

**INFLUENCIA DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO Y LA CONCENTRACIÓN DE
FLUOR EN EL MECANISMO DE FORMACIÓN Y DEGRADACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS BIODEGRADABLES SOBRE LA ALEACIÓN DE
MAGNESIO ELEKTRON 21 EMPLEANDO SOLUCIONES H_3PO_4 -NaF**

JORGE ARMANDO CABRERA GUAQUIDA

YURLEY FLETCHER HERNÁNDEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA 2014**

**INFLUENCIA DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO Y LA CONCENTRACIÓN DE
FLUOR EN EL MECANISMO DE FORMACIÓN Y DEGRADACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS BIODEGRADABLES SOBRE LA ALEACIÓN DE
MAGNESIO ELEKTRON 21 EMPLEANDO SOLUCIONES H_3PO_4 -NaF**

JORGE ARMANDO CABRERA GUAQUIDA

YURLEY FLETCHER HERNÁNDEZ

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director

**Ana Emilse Coy Echeverría
Ingeniera metalúrgica, Ph.D**

Co-director

**Fernando Viejo Abrante
Licenciado en ciencias químicas, Ph.D**

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA 2014

DEDICATORIA

A mi abuelo Gaspar Hernández por su amor y dedicación, porque a través de su vida aprendí lo que es realmente valioso.

Yurley Fletcher Hernández.

DEDICATORIA

Este gran paso en mi vida se lo dedico en primera instancia a mis padres, BLANCA GUAQUIDA y JOSÉ CABRERA, por apoyarme en cada momento durante mi formación personal y profesional, por sus consejos, por su continuo esfuerzo y por la exigencia que me impartieron frente a este gran reto que comencé hace varios años y que hoy es realidad.

A mis hermanos CLAUDIA CECILIA y JOSÉ MIGUEL por aportar ese granito de arena a esta etapa, por ser el ejemplo de perseverancia y ser el guía en los momentos difíciles.

A LINA PALACIO, por ser una excelente amiga, por sus consejos, la paciencia y por las grandes lecciones que me aportó para crecer como persona.

A OSCAR OJEDA, por ser el compañero de batallas, por el gran apoyo profesional que me brindo en situaciones complejas de la carrera.

A mi compañera de trabajo YURLEY FLETCHER por el esfuerzo y la dedicación que le coloco a este proyecto, por la comprensión y la tolerancia que implica el trabajo en equipo.

A cada una de las personas que conocí durante este largo camino universitario, compañeros, amas de casa, amigos, porque sin sus aportes esto hoy no sería posible.

Jorge Armando Cabrera Guaquida

AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren expresar su más sincero agradecimiento a:

A la **Dra. Ana Emilse Coy Echeverría** y al **Dr. Fernando Viejo Abrante**, quienes con su apoyo y constante dedicación nos guiaron durante todo el desarrollo de este proyecto.

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

Al ingeniero Carlos Hernández Barrios y la ingeniera Claudia Nieves Barrera por su disposición y acompañamiento durante algunas de las pruebas en este proyecto.

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

Al laboratorio de **Microscopía Electrónica de Barrido**, sede UIS - Guatiguará, por la colaboración en las pruebas realizadas.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	15
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA	20
2.1. MATERIAL BASE.....	20
2.2. SÍNTESIS DEL RECUBRIMIENTO POR CONVERSIÓN QUÍMICA	21
2.3. ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	21
2.3.1. Ensayos gravimétricos de formación	21
2.3.2. Caracterización de los recubrimientos	21
2.4. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	21
2.4.1. Ensayo gravimétrico	22
2.4.2 Polarización anódica potenciodinámica	22
2.4.3. Caracterización de los productos de corrosión	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	24
3.1. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	24
3.1.1. Ensayos gravimétricos de formación	24
3.1.2. Caracterización de recubrimientos	25
3.2. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	29
3.2.1. Polarización anódica potenciodinámica.....	29
3.2.2. Ensayos gravimétricos de corrosión.	31
4. CONCLUSIONES.....	39
CITAS BIBLIOGRÁFICAS METODOLÓGICA	40
BIBLIOGRAFIA METODOLÓGICA.....	44

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la solución fisiológica simulada (Solución Hank)	21
Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y las muestras recubiertas a diferentes tiempos de tratamiento para las concentraciones de trabajo establecidas.....	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental	20
Figura 2. Variación de masa por unidad de área durante el proceso de formación del recubrimiento en solución H_3PO_4 y NaF sobre la aleación de magnesio Elektron 21..	24
Figura 3. Micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidas para una concentración 0,5M de NaF: a) 1 h, b) 4 h, c) 24 h, d) 72 h, e) 120 h, f) 168 h.....	25
Figura 4. Micrografías electrónicas detalladas de los recubrimientos obtenidos a concentración 0,5M de NaF: a) 1 h, b) 4 h, c) 24 h y d) 168 h.....	26
Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido (SE) de muestras sintetizadas en 1,0M de NaF a tiempos de a) 1 h b) 4 h c) 24 h d) 72 h e) y f) 168 h.....	27
Figura 6. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de las secciones transversales de muestras sintetizadas en 0,5M de NaF: a) 24 h y b) 120 h.....	28
Figura 7. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de las secciones transversales de muestras sintetizadas en 1,0M de NaF: a) 24 h y b) 120 h.....	28
Figura 8. Curvas de polarización anódica para el material base y las muestras recubiertas a diferentes tiempos para las concentraciones de NaF de: a) 0,5M y b) 1,0M	29
Figura 9. 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 en soluciones de NaF de: a) 0,5M y b) 1,0M.....	31
Figura 10. Macrografías de las muestras con recubrimientos sintetizados en solución de 0,5M de NaF para diferentes tiempos de ensayo en solución Hank	32
Figura 11. Macrografías de las muestras con recubrimientos sintetizados en solución de 1,0M de NaF para diferentes tiempos de ensayo en solución Hank	33

Figura 12. Micrografías electrónicas de barrido (MEB) para las muestras sintetizadas a 0,5M de NaF (24 y 168 h), después del ensayo en solución Hank: **a)** y **b)** 24 h, y **c)** y **d)** 28 días..... 34

Figura 13. Análisis MEB-EDX de muestra con 24 horas de síntesis en 0,5M de NaF después de la inmersión en solución Hank por 28 días..... 35

Figura 14 Micrografías electrónicas (BSE) de las muestras tratadas en 1,0M NaF después de 24 horas de inmersión en solución Hank: **a)** 24 h y **b)** 168 h..... 36

Figura 15. Micrografías electrónicas (BSE/EDX) de las muestras tratadas en 1,0M NaF después de 28 días de inmersión en solución Hank: **a)** 24 h y **b)** 168 h..... 37

RESUMEN

TITULO: INFLUENCIA DEL TIEMPO DE TRATAMIENTO Y LA CONCENTRACIÓN DE FLUOR EN EL MECANISMO DE FORMACION Y DEGRADACION DE RECUBRIMIENTOS BIODEGRADABLES SOBRE LA ALEACION DE MAGNESIO ELEKTRON 21 EMPLEANDO SOLUCIONES H_3PO_4 -NaF.*

AUTORES: JORGE ARMANDO CABRERA GUAQUIDA
YURLEY FLETCHER HERNÁNDEZ**

PALABRAS CLAVES: biodegradable, gravimétricos, apatitas.

DESCRIPCIÓN: La búsqueda de materiales atractivos como alternativa para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables han postulado al magnesio como candidato prometedor, puesto que posee interesantes características como biocompatibilidad y propiedades mecánicas cercanas a la del hueso. Sin embargo, el principal problema es su elevada velocidad de corrosión, debido a que es el metal estructurado más activo electroquímicamente. Con el objeto de solucionar este inconveniente se propone realizar tratamientos superficiales que disminuyan la velocidad de corrosión. Una de las alternativas estudiadas para este tipo de procesos es el empleo de soluciones ácidas ricas en ión fluoruro, obteniéndose películas por conversión química de MgF_2 , las cuales han presentado buenos resultados. No obstante, es conocido el alto grado de peligrosidad que conlleva la manipulación de HF en la preparación de estas soluciones. Estudios anteriores han propuesto otra fuente de iones fluoruro, empleando NaF como medio de síntesis durante un tiempo constante de inmersión de 24 horas, encontrándose mejores resultados a concentración 0,5M. En el presente trabajo se evaluaron los efectos que pueden presentarse con este tipo de recubrimientos si se cambia la concentración de NaF y el tiempo de inmersión, empleando la aleación de magnesio Elektron 21, concentraciones de NaF que varían de 0,5 a 1,0M y tiempos de inmersión de 1 a 168 horas. Para el estudio de formación y degradación se realizaron ensayos gravimétricos y caracterización mediante MEB/EDX. Además, se evaluó la resistencia a la corrosión mediante técnicas de polarización anódica potenciodinámica. Los resultados obtenidos para las concentraciones de NaF estudiadas mostraron la presencia $NaMgF_3$ como capa protectora, siendo más compacta, uniforme y resistente a la corrosión para la concentración 1,0M. El análisis de los productos de degradación demostró la presencia de oxígeno, fosforo y calcio, elementos que forman apatitas, hecho que evidencia un carácter bioactivo en la aleación recubierta.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingenierías físico-químicas. Escuela de ingeniería química. Directora: Ana Emilse Coy, Ingeniera metalurgica, Ph.D. Codirector: Fernando Viejo Abrante, Licenciado en ciencias quimicas, Ph.D.

