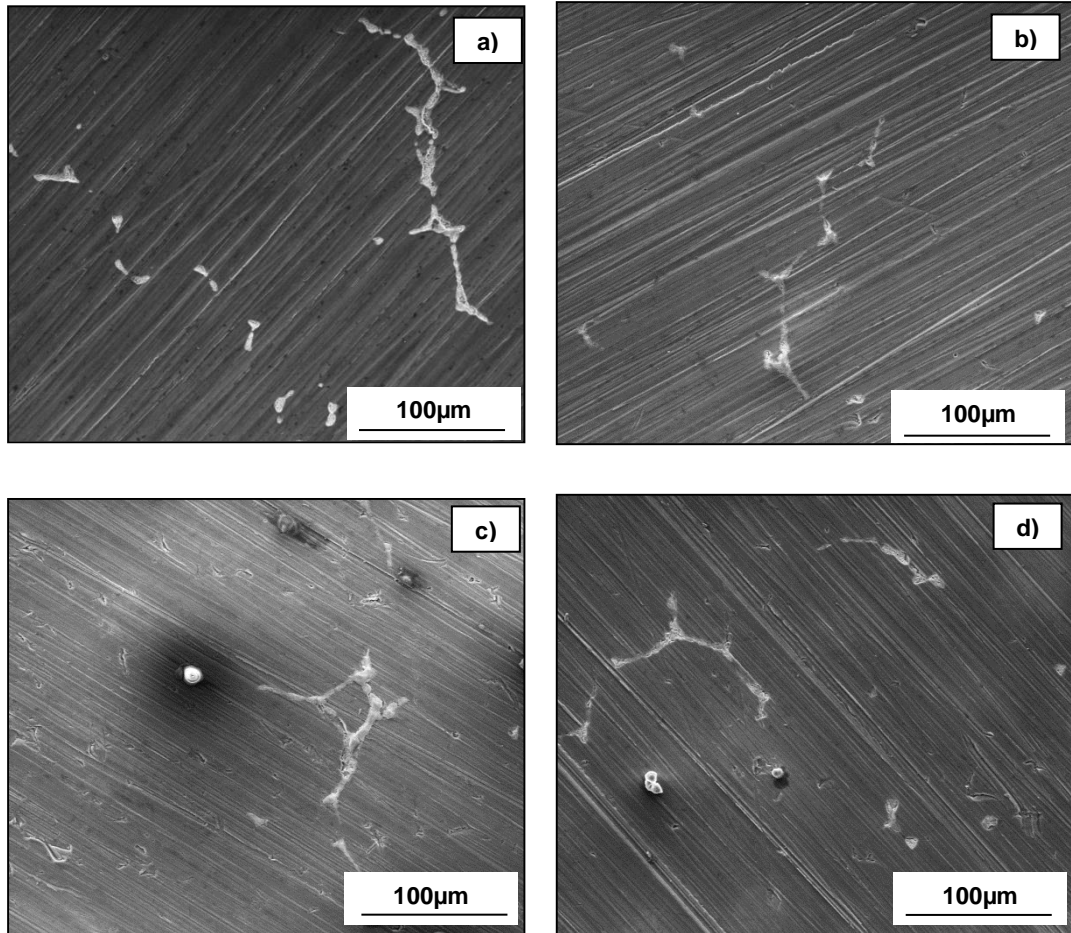
**Figura 4.** Micrografías electrónicas de sustrato pretratado en NaOH: **a)** y **b)** 1min y **c)** y **d)** 5min



Por otro lado, en la Figura 5 se muestran las micrografías electrónicas tomadas de las muestras recubiertas bajo las concentraciones de 25, 50, 100 y 150g/l  $NH_4HF_2$ , donde se puede apreciar todavía las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial, indicativo de que el recubrimiento debe ser de

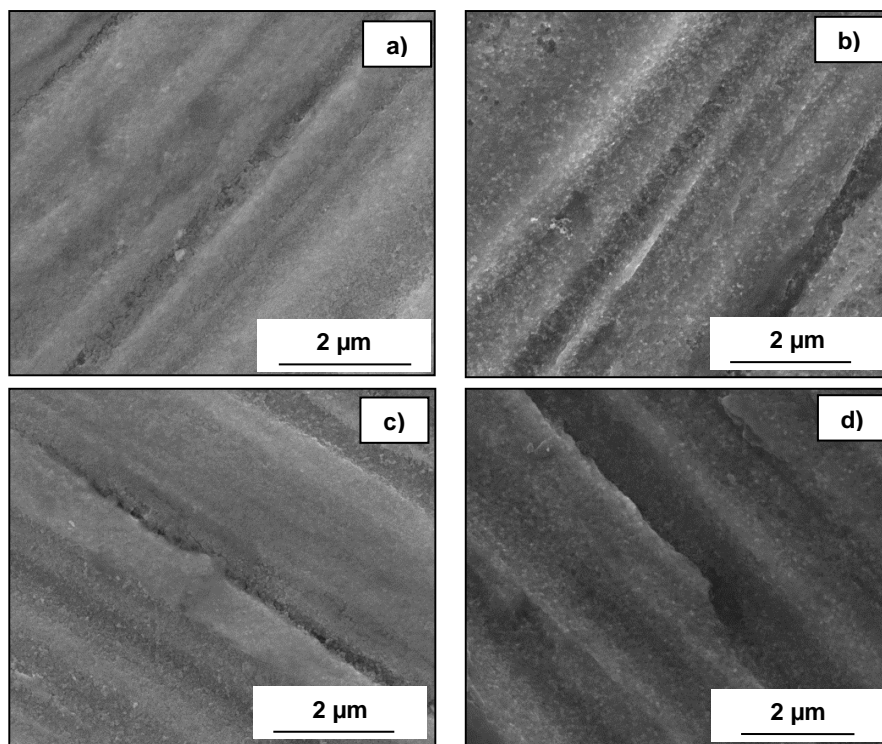
bajo espesor. En este sentido, un análisis más detallado (Figura 6), muestra la existencia de una película muy fina formada sobre la aleación base, que se hace más evidente a medida que aumenta la concentración de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en la solución de tratamiento.

**Figura 5.** Micrografías electrónicas de los recubrimientos formados a concentraciones de: **a)** 25, **b)** 50, **c)** 100, **d)** 150g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y con un pretratamiento a 1min en NaOH.

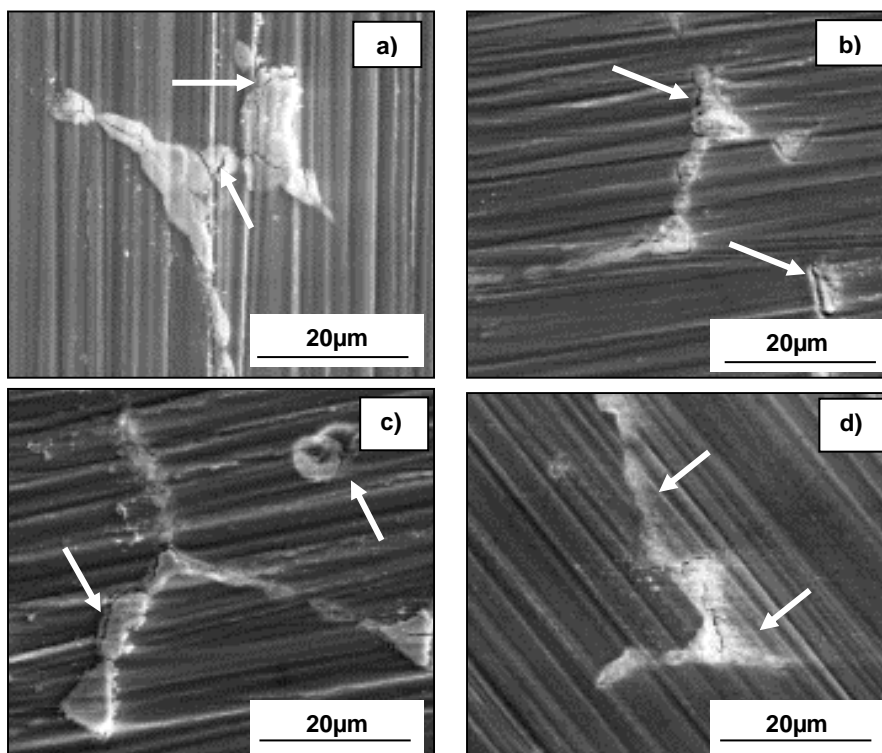


Por su parte, con el fin de conocer la influencia del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se estudiaron las concentraciones de 25 y 150g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . En estas muestras existe de manera adicional un ataque y disolución de la fase intermetálica (indicado con flechas blancas), que se acentúa conforme aumenta su concentración (Figuras 7).