ABSTRACT

TITLE: INFLUENCE OF TREATMENT TIME AND CONCENTRATION OF FLUORIDE IN THE MECHANISM OF FORMATION AND DEGRADATION OF COATINGS ON BIODEGRADABLE MAGNESIUM ALLOY ELEKTRON 21 USING SOLUTIONS NaF-H₃PO₄. *

AUTHORS: JORGE ARMANDO CABRERA GUAQUIDA
YURLEY FLETCHER HERNÁNDEZ**

KEYWORDS: biodegradable, gravimetric, apatites

DESCRIPTION: Seeking attractive alternative materials for the manufacture of biodegradable orthopedic implants have been postulated to magnesium as a promising candidate, since it has interesting features such as biocompatibility and mechanical properties close to the bone . However, the main problem is the high rate of corrosion , which is due to the electrochemically active metal structured. In order to solve this problem is proposed to perform surface treatments that reduce the corrosion rate . One of the alternatives considered for this type of process is the use of acidic solutions rich in fluoride ion yielding chemical conversion film of MgF₂ , which have good results . However, it is known to high degree of danger associated with the manipulation of HF in the preparation of these solutions. Previous studies propose another source of fluoride ions using NaF as a means of synthesis for a constant time of 24 hours immersion , finding better results at concentration 0,5M. En this paper the effects that may occur with this type of evaluated coatings if the concentration of NaF and the immersion time is changed, using the magnesium alloy Elektron 21 NaF concentrations ranging from 0,5 to 1,0M and exposures from 1 to 168 hours. For the study of formation and degradation performed gravimetric tests and characterization by SEM/EDX. Moreover, corrosion resistance was evaluated using potentiodynamic anodic polarization . The results for concentrations of NaF studied showed the presence as a protective layer of NaMgF₃, being more compact , uniform and corrosion resistant to the concentration of 1,0M. The analysis of the degradation products demonstrated the presence of oxygen, phosphorus and calcium, apatite forming elements, a fact which demonstrates a bioactive nature in the coated alloy

* work degree

** Faculty of physico-chemical engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ana Emilse Coy, Metallurgical Engineering, Ph.D. Co-Director: Fernando Viejo Abrante, BS Chemistry, Ph.D.

INTRODUCCIÓN

Se denominan biomateriales a aquellos materiales empleados para la fabricación de dispositivos que puedan interactuar con sistemas biológicos y a su vez sustituyan o modifiquen la anatomía del cuerpo, coexistiendo por periodos temporales o permanentes de forma segura, confiable y fisiológicamente tolerable. Actualmente existen diferentes tipos de biomateriales dependiendo de su aplicación y/o naturaleza (polimérica, cerámica, metálica o compuesta).

El empleo de biomateriales de naturaleza metálica como implantes ortopédicos siempre se ha destacado debido a sus buenas propiedades mecánicas como alta tenacidad, resistencia y ductilidad. Los implantes metálicos comúnmente usados en estas aplicaciones son generalmente de tres tipos de material: acero inoxidable austenítico, aleaciones de cobalto-cromo y aleaciones de titanio. Estos materiales son aceptados por el medio fisiológico a causa de la capa pasiva de óxido inerte formada en su superficie [1].

Sin embargo, las principales desventajas de estos implantes son su alto costo de fabricación, su susceptibilidad a la liberación de iones tóxicos en el medio y las grandes diferencias en el módulo de Young comparado con el respectivo módulo del hueso. Esta última desventaja genera el fenómeno denominado “stress shielding”, que tiene lugar cuando el sistema implante-hueso recibe un esfuerzo y éste es soportado únicamente por el implante, evitando que el hueso reciba el estímulo necesario para funcionar de forma correcta. Tal situación provoca una inadecuada regeneración del hueso y la pérdida de tejido óseo (osteopenia) [2]. Además, se hace necesaria una segunda cirugía para extraer el implante una vez el hueso ha curado, con los consecuentes riesgos y prejuicios para el paciente.

Lo anterior hace que en la actualidad se esté investigando la fabricación de implantes biodegradables, los cuales se disuelven una vez el tejido óseo ha sanado y pueden ser asimilados o excretados por el cuerpo humano de forma

natural. Entre los nuevos materiales atractivos considerados como candidatos para implantes ortopédicos biodegradables se encuentran el magnesio y sus aleaciones, que poseen interesantes características como no toxicidad, adecuada relación resistencia-peso, módulo de Young y densidad cercano al del hueso y propiedades osteoactivas necesarias para la regeneración ósea y la deposición de hidroxiapatita, presente en la formación del hueso [3]. Además, presenta una gran biodegradabilidad en el medio fisiológico gracias a que este elemento es necesario en el cuerpo humano en diferentes actividades, por lo que se requiere de un rango de consumo de 250 a 500 mg/día. Este hecho es la base para pensar en la posibilidad de diseñar implantes biodegradables que eliminarían la necesidad de una segunda cirugía, generando menos costos y riesgos para el paciente, a la vez que se eliminaría el problema de “stress shielding” [4-6].

No obstante, existen algunos inconvenientes que se presentan para darle una aplicación íntegra al magnesio como implante óseo biodegradable. El problema más frecuente es el control de la corrosión, debido a que este metal es activo electroquímicamente por lo que su velocidad de degradación es muy rápida. Además, durante el proceso de corrosión se genera gas hidrógeno que puede acumularse en el tejido adyacente al implante causando en algunos casos dolor, hinchazón y necrosis celular [4,5]. Recientemente, se han propuesto dos formas que permiten solucionar el fenómeno de corrosión del magnesio y sus aleaciones en la aplicación de implantes médicos. El primero consiste en modificar la microestructura de la aleación de magnesio incorporando diferentes elementos aleantes tales como zirconio (Zr), zinc (Zn) y elementos pertenecientes al grupo de tierras raras (RE) (Nd, Gd, Ce). Tal es el caso de la aleación Elektron 21. El segundo se fundamenta en realizar tratamientos superficiales o diseñar recubrimientos que controlen la degradación del implante [7].

Dentro del diseño de recubrimientos, en la actualidad existe un creciente interés por la síntesis de recubrimientos por conversión química debido a su simplicidad de operación, mejor adherencia y bajo costo económico [8]. Los tratamientos por

conversión química han sido empleados para obtener recubrimientos base cromato, que muestran una efectiva protección tanto para aleaciones de aluminio como de magnesio. Sin embargo, debido a regulaciones establecidas por organismos de control internacionales, a partir del año 2007 fue prohibido su uso, ya que, se ha demostrado que el catión Cr (VI) es altamente tóxico y carcinógeno [5]. Por lo tanto, nuevas investigaciones proponen su reemplazo para generar un nuevo tipo de recubrimiento por conversión química.

Dentro de estas alternativas se encuentra el ácido fítico ($C_6H_{18}O_{24}P_6$) un ácido orgánico natural, no tóxico, biocompatible y favorable al medio ambiente. Los grupos activos del ácido fítico pueden reaccionar con iones metálicos tales como el magnesio y formar compuestos estables en su superficie, por lo que se consigue disminuir la velocidad de corrosión [9]. En este sentido, se ha reportado incrementos de resistencia a la corrosión comparables a los recubrimientos de cromato. Sin embargo, se ha observado la formación de micro-grietas que deterioran la resistencia a la corrosión del revestimiento. Tratando de solventar este inconveniente se ha propuesto en la actualidad un tratamiento posterior con ácido esteárico ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$), un ácido graso saturado no tóxico y biocompatible, que mejora aún más la resistencia a la corrosión del recubrimiento y proporciona una protección efectiva contra la corrosión [9].

Así mismo, el ácido nicotínico (C_5H_4COOH) es un buen inhibidor para mitigar la corrosión del acero dulce, del aluminio y el zinc, forma diferentes tipos de complejos metálicos, es fácilmente disponible y económico. Como recubrimiento este compuesto permite buena protección, adhiriéndose de buena manera a la superficie de la aleación y permitiendo gran biocompatibilidad y biodegradabilidad. Sin embargo, un análisis superficial de caracterización evidenció la presencia de grietas en la superficie del recubrimiento, acelerando así el proceso corrosivo. Es por ello que en la actualidad se recomienda usar este compuesto como generador de una segunda capa de protección, reforzando la película protectora obtenida y permitiendo que el material posea un mayor periodo de vida útil [10].

Recientemente, otra de las alternativas estudiadas para este tipo de procesos por conversión química es el empleo de soluciones ácidas ricas en ión fluoruro que dan lugar a películas de fluoruro de magnesio (MgF_2) de muy baja solubilidad sobre la superficie del material. En general, este tipo de recubrimientos presentan alta compacidad y adherencia al sustrato metálico debido a la existencia de los enlaces químicos ($\text{Mg}^{+2} - \text{F}^-$), en donde la matriz de magnesio, al encontrarse en medio ácido concentrado sufre una disolución generalizada que libera iones Mg^{+2} y en presencia de iones F^- es capaz espontáneamente de formar una película de carácter protector de MgF_2 . Dichas características permiten que el recubrimiento posea excelentes propiedades de efecto barrera [11, 12].

Este tipo de películas depende principalmente de factores como el tiempo de inmersión y la concentración. Además de su aumento a la resistencia a la corrosión, recientes estudios han postulado que las películas de MgF_2 podrían adquirir un comportamiento biodegradable en medios fisiológicos, por lo que en ningún caso su efecto protector sería permanente [13]. Además, estudios realizados afirman que los recubrimientos a base de fluoruro permiten aumentar el depósito de nuevos minerales en el hueso y estimular la producción de osteoblastos en el cuerpo del paciente [14]. Así mismo, se ha demostrado que el flúor liberado de estos recubrimientos promueve la osteointegración en la fase temprana de la curación, no causa efectos citotóxicos y contribuye a mejorar la actividad lisosomal en condiciones específicas [15].

No obstante, el principal problema de estos recubrimientos es la solución empleada en su preparación. La forma más recurrida de tratamiento es la inmersión en soluciones de ácido fluorhídrico (HF) de mayor o menor concentración (48% v/v) dependiendo del tiempo y temperatura de operación. El manejo de altas concentraciones de HF conlleva a grandes riesgos para la salud de los operarios, debido a la alta toxicidad y peligrosidad de este compuesto [16].

Actualmente, se están buscando rutas alternativas para el reemplazo inmediato del HF, por otro tipo de sustancias menos peligrosas. Entre estas sustancias se encuentra el fluoruro de potasio (KF), que proporciona beneficios como menor toxicidad, bajo costo y fácil manejo para aplicaciones biomédicas. Sin embargo, diferentes investigaciones realizadas con dicho compuesto indican que, además del recubrimiento de fluoruro de magnesio, se genera una capa de naturaleza cristalina cuya composición es de fluoruro de magnesio potásico (KMgF_3). Actualmente, se sigue indagando si esta capa provee cualidades protectoras al magnesio o por el contrario favorece el proceso corrosivo [17].