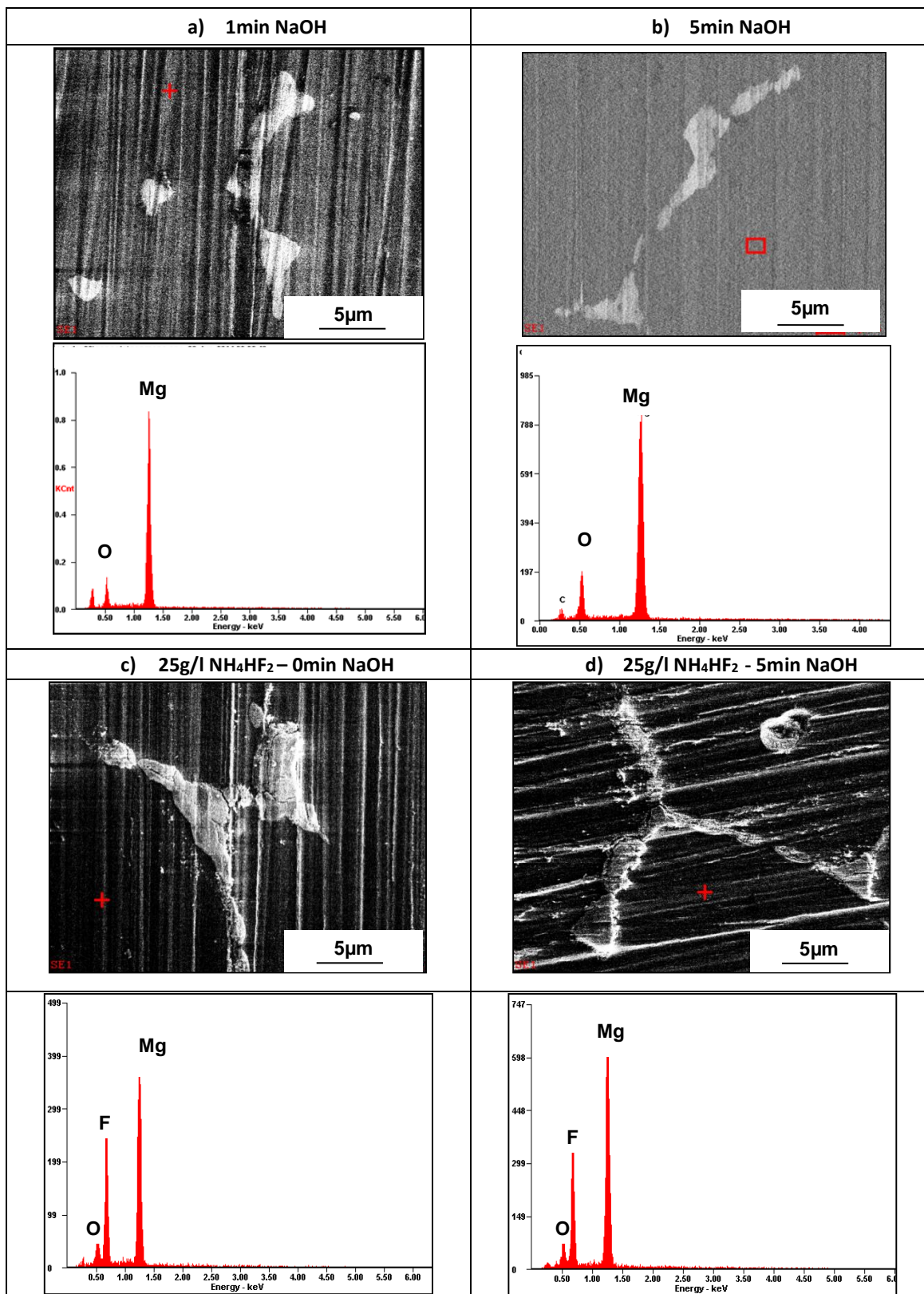
**Figura 6.** Detalle de los recubrimientos formados a concentraciones de: **a)** 25, **b)** 50, **c)** 100, **d)** 150g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y con un pretratamiento a 1min en NaOH.



**Figura 7.** Micrografías electrónicas de recubrimientos sintetizados con 25, 150g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y con pretratamiento en NaOH a un tiempo de: **a)** y **b)** 0min, **c)** y **d)** 5min.



**Figura 8.** Análisis EDX de la película formada por pretatamiento en NaOH: **a)** 1min, **b)** 5min; y en con 25g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  **c)** sin y **d)** con pretatamiento durante 5min.



Con objeto de poder determinar la composición de las películas formadas, se llevó a cabo un análisis de EDX a bajo voltaje de aceleración (5keV) (Figura 8) con el fin de minimizar la penetración del haz electrónico en la muestra y poder determinar con mayor precisión la composición de la superficie. El análisis EDX de las muestras pretratadas con NaOH confirma que la película formada sobre la superficie está constituida principalmente de magnesio y oxígeno, lo que sugiere la presencia de  $Mg(OH)_2$  y cuya formación es más acusada para mayores tiempos de inmersión en la solución de pretratamiento. Por otro lado, los recubrimientos sin y con pretratamiento superficial presentan principalmente de magnesio, flúor y oxígeno en su composición. Posiblemente la interacción de la película de  $Mg(OH)_2$  (formada naturalmente o durante el pretratamiento) con la solución de  $NH_4HF_2$ , da lugar a la formación de un nuevo recubrimiento mixto de  $Mg(OH)_x F_{2-x}$  ya reportado en otras investigaciones previas [35,38].

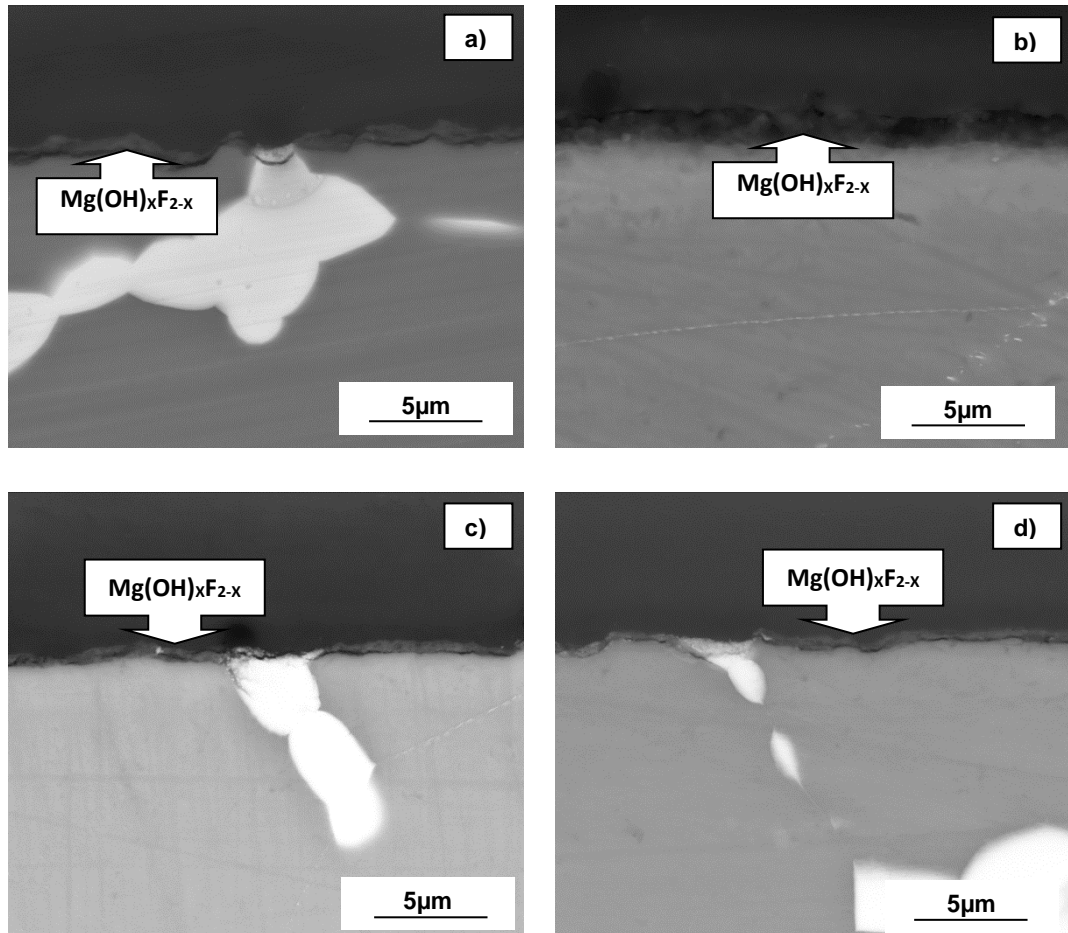
**Tabla 3.** Composición química de los recubrimientos sintetizados.

		Matriz %At			Relación F/Mg
		OK	FK	MgK	Matriz
<b>25g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub></b>	<b>0min NaOH</b>	7,6	32,0	60,4	0,53
	<b>1min NaOH</b>	3,4	32,0	64,6	0,50
	<b>5min NaOH</b>	6,9	28,3	64,8	0,44
<b>150g/l MH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub></b>	<b>0min NaOH</b>	6,0	26,4	67,6	0,39
	<b>1min NaOH</b>	7,3	22,5	70,3	0,32
	<b>5min NaOH</b>	6,9	32,7	60,4	0,54

Adicionalmente, en la Tabla 3 se presentan los porcentajes atómicos del Mg, F y O, siendo este último no cuantitativo. Es interesante resaltar que la relación (F/Mg) no muestra una variación significativa entre los diferentes recubrimientos.

Por otro lado, con el fin de conocer el espesor de las capas, en la Figura 9 se muestran las micrografías electrónicas de la sección transversal de los recubrimientos obtenidos a 25 y 150g/l  $NH_4HF_2$  sin y con pretratamiento inicial. En todos los casos, se puede observar la formación de una capa mixta de  $Mg(OH)_x F_{2-x}$ , cuyo espesor alcanza aproximadamente entre 0,5 y 1,0 micrómetros.

**Figura 9.** Micrografías electrónicas de las secciones transversales de los recubrimientos sintetizados en solución de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (25 y 150 g/l): **a)** y **b)** sin pretratamiento; **c)** y **d)** con pretratamiento de 5min.

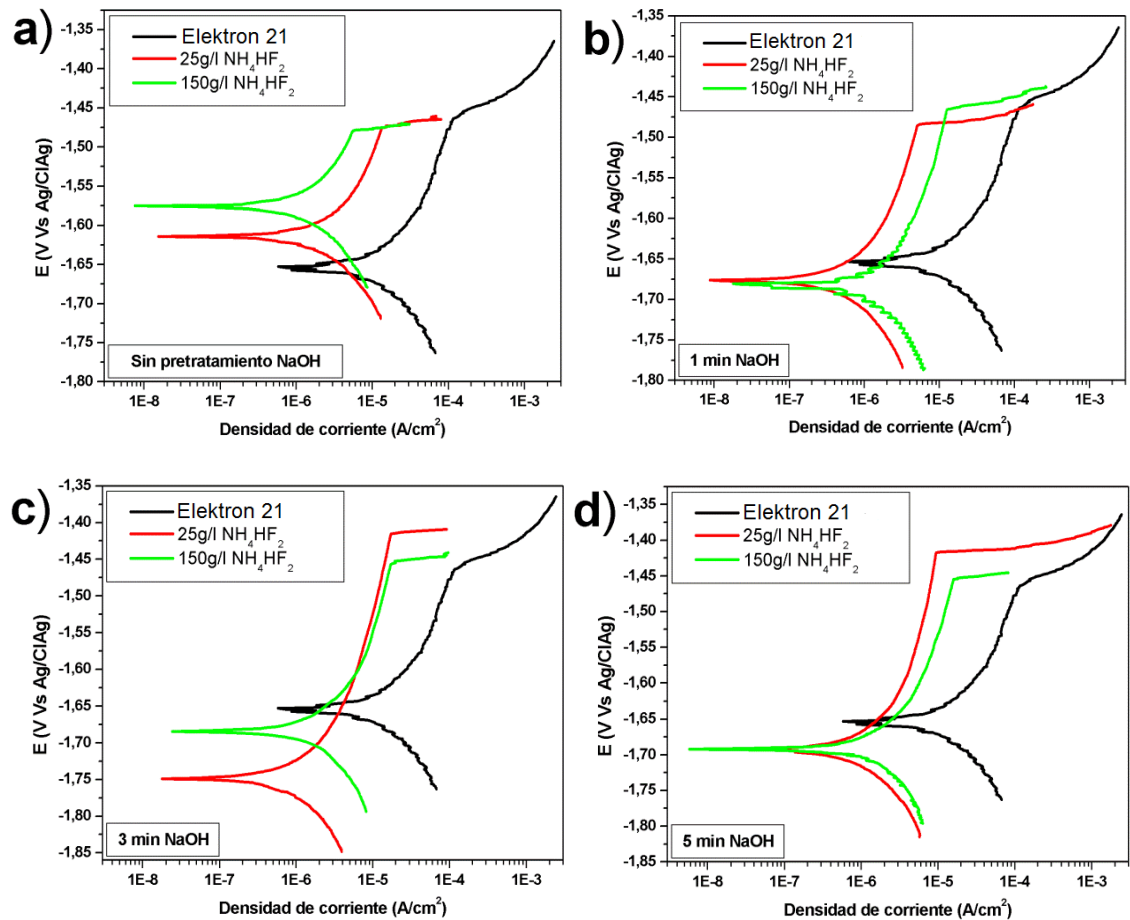


### 5.3 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN

#### 5.3.1 POLARIZACIÓN ANÓDICA POTENCIODINÁMICA

En la Figura 10 se presentan las curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación base y las muestras recubiertas bajo diferentes tiempos de pretratamiento con  $\text{NaOH}$ , en función de la concentración de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

**Figura 10.** Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación Elektron 21 y las muestras recubiertas: **a)** sin pretratamiento; y pretratadas con NaOH durante **b) 1 min, c) 3 min y d) 5 min**, en función de la concentración de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