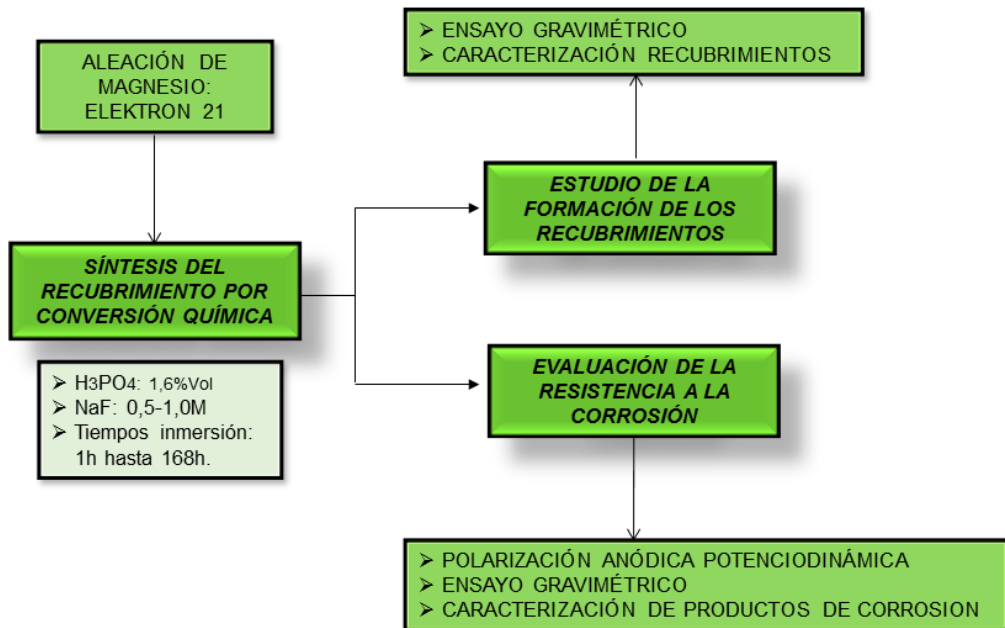
Por otro lado, trabajos recientes realizados dentro del grupo de investigación en el que enmarca el presente proyecto, estudiaron una alternativa diferente que propone la obtención de recubrimientos empleando ácido fosfórico (H_3PO_4) junto con fluoruro de sodio (NaF) como medio de síntesis sobre la aleación de magnesio Elektron 21. Dicho estudio se realizó variando las concentraciones de fluoruro de sodio (0,1-0,5M) y ácido fosfórico (1,1%-1,6% v/v) durante un tiempo de inmersión de 24h, logrando recubrimientos similares a los obtenidos con fluoruro de potasio, en el cual, se forma una doble capa compuesta de fluoruro de magnesio y neighborita (NaMgF_3). Esta capa, además de ser homogénea, garantiza una mejor protección frente a medios corrosivos clorurados en comparación con los recubrimientos obtenidos a partir de ácido fluorhídrico [18].

Sin embargo, a partir de los estudios anteriormente expuestos han aparecido ciertas incógnitas que hacen necesario continuar con dichas investigaciones en mayor profundidad. En este sentido, surgen dos preguntas de investigación que son los principales aspectos del presente trabajo: (i) ¿cómo influyen las características morfológicas del recubrimiento en el comportamiento frente a la corrosión y su carácter biodegradable? ; (ii) ¿cómo puede afectar el incremento de la concentración de NaF y el tiempo de inmersión en dichas propiedades?

2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

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

Figura 1. Diagrama del procedimiento experimental.



2.1 MATERIAL BASE

El material utilizado para la investigación fue la aleación de magnesio Elektron 21 [19], 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.

2.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA

Se prepararon muestras superficialmente de la aleación base, realizando inicialmente un desbaste gradual con papel de SiC hasta granulometría P1200. Posteriormente, se lavaron con agua destilada y se secaron con aire caliente. La síntesis del recubrimiento por conversión química se llevó a cabo mediante la

inmersión de las muestras en una solución con 1,6% v/v de H₃PO₄ como ácido precursor y NaF como fuente de ión fluoruro. Basados en investigaciones anteriores [18], se tomaron como variables de estudio la concentración de NaF (0,5 y 1,0M) y el tiempo de inmersión desde 1 hasta 168h. Después del tiempo de inmersión las muestras fueron retiradas, lavadas y secadas con aire caliente.

2.3 ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

2.3.1 Ensayos gravimétricos de formación

Se registró la variación de masa (mg/cm²) con respecto a cada tiempo de inmersión para cada una de las condiciones de síntesis (0,5 y 1,0M NaF). Inicialmente, se determinó el área de exposición y la masa de cada una de las muestras. Posteriormente, se sumergieron en la solución de H₃PO₄ y NaF. Finalizado cada tiempo de inmersión, se retiraron las muestras de la solución, se lavaron con agua destilada, se secaron con aire caliente y se registró nuevamente su masa.

2.3.2 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización microestructural de los recubrimientos obtenidos bajo diferentes condiciones de síntesis se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando el microscopio electrónico QUANTA FEG 650.

2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Para evaluar el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos se realizó una inmersión de las muestras en solución Hank, una solución que simula el medio fisiológico, de pH 7,79, cuya composición se muestra en la tabla 1[20].

Tabla 1. Composición de la solución fisiológica simulada (Solución Hank.)

Reactivo	Concentración [g/L]	Reactivo	Concentración [g/L]	Reactivo	Concentración [g/L]
NaCl	8,00	NaHCO ₃	0,35	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0,06
CaCl ₂	0,19	Glucosa	1,00	KH ₂ PO ₄	0,06
KCl	0,40	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,19	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,06

La temperatura se mantuvo a $37 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ (temperatura corporal) mediante un baño termostático durante todo el ensayo [20].

2.4.1 Ensayo gravimétrico

Inicialmente, se determinó el área de exposición y la masa del material base y de cada una de las muestras recubiertas. Posteriormente, se realizó una inmersión durante 28 días en solución Hank a 37°C , registrándose la variación de la masa (mg/cm^2), durante el proceso de corrosión para las soluciones de estudio (0,5 y 1,0M de NaF).

2.4.2 Polarización anódica potenciodinámica

Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se realizaron con el potencióstato GAMRY 600 para muestras con recubrimientos a tiempos de inmersión de 1 a 24 horas en las soluciones de 0,5 y 1,0M de NaF. Dicho equipo fue facilitado por el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) de la UIS. Para recubrimientos con tiempos de inmersión superiores a 24 horas fue necesario el empleo del potencióstato AUTOLAB con mayor sensibilidad a los cambios de densidad de corriente, que se encuentra ubicado en el Edificio de Investigación del Parque Tecnológico de Guatiguará (PTG) de la UIS.

Para el ensayo, se utilizó una celda de tres electrodos: un electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia, platino (Pt) como electrodo auxiliar y la muestra a evaluar como electrodo de trabajo con un área expuesta de aproximadamente 1 cm^2 . Cada experimento se realizó después de establecer un tiempo de 1 hora de estabilización del potencial de circuito abierto (OCP). Una vez alcanzado, se procedió a realizar la prueba de polarización llevando a cabo un barrido anódico de potencial desde -100 mV hasta 2000 mV (con respecto al OCP), con una velocidad de barrido de $0,3 \text{ mV/s}$ y una densidad de corriente límite de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

A partir de las curvas de polarización obtenidas se determinaron los parámetros característicos de un proceso de corrosión: el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y el potencial de picadura (E_{pic}).

2.4.3 Caracterización de los productos de corrosión

Se tomaron macrografías para examinar el estado superficial de diferentes muestras sumergidas en solución Hank, para diferentes tiempos de inmersión. Posteriormente, se llevó a cabo la caracterización superficial y transversal mediante MEB con el mismo equipo empleado para la caracterización de los recubrimientos.

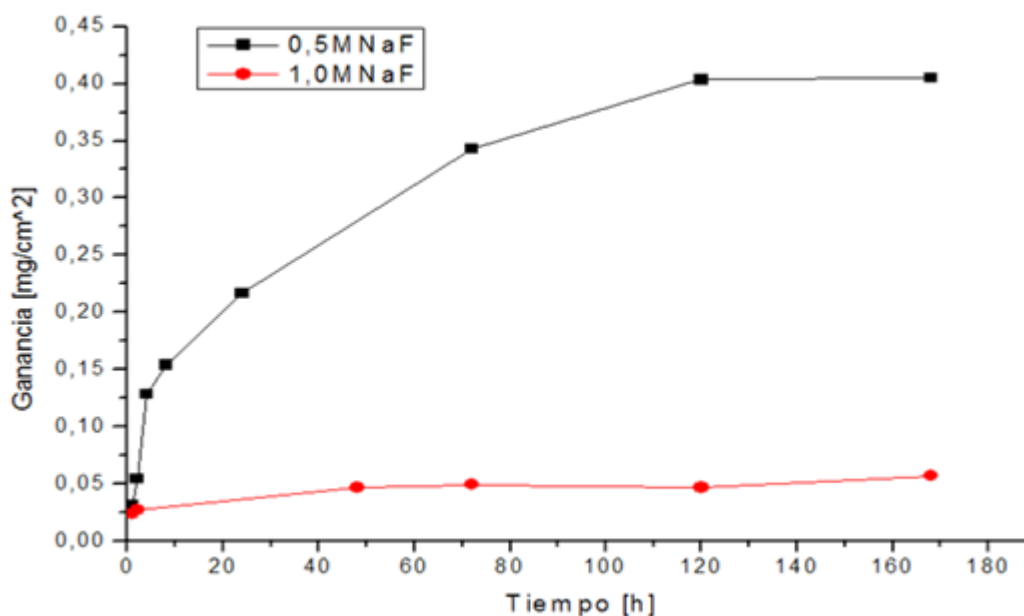
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.1.1 Ensayos gravimétricos de formación

La Figura 2 representa la variación en masa (mg/cm^2) durante la formación de los recubrimientos. Se evidencia una ganancia en masa a medida que se incrementa el tiempo de inmersión para ambas concentraciones. Para el caso de 0,5M de NaF se observa una cinética de crecimiento de tipo parabólico y que presenta una ganancia en masa casi 10 veces mayor en comparación a aquellos obtenidos a 1,0M de NaF, indicativo de que existe una mayor difusión de especies químicas a través del recubrimiento que podría estar asociado a un comportamiento menos protector.

Figura 2. Variación de masa por unidad de área durante el proceso de formación del recubrimiento en solución del H_3PO_4 y NaF sobre la aleación de magnesio Elektron 21.

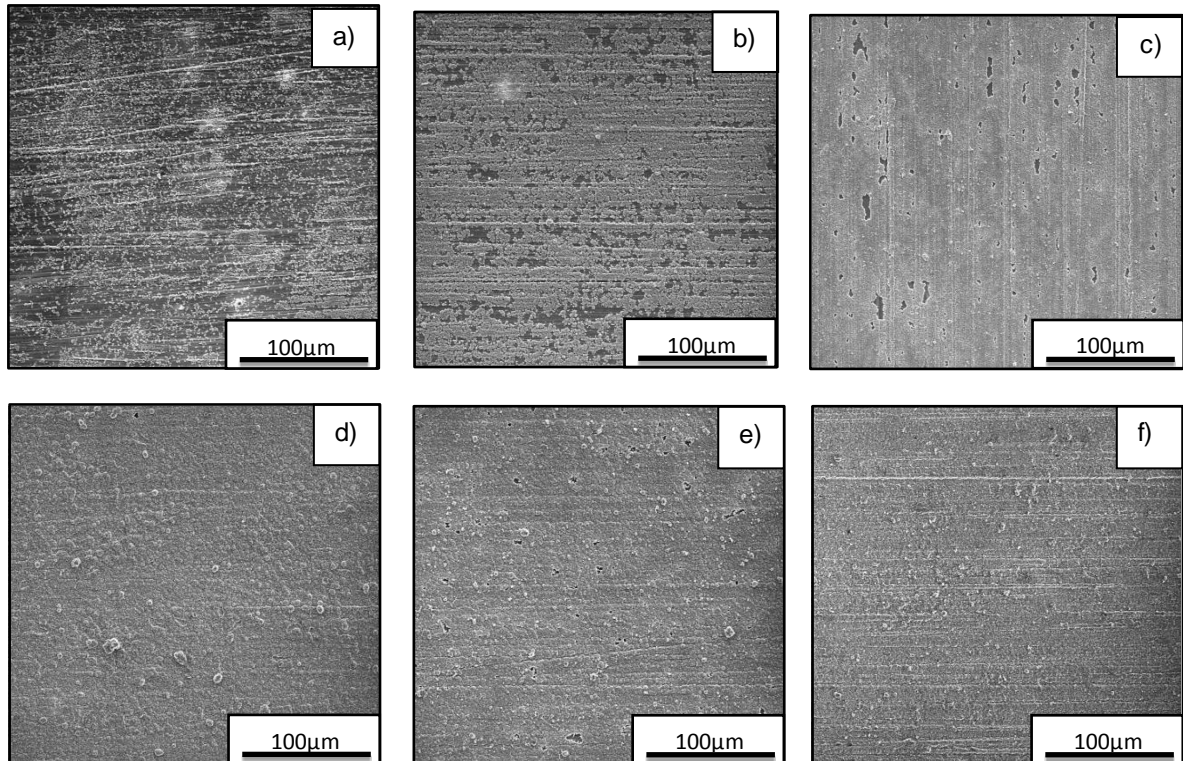


Para los recubrimientos obtenidos a partir de 1,0M de NaF se presenta un crecimiento de la película más limitado con una cinética de crecimiento prácticamente lineal y se logra una estabilización a partir de las 48 horas.

3.1.2 Caracterización de recubrimientos

En la Figura 3 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidos a concentración de 0,5M de NaF a diferentes tiempos de inmersión.

Figura 3. Micrografías electrónicas de los recubrimientos obtenidas para una concentración 0,5M de NaF: **a)** 1 h, **b)** 4 h, **c)** 24 h, **d)** 72 h, **e)** 120 h, **f)** 168 h.

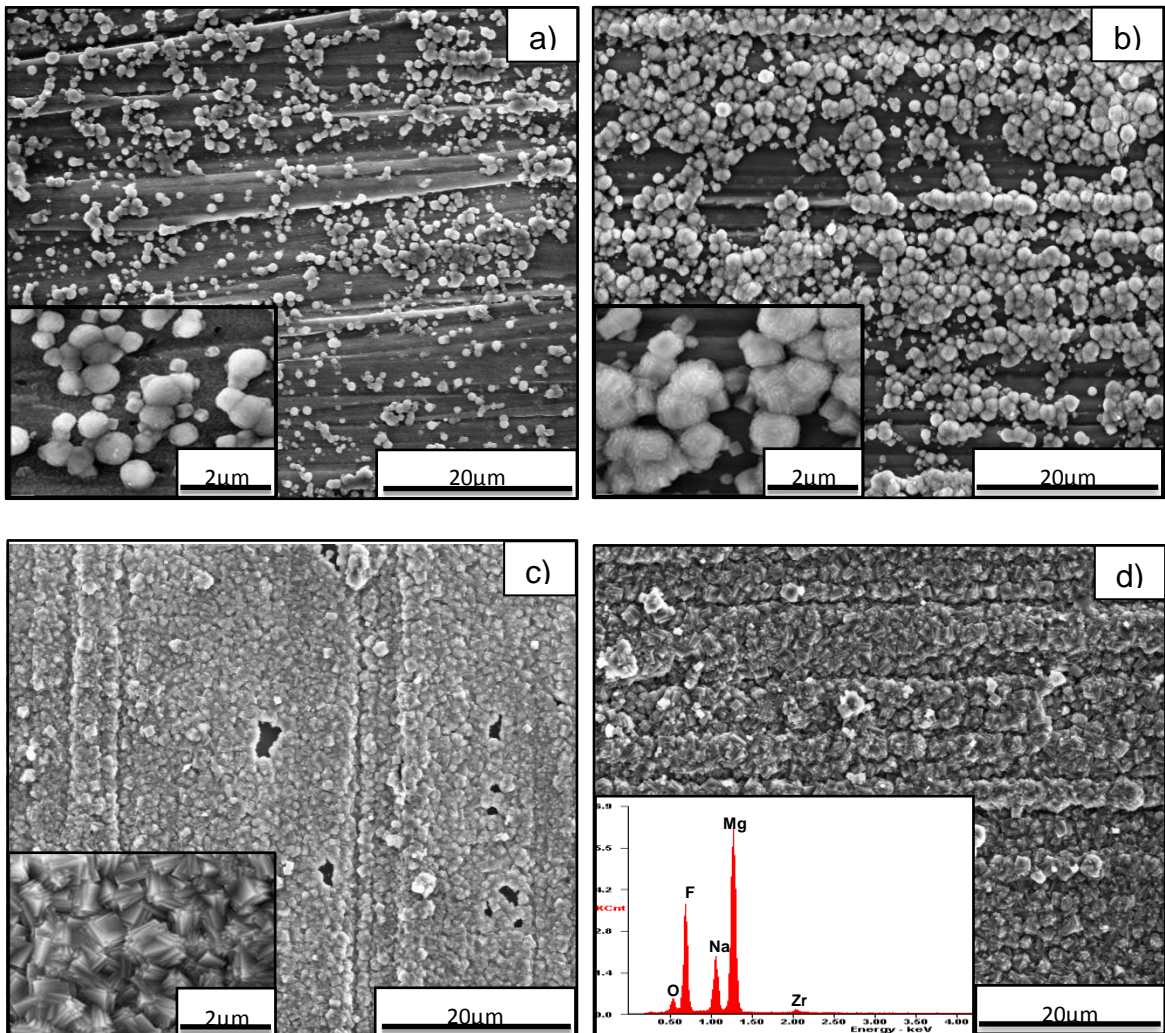


Se puede observar que en las primeras horas de inmersión se inicia la nucleación de una película sobre la superficie de la aleación que, posteriormente y conforme va aumentando el tiempo, presenta un mayor crecimiento, permitiendo la formación de un recubrimiento de naturaleza compacta y homogénea para un periodo de inmersión de 168 horas.

En la Figura 4 se observa de manera más detallada los recubrimientos anteriormente mostrados a diferentes tiempos de inmersión. En este caso, la formación del recubrimiento se podría explicar en dos etapas: una primera consistente en la formación de partículas de forma esférica sobre la superficie del

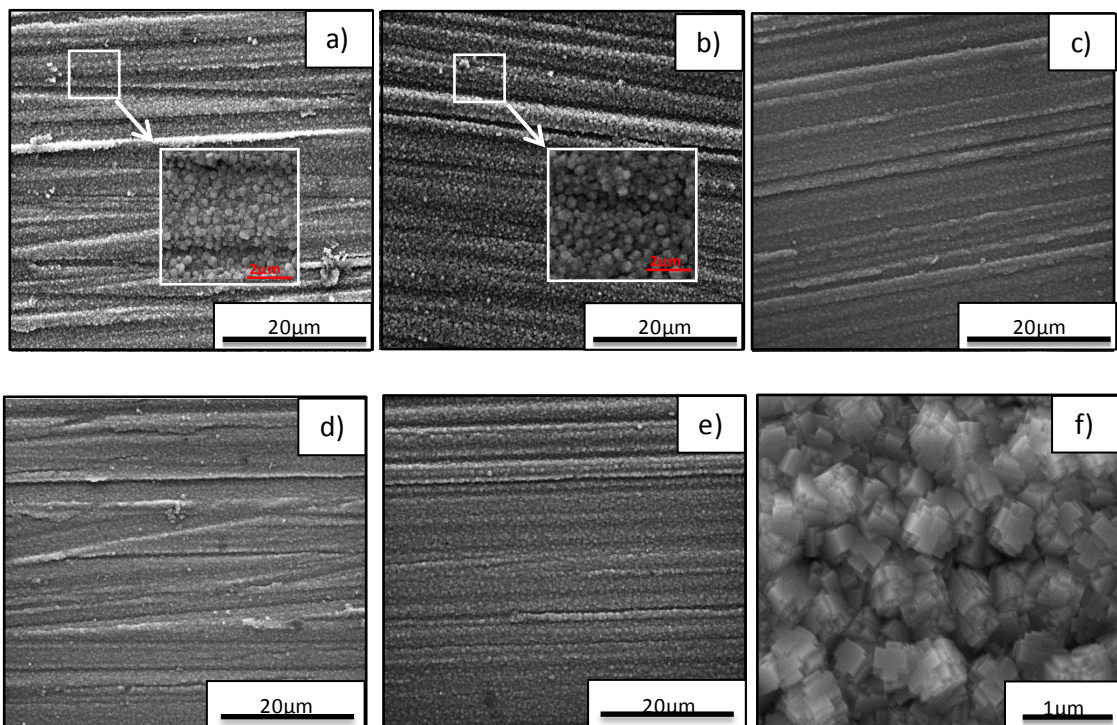
material, que según estudios como Sevonkaev y asociados [21], indican que se trata de fluoruro de magnesio (MgF_2); seguida de una segunda etapa a tiempos más prolongados en la que dichas partículas esféricas, al interactuar con la solución, se transforman en cristales de forma cúbica. Un análisis EDX realizado a dichos cristales (fig. 4d), arroja como resultado la presencia de magnesio, sodio y flúor. Corroborando con anteriores estudios de Dong J. [22] y Rojas L. [18], se puede afirmar que se trata del compuesto conocido como neighborita ($NaMgF_3$).