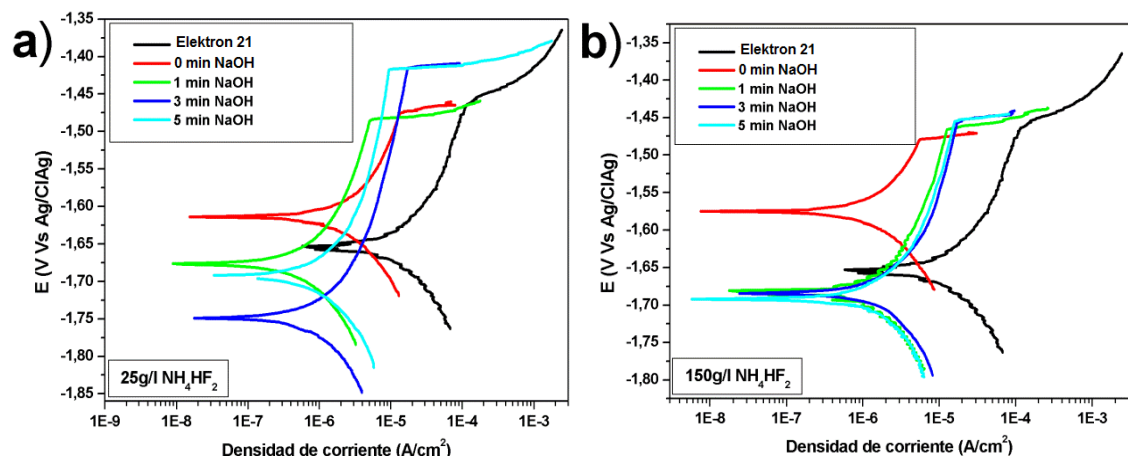


Se observa que la aleación base presenta una aceptable resistencia a la corrosión en solución Hank, al poseer una zona de pasivación de 180mV con una densidad de corriente de corrosión de  $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . Este hecho se atribuye en gran medida a la presencia de elementos aleantes en la matriz de magnesio como las tierras raras, que suministran ciertas características protectoras a la aleación.

Por otro lado, se puede evidenciar que, en general, todos los recubrimientos mejoran el comportamiento frente a la corrosión de la aleación al disminuir la densidad de corriente de corrosión en alrededor de un orden de magnitud y, en el caso de las muestras activadas superficialmente, se observa que el pretratamiento aumenta ligeramente la zona de pasivación del material a

valores entre 190 y 330 mV. Cabe resaltar que dicho aumento en la resistencia a la corrosión fue más pronunciado en las muestras pretratadas recubiertas bajo la concentración de 25g/l de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

**Figura 11.** Curvas de polarización anódica potenciodinámica de la aleación Elektron 21 y las muestras recubiertas con concentraciones de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  de: **a)** 25 g/l y **b)** 150 g/l, en función de los diferentes tiempos de pretratamiento de NaOH.



Con respecto al tiempo de pretratamiento en NaOH, en la Figura 11 se muestra su efecto sobre las curvas de polarización anódica potenciodinámica a las diferentes concentraciones de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  estudiadas. En este sentido, se observa que al aplicar el pretratamiento y aumentar el tiempo de exposición en NaOH el carácter pasivo de los recubrimientos mejora, sin embargo, la densidad de corriente de corrosión no varía de forma significativa entre los diferentes recubrimientos de cada concentración de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . En principio este hecho parece indicar que, para tiempos cortos de ensayo, la formación de la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  durante el pretratamiento, que posteriormente se convierte en  $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$ , confiere al material cierto grado de protección y pasividad que se incrementa con el aumento del tiempo de pretratamiento. Sin embargo, al presentar el mismo tipo de estructura ( $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$ ) la velocidad de corrosión de las películas es similar.

En la Tabla 4 se resumen los parámetros electroquímicos más importantes obtenidos de las curvas de polarización presentadas anteriormente y de igual

forma los pertenecientes a los recubrimientos obtenidos partir de HF al 10% y NaF al 1M [34-35]. Como se observa las densidades de corriente ( $i_{corr}$ ) de los recubrimientos obtenidos a base de HF y NaF son de órdenes menores en comparación con los demás recubrimientos, lo que les confiere una mayor resistencia a la corrosión. No obstante, estos parámetros son obtenidos en tiempos cortos de ensayos; por lo cual, se hace necesaria la realización de pruebas de gravimetría con el fin de estudiar el comportamiento frente a la corrosión en largos periodos de tiempo.

**Tabla 4.** Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización presentadas en las Figuras 10 y 11 y de los recubrimientos a partir de 10% HF y 1M NaF.

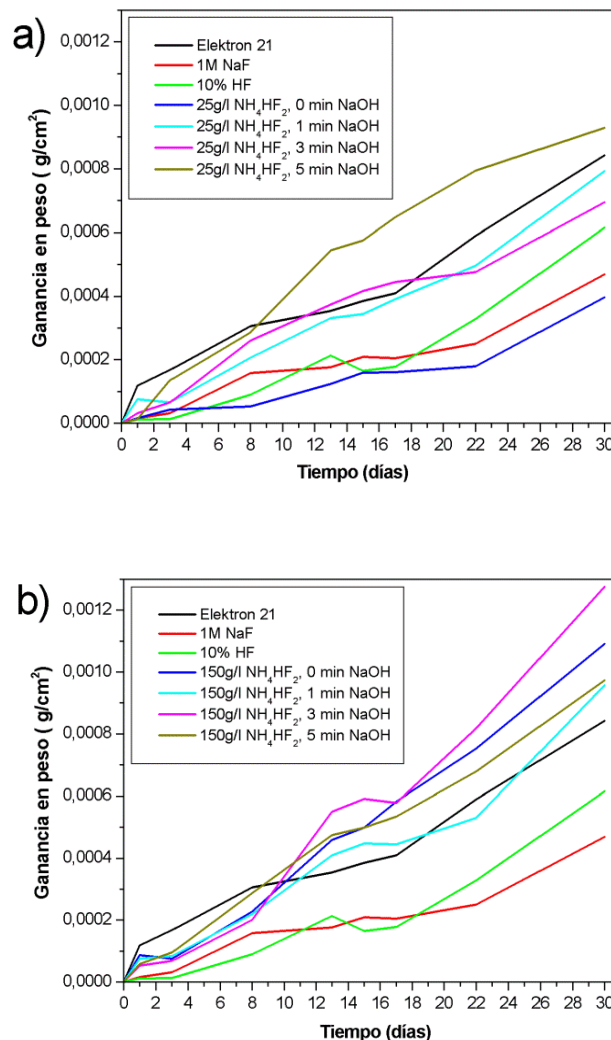
	$E_{corr}$ [V]	$E_{pic}$ [V]	$i_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_{pic} - E_{corr}$ [mV]	$E_{corr}$ [V]	$E_{pic}$ [V]	$i_{corr}$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$E_{pic} - E_{corr}$ [mV]
<b>Elektron 21</b>	-1,65	-1,47	9,5E-06	180				
<b>10% HF</b>	-1,45	-1,39	5,4E-08	55				
<b>1M NaF</b>	-1,58	-1,51	1,1E-07	70				
<b>Pretratamiento NaOH</b>	<b>25 g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub></b>				<b>150 g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub></b>			
<b>0 min</b>	-1,61	-1,47	1,8E-06	140	-1,57	-1,47	8,7E-07	100
<b>1min</b>	-1,67	-1,48	1,5E-07	190	-1,68	-1,47	7,5E-07	210
<b>3min</b>	-1,74	-1,41	5,5E-07	330	-1,68	-1,46	1,3E-06	220
<b>5min</b>	-1,69	-1,42	8,1E-07	270	-1,69	-1,45	1,1E-06	240