Figura 4. Micrografías electrónicas detalladas de los recubrimientos obtenidos a concentración 0,5M de NaF: **a)** 1 h, **b)** 4 h, **c)** 24 h y **d)** 168 h.



De forma complementaria, en la Figura 5 se muestran las micrografías electrónicas tomadas a la aleación recubierta por inmersión, en solución de 1,0M de NaF durante diferentes tiempos. Desde las primeras horas se evidencia la rápida nucleación favorecida por la alta reactividad que adquiere la superficie. De este modo, se obtiene un recubrimiento uniforme y de bajo espesor que todavía permite apreciar las líneas de desbaste procedentes de la preparación superficial previamente realizada sobre el sustrato metálico. Un análisis más detallado (fig. 5f) permite observar la formación de neighborita con un tamaño de cristal ligeramente inferior al observado en solución de 0,5M de NaF, lo que puede estar favorecido por una mayor concentración del ión fluoruro de la solución con 1,0M de NaF.

Figura 5. Micrografías electrónicas de barrido (SE) de muestras sintetizadas en 1,0M de NaF a tiempos de a) 1 h b) 4 h c) 24 h d) 72 h e) y f) 168 h.



En la Figura 6 se muestran las micrografías electrónicas de la sección transversal de recubrimientos obtenidos para tiempos de inmersión de 24 y 120 horas, a partir de 0,5M de NaF. Se puede observar que inicialmente presenta una doble capa

(MgF_2 y NaMgF_3), y que es inicialmente poroso, presentando zonas aún sin cubrir, que a medida que aumenta el tiempo de inmersión se compacta totalmente. Por otro lado, su espesor apenas varía después de las 24 horas de inmersión oscilando alrededor de los 2 y $2,5 \mu\text{m}$.

Figura 6. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de las secciones transversales de muestras sintetizadas en $0,5\text{M}$ de NaF : a) 24 h y b) 120 h.

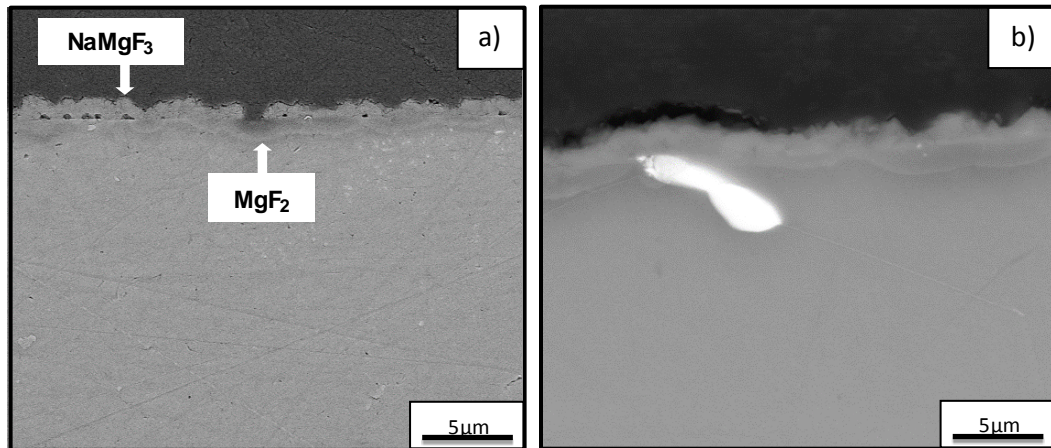
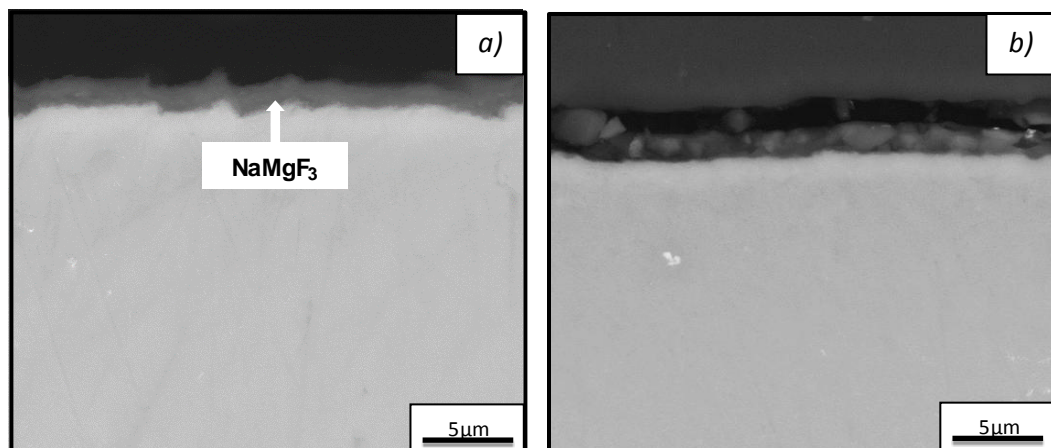


Figura 7. Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de las secciones transversales de muestras sintetizadas en $1,0\text{M}$ de NaF : a) 24 h y b) 120 h.



Así mismo, la Figura 7 muestra las micrografías electrónicas de la sección transversal de recubrimientos obtenidos a partir de la solución de $1,0\text{M}$ de NaF , que están constituidos por una única capa (NaMgF_3) y son estables desde antes de las 24 horas mostrando una capa compacta y totalmente formada. Se registra un espesor aproximadamente de $1,3 \mu\text{m}$, el cual no aumenta con el tiempo de

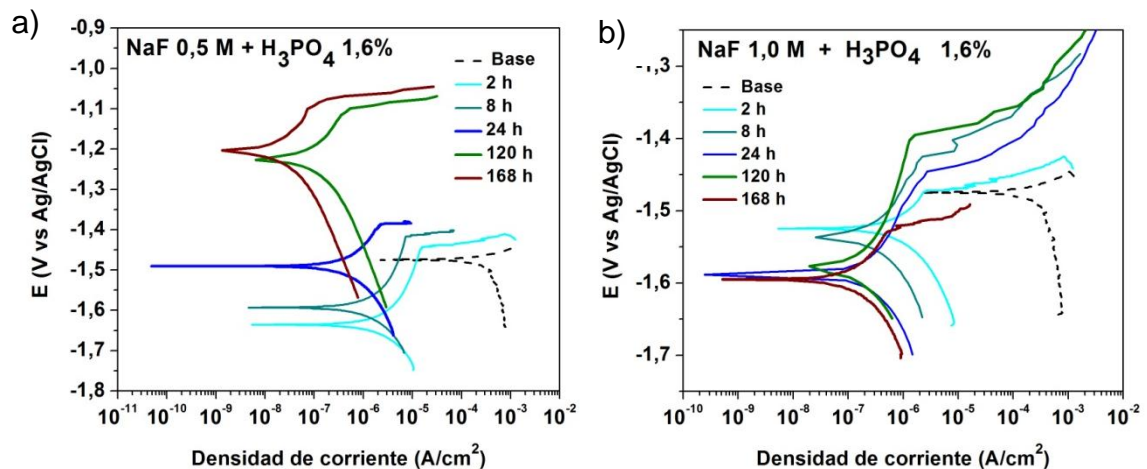
inmersión y tiende a permanecer constante. Este resultado coincide con lo reportado anteriormente en la sección 3.1.1 y con los estudios realizados por Hernández Alvarado L.A. [23], que deduce que la adición de una sal de un metal más alcalino produce recubrimientos más densos y finos.

3.2. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

3.2.1 Polarización anódica potenciodinámica

En la Figura 8 se presentan las curvas obtenidas mediante ensayos de polarización anódica potenciodinámica para el material base y para las muestras recubiertas a diferentes tiempos de inmersión y concentraciones de fluoruro de sodio. Se observa que en el caso del material base no hay presencia de zona de pasivación, es decir, el potencial de picadura es similar al potencial de corrosión, indicando que el material sufre corrosión por picadura de forma espontánea al entrar en contacto con la solución Hank.

Figura 8. Curvas de polarización anódica para el material base y las muestras recubiertas a diferentes tiempos para las concentraciones de NaF de: **a)** 0,5M y **b)** 1,0M.



Considerando los recubrimientos sintetizados en solución de 0,5M de NaF (fig. 8a) se evidencia que presentan buenas características protectoras debido a que la densidad de corriente va disminuyendo a medida que el tiempo de inmersión empleado en la síntesis aumenta, permitiendo que la aleación posea una mejor resistencia frente a la corrosión. Así mismo, el potencial se hace cada vez más

positivo indicando que el crecimiento de este tipo de recubrimientos hace que el material aumente su nobleza superficial. Por otro lado, los recubrimientos sintetizados en solución de 1,0M de NaF (fig. 8b), presentaron un comportamiento similar a partir de las 24 horas de tratamiento, hecho que podría asociarse al rápido crecimiento y estabilización de este recubrimiento de acuerdo a los resultados observados en la figuras 5 y 7.

Los parámetros electroquímicos de interés determinados a partir de las curvas de polarización se presentan de forma resumida en la Tabla 2. Se puede observar que desde tiempos iniciales de tratamiento y para las dos concentraciones de NaF empleadas, la densidad de corriente disminuye entre tres y cuatro órdenes de magnitud ($10^{-7} - 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) con respecto a la aleación base (10^{-4} A/cm^2). Este resultado permite corroborar la existencia de una disminución de la reactividad superficial de la aleación por formación de un recubrimiento de carácter protector.

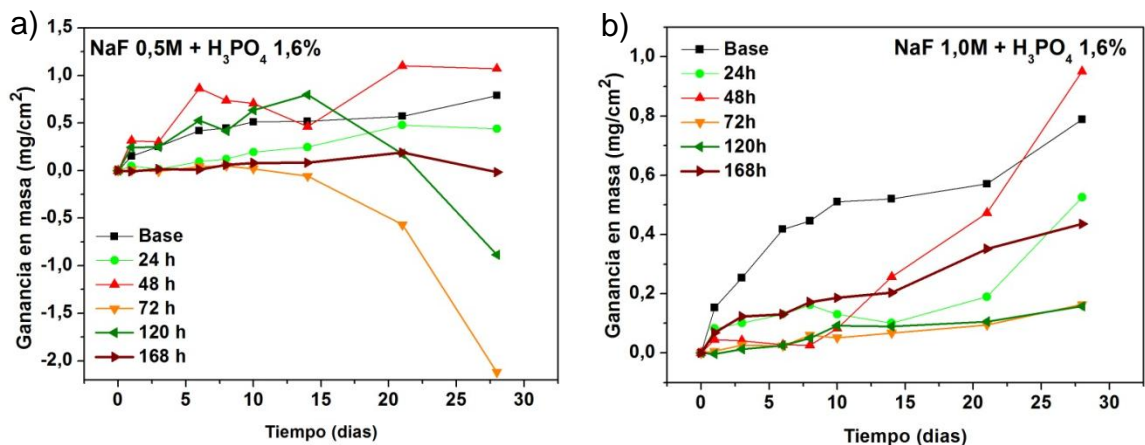
Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y las muestras recubiertas a diferentes tiempos de tratamiento para las concentraciones de trabajo establecidas.

	0,5M NaF			1,0M NaF		
	E_{corr} [V]	E_{pic} [V]	i_{corr} [A/cm^2]	E_{corr} [V]	E_{pic} [V]	i_{corr} [A/cm^2]
Base	-1,474	-	1,36E-04	-1,474		1,36E-04
1h	-1,596	-1,426	8,92E-07	-1,656	-1,447	5,61E-07
2h	-1,635	-1,443	8,08E-07	-1,524	-1,472	6,33E-07
4h	-1,603	-1,478	7,80E-07	-1,571	-1,341	5,30E-07
8h	-1,593	-1,417	7,65E-07	-1,537	-1,425	2,97E-07
24h	-1,491	-1,385	2,80E-07	-1,588	-1,445	2,10E-07
48h	-1,383	-1,251	2,59E-07	-1,584	-1,514	1,98E-07
72h	-1,352	-1,194	1,97E-07	-1,611	-1,503	1,95E-07
120h	-1,226	-1,099	9,11E-08	-1,577	-1,395	1,47E-07
168h	-1,203	-1,101	2,62E-08	-1,595	-1,523	1,15E-07

3.2.2 Ensayos gravimétricos de corrosión

La Figura 9 muestra los resultados de los ensayos gravimétricos realizados para diferentes tiempos de inmersión en solución Hank. Se observa que, en general, el material base presenta ganancia en masa durante toda la inmersión probablemente debido a la formación de una película de productos de corrosión sobre la superficie del material. Por otro lado, los recubrimientos sintetizados en solución de 0,5M de NaF (fig. 9a), inicialmente muestran también ganancia en masa. Sin embargo, a partir de los 14 días de inmersión en la solución Hank, algunas condiciones comienzan a mostrar comportamientos irregulares con pérdida de masa, indicativo de la existencia de un fenómeno de desprendimiento de productos de corrosión o incluso del propio recubrimiento protector. Sin embargo, los recubrimientos obtenidos en 1,0M de NaF (fig. 9b) presentan una mayor estabilidad con cinética menos rigurosa y uniforme de ganancia en masa a medida que transcurre el tiempo de inmersión, probablemente debido a la formación de productos de corrosión en menor extensión.

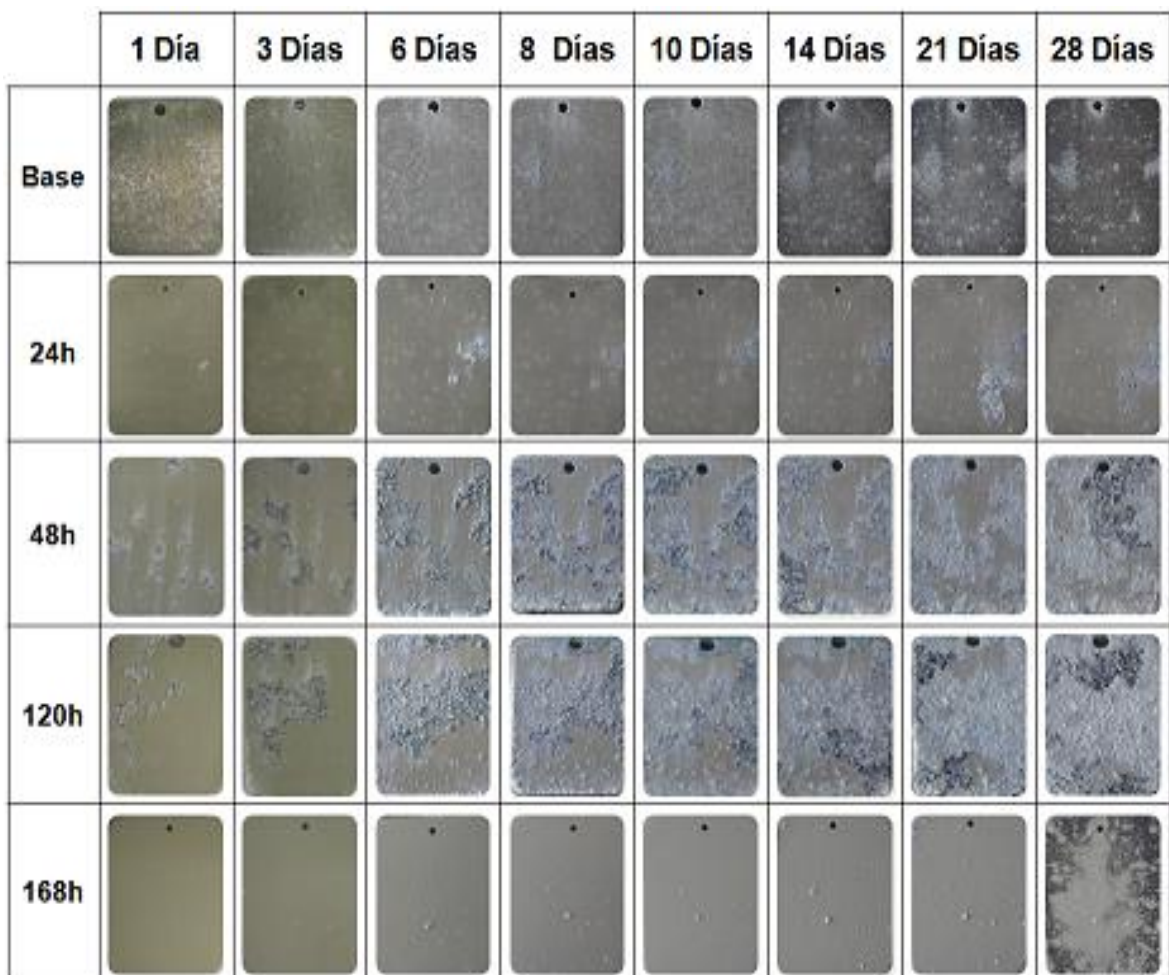
Figura 9. Variación en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank para la aleación de magnesio Elektron 21 sin recubrimiento y recubierta en soluciones de NaF de: **a)** 0,5M y **b)** 1,0M.



La Figura 10 presenta las macrografías de la aleación base y las muestras recubiertas con solución de 0,5M de NaF después de su ensayo en solución Hank por diferentes tiempos. Para todas las muestras se puede observar que desde

tiempos iniciales existe la formación de núcleos de corrosión localizada, que siguen creciendo a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Para tiempos prolongados la mayoría de las muestras experimenta una evidente disolución no sólo del recubrimiento, de tal forma que dicha disolución alcanza el sustrato base, observándose la pérdida de grandes masas de material y que está de acuerdo con los resultados observados en los ensayos gravimétricos.

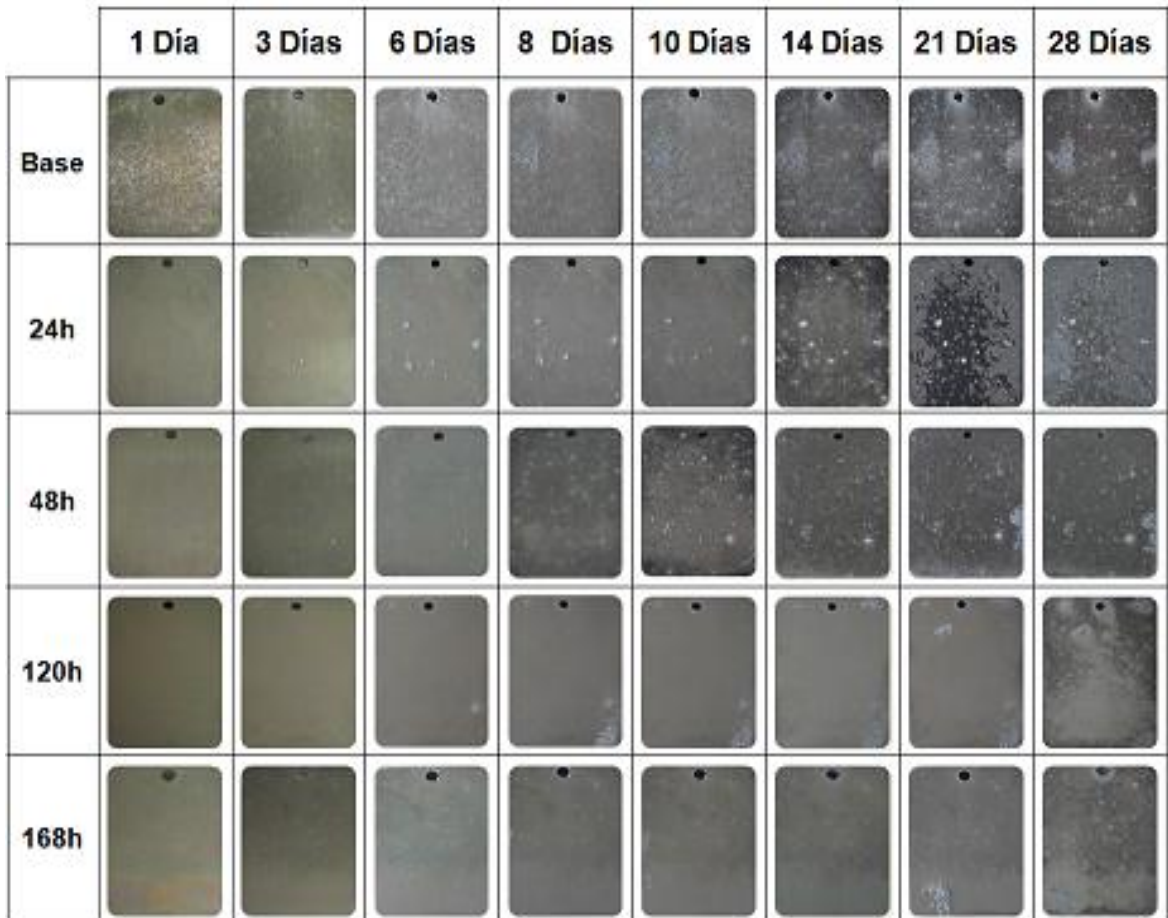
Figura 10. Macrográficas de las muestras con recubrimientos sintetizados en solución de 0,5M de NaF para diferentes tiempos de ensayo en solución Hank.