### 5.3.2 ENSAYOS GRAVIMÉTRICOS DE CORROSIÓN

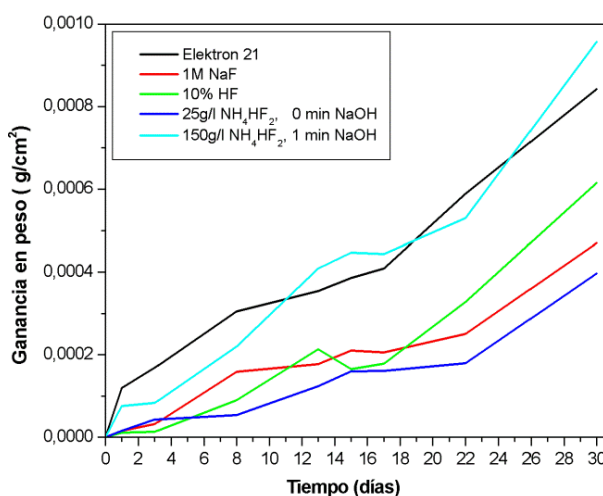
Con objeto de poder evaluar el comportamiento de los recubrimientos a tiempos más prolongados de inmersión se realizaron ensayos gravimétricos de corrosión durante 30 días de inmersión que permitieron además tener mayor criterio a la hora de evaluar los posibles efectos de la concentración de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> y el tiempo de pretratamiento en NaOH en su resistencia a la corrosión. En este sentido, la Figura 12 presenta los resultados de los ensayos gravimétricos realizados durante 30 días, donde se observa que todas las muestras poseen

ganancia en masa y, por lo tanto, formación de productos de corrosión sobre su superficie. Así mismo, se evidencia que los recubrimientos bajo la concentración de 25g/l de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  exhiben mejores resultados, revelando para todos los casos (excepto en las muestras pretratadas durante 5 minutos en NaOH) disminución en ganancia en masa respecto a la aleación base y las muestras recubiertas a 150g/l de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , lo que es consistente con los resultados obtenidos mediante los ensayos de polarización.

**Figura 12.** Variación en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank para la aleación de magnesio Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta bajo diferentes condiciones: **a)** 25g/l de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y **b)** 150g/l de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .









































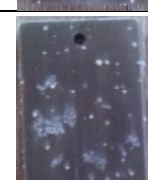
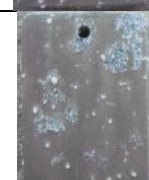
**Figura 13.** Análisis comparativo entre la aleación de magnesio Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta en medios de síntesis con diferentes fuentes de flúor.



Se destaca el recubrimiento obtenido en una concentración de 25g/l de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> sin pretratamiento como el de mejor comportamiento en los ensayos gravimétricos, llegando incluso a poseer una menor ganancia en peso que la de los recubrimientos tomados como referencia, ampliamente investigados y con excelentes respuestas, como son los obtenidos en soluciones al 10%(v/v) de HF y al 1,0M de NaF (Figura 13).

La Figura 14 presenta las macrográficas de las muestras ensayadas gravimétricamente a diferentes tiempos de inmersión, donde se presenta el estado de ataque y la formación de productos de corrosión. En general, todas las muestras experimentan un proceso de corrosión localizada cuya agresividad aumenta con el tiempo de inmersión. Para la aleación base, este proceso se extiende a lo largo de la superficie de forma tan acelerada que, incluso desde 1 día de inmersión, se convierte en corrosión generalizada, provocando una considerable ganancia en masa debido a la acusada acumulación de productos de corrosión.

**Figura 14.** Macrografías de la aleación base sin recubrir y los diferentes tipos de recubrimientos evaluados para diferentes tiempos de ensayo en solución Hank.

	0 DÍA	1 DÍA	3 DÍA	15 DÍA	30 DÍA
<b>Elektron 21</b>					
<b>10% HF</b>					
<b>1,0M NaF</b>					
<b>25g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 0min NaOH</b>					
<b>25g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 1min NaOH</b>					
<b>25g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 5min NaOH</b>					
<b>150g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 0min NaOH</b>					
<b>150g/l NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 1min NaOH</b>					



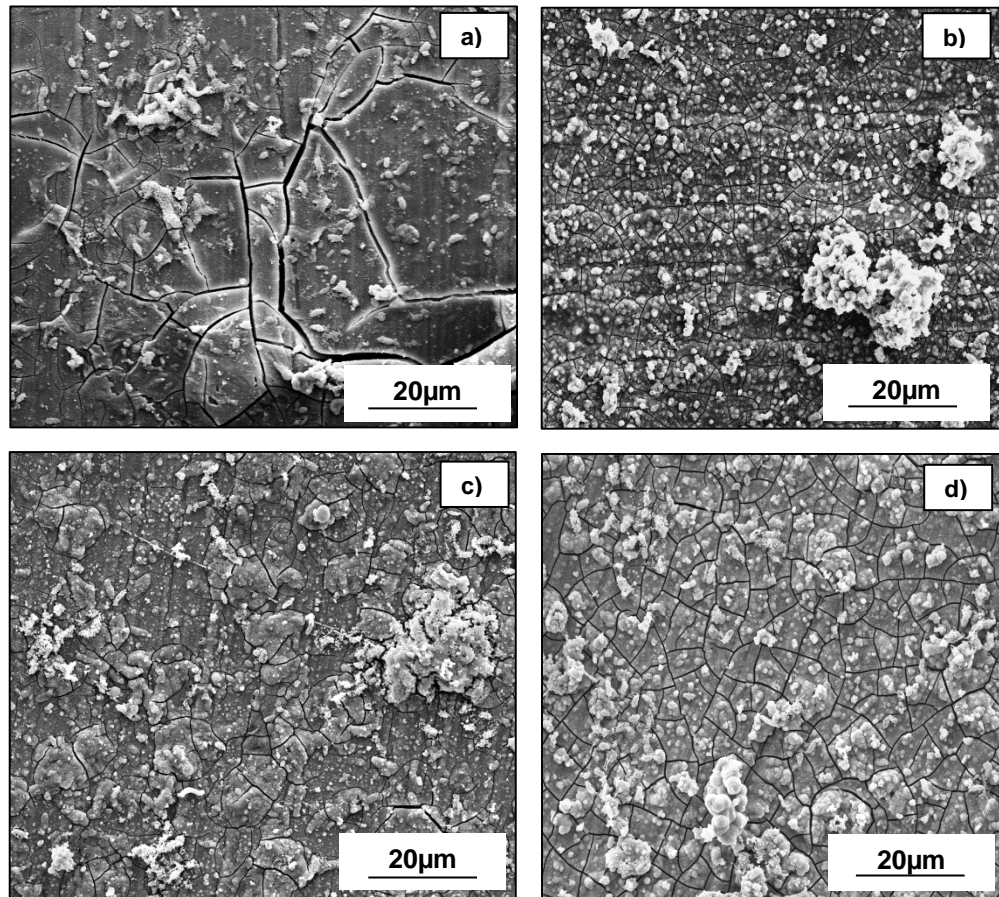
Por otro lado, en el caso de las muestras recubiertas con NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> se observa que desde tiempos iniciales de inmersión aparecen los primeros núcleos de corrosión localizada, que aumentan en número a través del tiempo, de tal manera que sobre la superficie se generan productos de corrosión cuya acumulación es mayor en los recubrimientos bajo la concentración de 150g/l.

Curiosamente, en los recubrimientos alternativos en 10%(v/v) HF y 1,0M de NaF el proceso de corrosión toma más tiempo en hacerse evidente, ya que es hasta los 3 días de inmersión que aparece el ataque localizado sobre su superficie. No obstante, a partir de este momento el proceso de corrosión avanza aceleradamente y al final de los ensayos gravimétricos el nivel de ataque de las muestras es comparable con el de las recubiertas en la concentración de 25g/l de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>.