Únicamente, el recubrimiento realizado a 168 h mantiene un aspecto relativamente estable, probablemente debido a que para largos tiempos de inmersión se favorece la formación de películas más compactas y sin porosidad. No obstante,

ya se puede observar la formación de picaduras (de aspecto blanquecino) sobre la superficie.

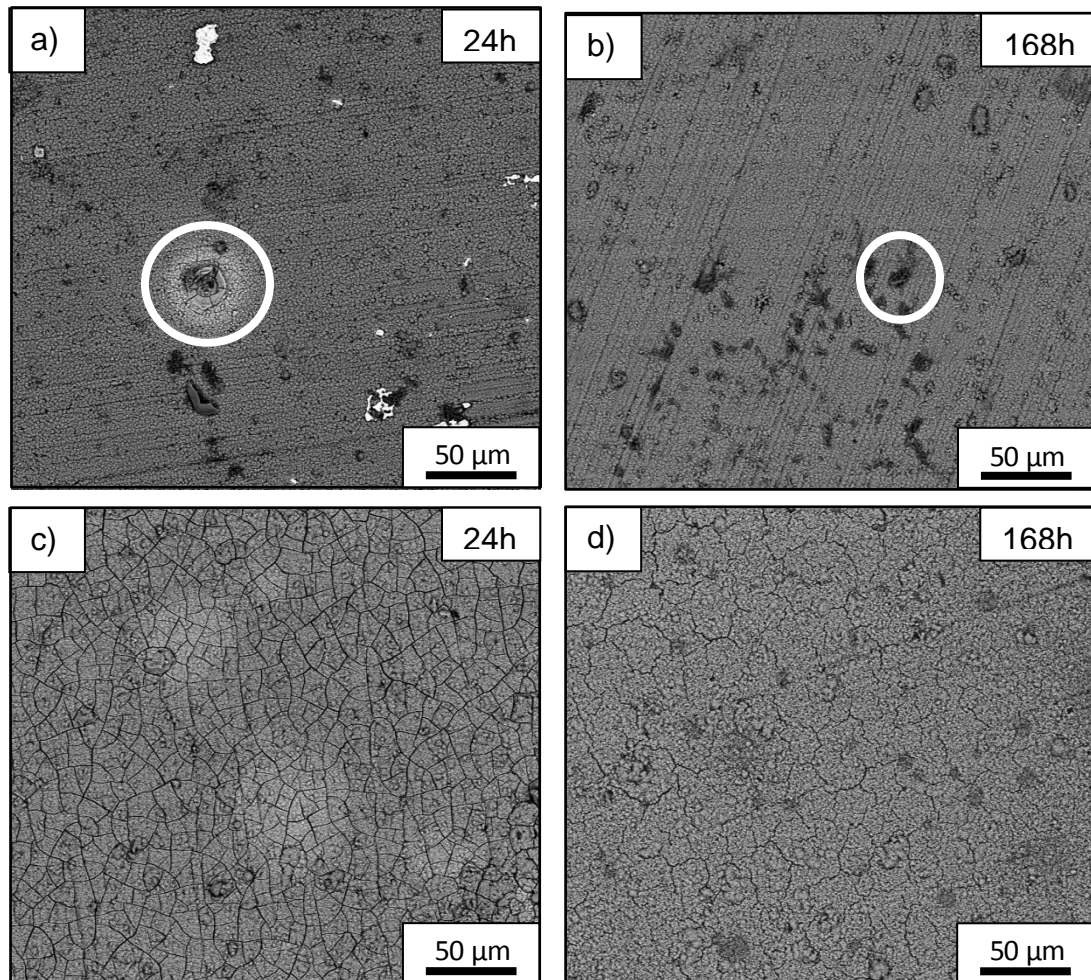
Figura 11. Macrográficas de las muestras con recubrimientos sintetizados en solución de 1,0M de NaF para diferentes tiempos de ensayo en solución Hank.



Por otro lado, con relación a los recubrimientos sintetizados en solución de 1,0M de NaF (fig. 11), se aprecia la mejora sustancial del aspecto superficial de los recubrimientos tras 28 días de ensayo en solución Hank, ya que no se aprecia pérdidas de material ni recubrimiento, aunque si se observa la formación de picaduras de mayor a menor grado a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento empleado en la obtención del recubrimiento.

Con el fin de estudiar el inicio de ataque de los recubrimientos y la morfología de los productos de corrosión, se realizó un análisis mediante MEB-EDX de las muestras expuestas a un día y veintiocho días de inmersión en solución Hank.

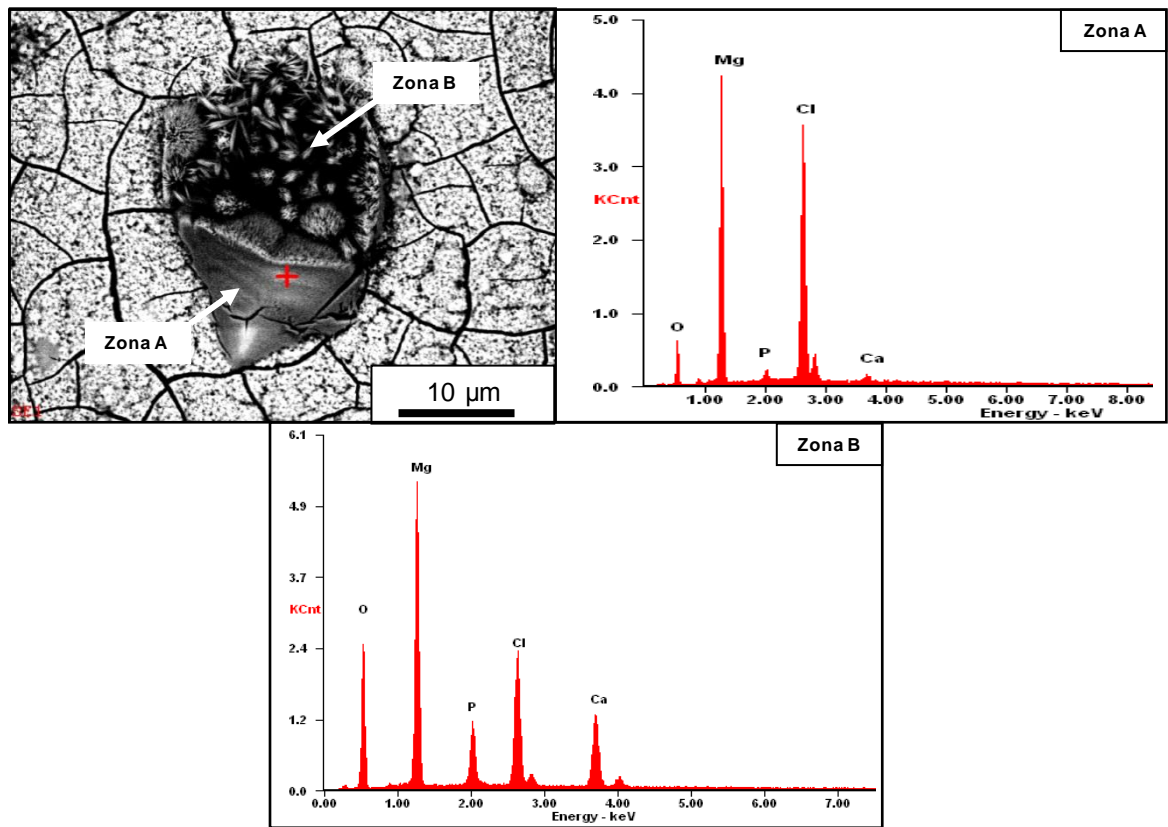
Figura 12. Micrografías electrónicas de barrido (MEB) para las muestras sintetizadas a 0,5M de NaF (24 y 168 h), después del ensayo en solución Hank: **a)** y **b)** 24 h, y **c)** y **d)** 28 días.



Se puede apreciar que tras 24 horas de ensayo las muestras presentan núcleos de corrosión localizada (fig. 12a), así como de productos de corrosión de aspecto más oscuro (fig. 12b) sobre la superficie del recubrimiento, independientemente del tiempo de inmersión empleado durante el tratamiento en solución de NaF. Por otro lado, para tiempos finales de ensayo de 28 días, se observa que la superficie

muestra un significativo agrietamiento que podría estar asociado a la formación de productos de corrosión sobre el recubrimiento (figs. 12c y d). Es bien conocido que el hidróxido de magnesio, al igual que la mayoría de los productos de corrosión, experimentan deshidratación como consecuencia del proceso de secado y originan este tipo de agrietamiento.