### 5.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Finalmente, con el fin de estudiar la morfología y composición de los productos de corrosión, se realizó un análisis mediante MEB-EDX de algunas de las muestras expuestas a 30 días de inmersión en solución Hank. En las micrografías electrónicas mostradas en la Figura 15 se observa que todas las muestras recubiertas en NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> experimentan un mecanismo de corrosión similar, debido a que presentan una capa de corrosión notoriamente agrietada y, sobre ella, ciertos precipitados que aumentan en número con la concentración y el tiempo de pretratamiento con NaOH, lo que explicaría por qué la muestra que presenta menor ganancia en masa es la recubierta a 25g/l sin pretratamiento con NaOH.

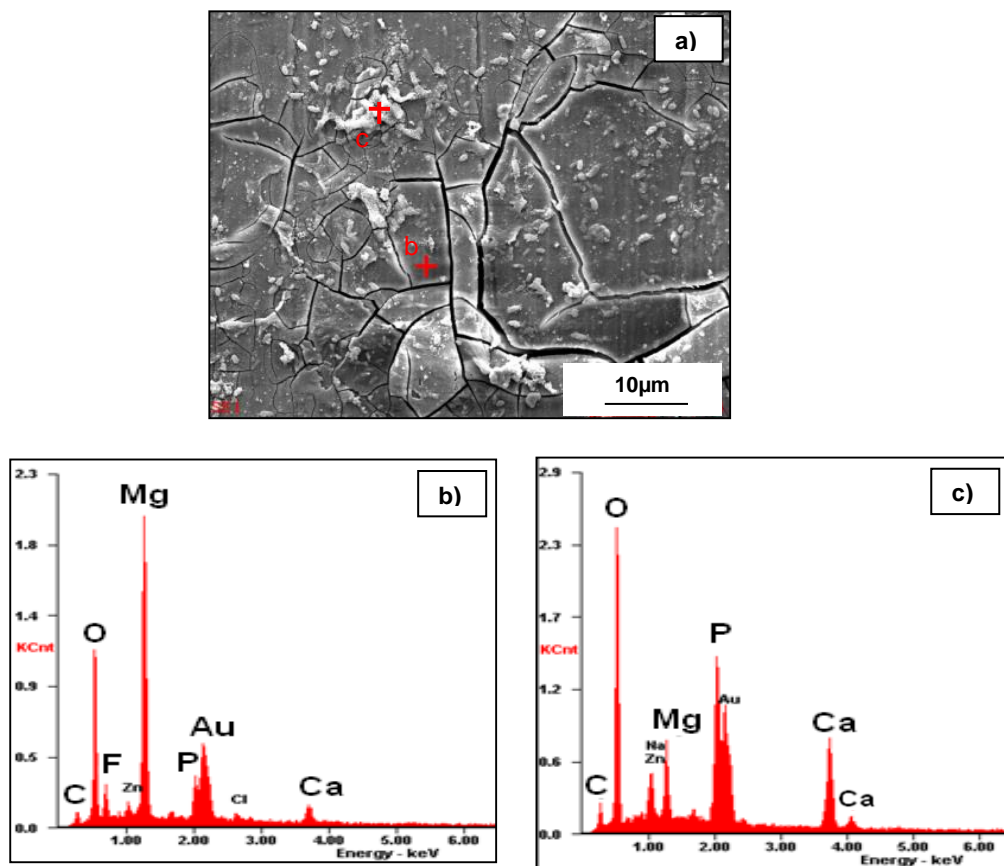
**Figura 15.** Micrografías electrónicas superficiales de las muestras recubiertas bajo diferentes condiciones de síntesis después de su inmersión en solución Hank por tiempos de 30 días: **a)** 0 min-25 g/l, **b)** 5 min-25 g/l, **c)** 0 min -150 g/l y **d)** 5 min -150 g/l.



Con el fin de determinar la composición de los productos de corrosión se realizó un análisis EDX sobre diferentes puntos de la superficie de las muestras, Figura 16. Los resultados revelaron que, en todas las muestras, la capa agrietada está conformada principalmente por O, Mg y F, indicando que el recubrimiento no se ha disuelto completamente y que sobre él se ha formado una capa de productos de corrosión que posiblemente corresponde a  $Mg(OH)_2$ , cuyo agrietamiento se debe a la deshidratación que sufre como consecuencia del proceso de secado, Figura 16 (a,b). Por otro lado, el análisis EDX sobre los precipitados señala que están constituidos principalmente por O, P y Ca, elementos provenientes de la solución Hank que al entrar en contacto con la

muestra dan lugar a la formación de algún tipo de fosfato de calcio, Figura 16(c). Un análisis más detallado de los espectros de EDX y la composición elemental de los precipitados revela que la relación  $Ca/P$  es aproximadamente 1,10, lo que indica la formación de un fosfato de calcio, hecho que podría favorecer la biocompatibilidad del recubrimiento.

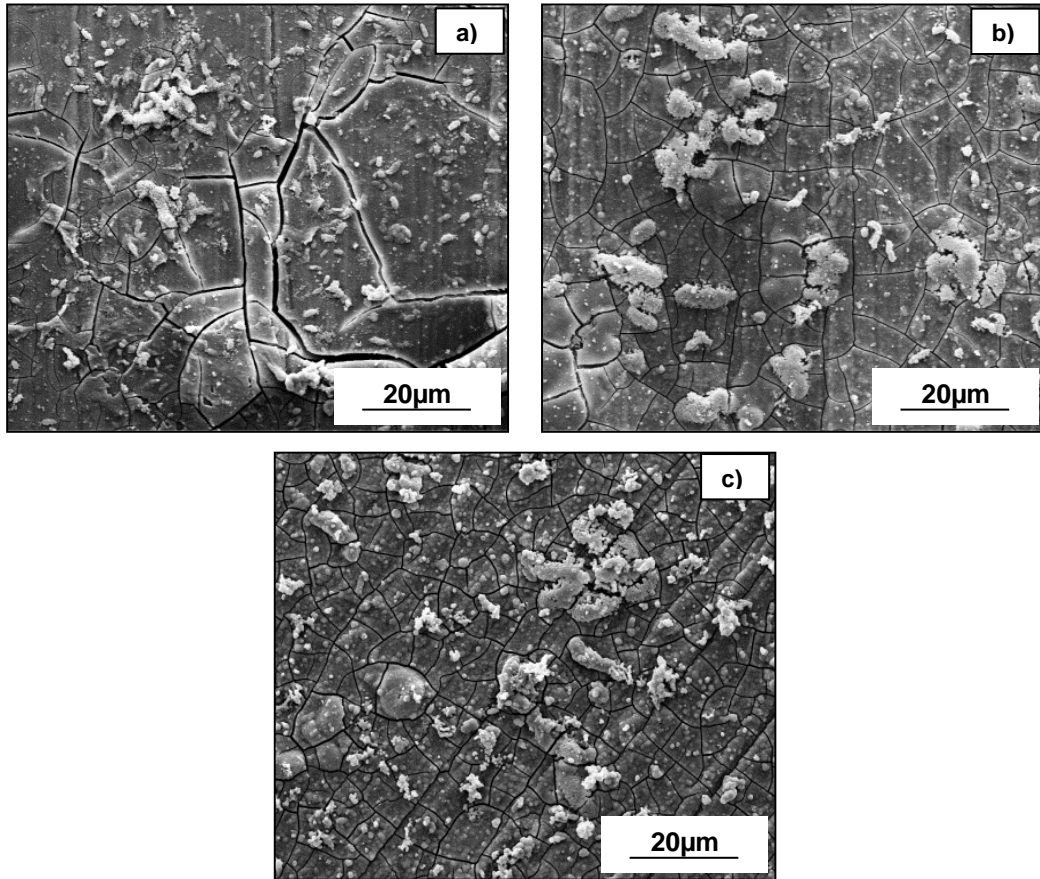
**Figura 16.** Análisis MEB-EDX de la muestra sin pretratamiento con NaOH recubierta en solución de 25g/l de  $NH_4HF_2$ : **a)** Micrografía electrónica de barrido; análisis EDX de **b)** película superficial y **c)** precipitados formados sobre la película.



En lo que respecta a las películas alternativas en 10%(v/v) HF y 1,0M de NaF, Figura 17, se observa que presentan un proceso de corrosión similar al de los recubrimientos sintetizados en  $NH_4HF_2$ . Sin embargo, la acumulación del fosfato cálcico sobre la superficie no es tan acusada, siendo únicamente mayor

que la del recubrimiento a 25g/l de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sin pretratamiento con  $\text{NaOH}$ , lo que es consistente con los resultados de los ensayos gravimétricos.

**Figura 17.** Micrografías electrónicas superficiales de las muestras recubiertas en soluciones de: **a)** 25g/l de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sin pretratamiento, **b)** 10%(v/v)  $\text{HF}$  y **c)** 1,0M de  $\text{NaF}$ .



## 6. CONCLUSIONES

1. Los recubrimientos desarrollados por conversión química desarrollados mediante inmersión en solución de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  con y sin pretratamiento superficial se encuentran principalmente constituidos por una película mixta de  $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$  que alcanza espesores entre 0,5 y 1,0 micrómetros.
2. Para tiempos cortos de ensayo en medio fisiológico simulado, los recubrimientos sintetizados muestran una mejoría en la resistencia a la corrosión con respecto a la aleación base, al mostrar una disminución en la densidad de corriente de alrededor de un orden de magnitud y un aumento del carácter pasivo que se incrementa con el empleo de pretratamiento en solución alcalina de hidróxido de sodio.
3. Sin embargo, para tiempos más prolongados de ensayo, todas las muestras presentan un proceso de corrosión localizada por picadura, lo que da a la formación de productos de corrosión de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y fosfato de calcio. Dicha degradación es más acentuada a medida que aumenta la concentración de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y el tiempo de pretratamiento, de tal forma que finalmente las mejores condiciones se evidencian en los recubrimientos obtenidos a 25g/l  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sin pretratamiento.
4. Es posible obtener recubrimientos de carácter biodegradable que permitan proteger a la aleación de magnesio Elektron 21 empleando  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en bajas concentraciones y sin pretratamiento superficial previo, como fuente alternativa al empleo de ácido fluorhídrico como solución de tratamiento. No obstante, es necesario realizar otros estudios con el fin de optimizar la película mixta de  $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$  formada sobre la aleación Elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos temporales.

## 7. RECOMENDACIONES

1. Realizar ensayos de espectroscopia de impedancia para obtener de forma complementaria el mecanismo de degradación de los recubrimientos obtenidos.
2. Realizar ensayos de evolución de hidrógeno en fluido fisiológico simulado, para cuantificar la cantidad de gas producido.
3. Realizar un análisis más detallado de la composición de las películas formadas mediante XPS (Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X), técnica que en la actualidad no se encuentra disponibles en la universidad y es de difícil acceso en otras universidades o centros.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CARBONERAS, M, et al. Comportamiento frente a la corrosión y biocompatibilidad in vitro/in vivo de la aleación AZ31 modificada superficialmente. *Revista de metalurgia*, 47 (3) 2011.
- [2] WU, Liping; JUNHUA, Dong y WEI, Ke. Potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0.1M KF solution. *Electrochimica Acta* 105 (2013) 554– 559.
- [3] CARBONERAS, M, et al. Escudero. Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea. *Revista de metalurgia*, 46 (1) 2010.
- [4] CARBONERAS, M; GARCÍA, Alonso y ESCUDERO, M.L. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corrosion Science* 53 (2011) 1433-1439.
- [5] WITTEA, Frank, et al. Degradable Biomaterials Based On Magnesium Corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 63– 72.
- [6] BOGADO, E Cesar y ZANCHETTA, R José. Osteoporosis: fisiopatología, diagnósticos, prevención y tratamiento. Disponible en la web: <http://books.google.es/books?id=EG6551xqwAIC&pg=PA396&lpg=PA396&dq=fluor+tratamiento+osteoporosis&source=bl&ots=UA30Bdzh4x&sig=sx0iJPu9S2PWVNeLe5wfk8Mzx0&hl=es&sa=X&ei=d-UuU673KpPGkQeZ8YGoBQ&sqi=2&ved=0CGMQ6AEwCA#v=onepage&q=fluor%20tratamiento%20osteoporosis&f=false>.
- [7] CHIU K.Y, et al. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 590–598.

- [8] ELSENTRIECY, Hassan H; KAZUHISA, Azumi y HIDETAKA, Konno. Effect of surface pretreatment by acid pickling on the density of stannate conversion coatings formed on AZ91 D magnesium alloy. *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 532–537.
- [9] YANYING, Zhu, et al. Growth and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science* 257 (2011) 6129–6137.
- [10] YING Chen, et al. Effect of fluoride coating on in-vitro dynamic degradation of Mg-Zn. *Materials Letters* 65 (2011) 2568–2571
- [11] GU Xue-Nan y ZHENG Yu-Feng. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Front. Mater. Sci. China* 2010, 4(2): 111–115.
- [12] CHOUDHARY, Lokesh y SINGH RAMAN, R.K. Magnesium alloys as body implants: Fracture mechanism under dynamic and static loadings in a physiological environment. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 916–923.
- [13] ASL, Yu. Disorders of magnesium and phosphorus. In: Goldman L, Ausiello D, eds. *Cecil Medicine*. 23rd ed. Philadelphia, Pa: Saunders Elsevier; 2007: chap 120.
- [14] XIUFANG, Cui, et al. Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. *Applied Surface Science* 257 (2011) 9703– 9709.
- [15] GUANG LING, Song and ATRENS, Andrej. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloy. *Advances Engineering Materials* (1999) 1.
- [16] WITTE, Frank, et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current opinion in solid state and material science* 12(2008) 63-72.
- [17] KAISA, VIRTANEN Sanna. Biodegradable Magnesium and Mg Alloys: Corrosion Biocompatibility. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1600–1608

**[18]** HORNBERGER, H; VIRTANEN, S y BOCCACCINI, A.R. Biomedical coating on Mg alloys- A review. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2442–2455.

**[19]** KIEŁBUS. Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, volume 20, January-February de 2007.

**[20]** KUBÁSEK, J. y VOJTĚCH, D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg–RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 1215–1225.

**[21]** MedlinePlus. Información de salud para usted. Biblioteca nacional de EE.UU. Disponible en:  
<http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/002416.htm>

**[22]** CHIU, K.Y; WONG, M.H. y CHEN, F.T, H.C. Man. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 590–598.

**[23]** WITTE, F, et al. In vivo corrosion studies and corrosion protection of magnesium alloys LAE442. *Acta Biomater* 2010,6.1792-9.

**[24]** SEITZ, J. M, et al. Comparison of the corrosion behavior of coated and uncoated magnesium alloys in and vitro corrosion environment. *Adv Eng Mater* 2011;13(9): B313-23.

**[25]** MERTZ, W. The essential trace elements. En: *Science*, 1981, vol. 213, p 1332-1338.

**[26]** LI, Jian-zhong, et al. Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution. *Trans. Nonferrous Met.Soc. China* 19 (2009) 50-54.

**[27]** Resumen de Datos de Seguridad y Factores de Riesgo en el Manejo de Sustancias Químicas. Ácido fluorhídrico. Universidad de Sonora. Disponible en la wed:

<http://www.qb.uson.mx/PISSA/frames/hojas/ACIDO%20FLUORHIDRICO%20.pdf>.

**[28]** PEREDA, M. D, et al. Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1772–1782

**[29]** XIPING, Lei, et al. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni–P plating on magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 4058–4063.

**[30]** CORREA, E, et al. Nickel–boron plating on magnesium and AZ91D alloy by a chromium-free electroless process. *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3088–3093.

**[31]** ZULETA, A, et al. Effect of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  on deposition of alkaline electroless Ni–P coatings as a chromium-free pre-treatment for magnesium. *Corrosion Science* 55 (2012) 194–200.

**[32]** CHU, C. L, et al. Fabrication and degradation behavior of micro-arc oxidized biomedical magnesium alloy wires. *Surface & Coatings Technology* 213 (2012) 307–312.

**[33]** AMERICAN STANDART ASSOCIATION. Apply standards more effectively ASTM E-407. May 2011. 22p.

**[34]** BRICEÑO URBINA, H. A. y CÁCERES REMOLINA, L. F (2013). Estudio de la degradación de películas de  $\text{MgF}_2$  desarrolladas sobre aleaciones de magnesio de uso potencial en la fabricación de implantes ortopedicos. Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

**[35]** CABRERA GUAQUIDA, J. A. y LETCHER HERNÁNDEZ, Y. F. (2014). Influencia del tiempo de tratamiento y la concentración de flúor en el mecanismo de formación y degradación de recubrimientos biodegradables sobre la aleación de magnesio elektron 21 empleando soluciones  $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaF}$ .

Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

**[36]** AMERICAN STANDART ASSOCIATION. Apply standards more effectively ASTM G1-90. January 1999. 2p.

**[37]** AMERICAN STANDART ASSOCIATION. Apply standards more effectively G31-72(2004). 2p.

**[38]** ROJAS FLOREZ, L. A. (2013). Síntesis y evaluación de recubrimientos de MgF<sub>2</sub> empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN STANDART ASSOCIATION. Apply standards more effectively ASTM E-407. May 2011. 22p.

AMERICAN STANDART ASSOCIATION. Apply standards more effectively ASTM G1-90. January 1999. 2p.

AMERICAN STANDART ASSOCIATION. Apply standards more effectively G31-72(2004). 2p.

ASL, Yu. Disorders of magnesium and phosphorus. In: Goldman L, Ausiello D, eds. Cecil Medicine. 23rd ed. Philadelphia, Pa: Saunders Elsevier; 2007: chap 120.

BOGADO, E. Cesar y ZANCHETTA R. José. Osteoporosis: fisiopatología, diagnósticos, prevención y tratamiento. Disponible en la web: <http://books.google.es/books?id=EG6551xqwAIC&pg=PA396&lpg=PA396&dq=fluor+tratamiento+osteoporosis&source=bl&ots=UA30Bdzh4x&sig=sx0iJPu9S2PWVNeLe5wfk8Mzx0&hl=es&sa=X&ei=d-UuU673KpPGkQeZ8YGoBQ&sqi=2&ved=0CGMQ6AEwCA#v=onepage&q=fluor%20tratamiento%20osteoporosis&f=false>.

BRICEÑO URBINA, H. A. y CÁCERES REMOLINA, L. F (2013). Estudio de la degradación de películas de  $MgF_2$  desarrolladas sobre aleaciones de magnesio de uso potencial en la fabricación de implantes ortopedicos. Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

CABRERA GUAQUIDA, J. A. y LETCHER HERNÁNDEZ, Y. F. (2014). Influencia del tiempo de tratamiento y la concentración de flúor en el mecanismo de formación y degradación de recubrimientos biodegradables sobre la aleación de magnesio elektron 21 empleando soluciones  $H_3PO_4$ -NaF. Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

CARBONERAS, M, et al. Comportamiento frente a la corrosión y biocompatibilidad in vitro/in vivo de la aleación AZ31 modificada superficialmente. *Revista de metalurgia*, 47 (3) 2011.

CARBONERAS, M, et al. Escudero. Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea. *Revista de metalurgia*, 46 (1) 2010.

CARBONERAS, M; GARCÍA, Alonso y ESCUDERO, M.L. Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium. *Corrosion Science* 53 (2011) 1433-1439.

CHEN, Ying, et al. Effect of fluoride coating on in-vitro dynamic degradation of Mg-Zn. *Materials Letters* 65 (2011) 2568–2571

CHU, C.L, et al. Fabrication and degradation behavior of micro-arc oxidized biomedical magnesium alloy wires. *Surface & Coatings Technology* 213 (2012) 307–312.

CHIU, K.Y, et al. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 590–598.

CORREA, E, et al. Nickel–boron plating on magnesium and AZ91D alloy by a chromium-free electroless process. *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3088–3093.

CHOUDHARY, Lokesh y SINGH RAMAN R.K. Magnesium alloys as body implants: Fracture mechanism under dynamic and static loadings in a physiological environment. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 916–923.

ELSENTRIECY, Hassan H; KAZUHISA, Azumi y HIDETAKA, Konno. Effect of surface pretreatment by acid pickling on the density of stannate conversion coatings formed on AZ91 D magnesium alloy. *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 532–537.

GU, Xue-Nan y ZHENG, Yu-Feng. A review on magnesium alloys as biodegradable materials. *Front. Mater. Sci. China* 2010, 4(2): 111–115.

GUANG LING, Song and ATRENS, Andrej. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloy. *Advances Engineering Materials* (1999) 1.

HORNBERGER, H; VIRTANEN, S. y BOCCACCINI, A.R. Biomedical coating on Mg alloys- A review. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2442–2455.

KAISA VIRTANEN, Sanna. Biodegradable Magnesium and Mg Alloys: Corrosion Biocompatibility. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 1600–1608

KIEŁBUS. Microstructure and mechanical properties of Elektron 21 alloy after heat treatment. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*, volume 20, January-February de 2007.

KUBÁSEK, J y VOJTĚCH, D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg–RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23(2013) 1215–1225.

LI, Jian-zhong, et al. Corrosion action and passivation mechanism of magnesium alloy in fluoride solution. *Trans. Nonferrous Met.Soc. China* 19 (2009) 50-54.

MedlinePlus. Información de salud para usted. Biblioteca nacional de EE.UU. Disponible en: <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/002416.htm>

PEREDA, M. D, et al. Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1772–1782.

Resumen de Datos de Seguridad y Factores de Riesgo en el Manejo de Sustancias Químicas. Ácido fluorhídrico. Universidad de Sonora. Disponible en la [web](#):

<http://www.qb.uson.mx/PISSA/frames/hojas/ACIDO%20FLUORHIDRICO%202.pdf>.

ROJAS FLOREZ, L. A. (2013). Síntesis y evaluación de recubrimientos de MgF<sub>2</sub> empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación elektron 21 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas.

SEITZ, J. M, et al. Comparison of the corrosion behavior of coated and uncoated magnesium alloys in and vitro corrosion environment. *Adv Eng Mater* 2011;13(9): B313-23.

WITTEA, Frank, et al. Degradable Biomaterials Based On Magnesium Corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 63–72.

WITTE, F, et al. In vivo corrosion studies and corrosion protection of magnesium alloys LAE442. *Acta Biomater* 2010,6.1792-9.

WU, LIPING; JUNHUA, Dong y WEI, Ke. Potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0.1M KF solution. *Electrochimica Acta* 105 (2013) 554– 559.

XIUFANG, Cui, et al. Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. *Applied Surface Science* 257 (2011) 9703– 9709.

XIPING, Lei, et al. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni–P plating on magnesium alloys. *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) 4058–4063.

YANYING, Zhu, et al. Growth and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science* 257 (2011) 6129–6137.

ZULETA, A., et al. Effect of  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  on deposition of alkaline electroless Ni–P coatings as a chromium-free pre-treatment for magnesium. *Corrosion Science* 55 (2012) 194–200.