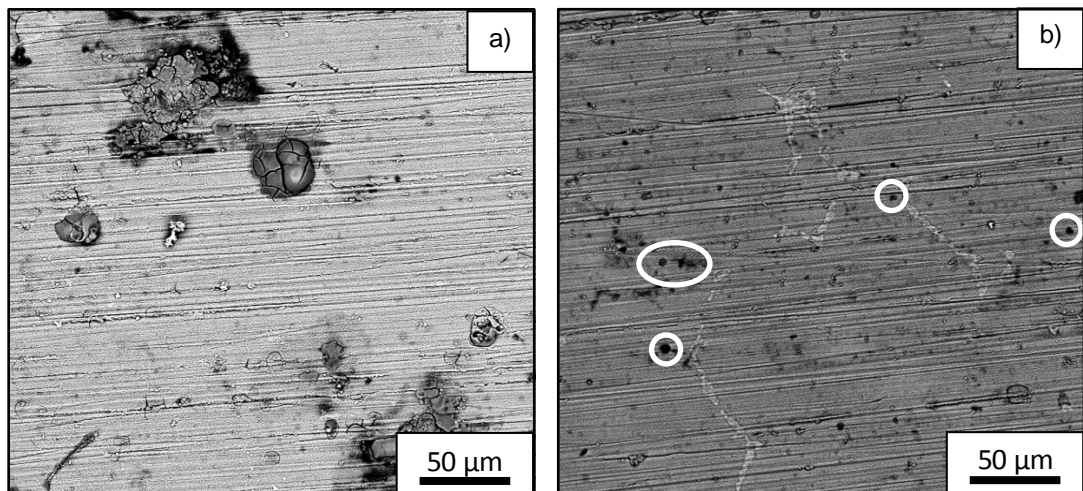
Figura 13. Análisis MEB-EDX de muestra con 24 horas de síntesis en 0,5M de NaF después de la inmersión en solución Hank por 28 días.



Un análisis más detallado sobre algunas formaciones de tono oscuro mencionadas anteriormente muestra la presencia de dos regiones: una región lisa cuyo análisis EDX (fig. 13) indica que es rica en Mg, Cl y O (zona A) y otra con cristales de morfología acicular y que presenta Ca y P en su composición, además de Cl y O ambos en menor proporción (zona B). Según estudios de Rojas L. [18] y Harandi S. [24], estas formaciones aciculares corresponden a apatita ósea. La presencia de Cl así como ausencia de Na y F en el análisis parece indicar que la formación

de estas apatitas tiene lugar en las regiones donde la película de cristales de neighborita no es compacta, y ocurre a través de la disolución de la película interna de MgF_2 en presencia de ión cloruro para dar $MgCl_2$ (y posiblemente $Mg(OH)_2$), de carácter soluble [25,26]. Una vez tiene lugar la disolución de la película de MgF_2 , la formación de apatita está favorecida por la presencia de magnesio en solución e inicia con la deposición de compuestos de fosfato de magnesio y calcio ($(Mg,Ca)_3(PO_4)_2$) en dichos espacios. Es de aclarar que los núcleos de corrosión por picadura también podrían surgir a través de este mecanismo.

Figura 14. Micrografías electrónicas (BSE-EDX) de las muestras tratadas en 1,0M NaF después de 24 horas de inmersión en solución Hank: **a)** 24 h y **b)** 168 h.

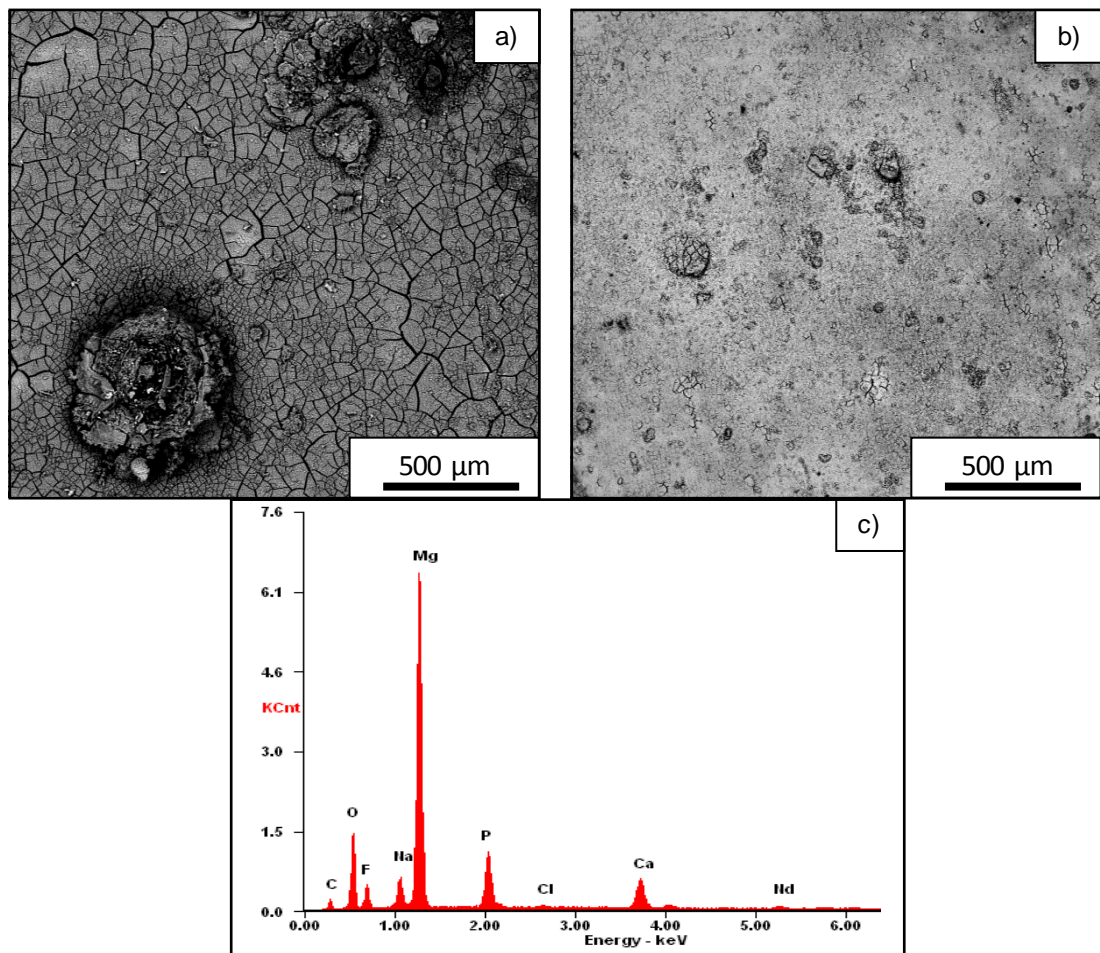


Por otro lado, en la Figura 14 se muestran las micrografías electrónicas de los recubrimientos sintetizados a una concentración de 1,0M de NaF para tiempos de 24 y 168 horas, expuestas a un día de inmersión en solución Hank. Para tiempos iniciales, se observa la presencia de corrosión localizada que abarca zonas relativamente extensas en diferentes zonas de la superficie (fig. 14a). No obstante, para tiempos prolongados de tratamiento (fig. 14b) el tamaño de las zonas corroídas es evidentemente menos significativo, coincidiendo con los resultados encontrados por A. Yamamoto [27] donde postuló que, el número de zonas

corroídas disminuía significativamente al aumentar los tiempo de tratamiento en soluciones ricas en ión fluoruro [27].

Para conocer cómo evoluciona el ataque por corrosión, en la figura 15 se presentan las micrografías electrónicas que se realizaron a muestras con 28 días de inmersión en solución Hank, para tiempos de 24 y 168 horas de tratamiento. Para el primer tiempo se observan zonas de corrosión localizada de gran tamaño además de que el recubrimiento presenta un agrietamiento significativo que podría favorecer su desprendimiento (fig. 15a). Por otro lado, las muestras con mayor tiempo de tratamiento evidencian una notoria reducción del ataque presentando un recubrimiento relativamente compacto a excepción de algunos núcleos de corrosión por picadura superficiales (fig. 15b).

Figura 15. Micrografías electrónicas (BSE) de las muestras tratadas en 1,0M NaF después de 28 días de inmersión en solución Hank: **a)** 24 h y **b)** 168 h.



El análisis de EDX de la muestra de 168h evidenció la presencia de O, Mg, P y Ca como elementos mayoritarios presentes en la superficie, indicativo de que la formación de fosfatos de calcio y magnesio se encuentra muy favorecida para tiempos prolongados, hecho que fomentaría la bioactividad del recubrimiento (fig. 15c). No obstante, todavía se aprecia la existencia de un contenido significativo de Na y F, por lo que el recubrimiento, en estas instancias, todavía no se ha disuelto completamente.

4. CONCLUSIONES

1. La síntesis de recubrimientos por conversión química en medio $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaF}$ permite obtener recubrimientos de carácter protector cuya composición y resistencia a la corrosión dependen de la concentración de NaF en el medio. Los recubrimientos sintetizados en medios 0,5M de NaF presentan una doble capa compuesta por una película interna de MgF_2 que posteriormente se transforma externamente en otra de neigborita (NaMgF_3) que es más compacta y homogénea a medida que se incrementa el tiempo de inmersión. Por otro lado, el aumento de la concentración de NaF en solución favorece la nucleación de neigborita, lo que permite obtener un recubrimiento monocapa que cubre de forma fina y compacta la superficie del sustrato metálico desde las primeras horas de tratamiento.
2. Los recubrimientos obtenidos por conversión química mediante NaF confieren gran resistencia frente a la corrosión en la aleación, disminuyendo la densidad de corriente para todas las muestras tratadas entre tres y cuatro órdenes de magnitud. Dicha resistencia es más evidente en los recubrimientos obtenidos a concentración de 1,0M de NaF, en donde el comportamiento de las muestras a diferentes tiempos de síntesis es semejante debido a la existencia de una capa más compacta de neigborita.
3. El mecanismo de degradación de ambos recubrimientos en medio fisiológico simulado parte de la disolución de MgF_2 en presencia de ión cloruro en aquellas zonas donde el recubrimiento de neigborita no es continuo, originando un proceso de corrosión localizada por picadura. En este proceso se da lugar a la formación de MgCl_2 (y posiblemente $\text{Mg}(\text{OH})_2$) que se solubilizan con el tiempo para dar lugar a depósitos insolubles de fosfato de calcio y magnesio (apatitas) que crecen a lo largo del tiempo dando finalmente una película de carácter continuo sobre la superficie del material.

CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kamachi M., Sridhar T., Raj B. (2003). Corrosion of bio-implants. *Sadhana*, 601-637.
- [2] Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S. (2009). Degradable biomaterials base don magnesium corrosión. *Current opinión in solid state and material science*, 63-72.
- [3] Castellani C., Lindtner R.A., Hausbrandt P. (2011). Bone- implant interfase and osseointegration: biodegradable magnesium alloy versus standard titanium control. *Acta biomaterialia*, 432-440.
- [4] Kirkland N.T., Lespagnol J., Birbilis N., Staiger M.P. (2009). A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys. *Corrosion science* 287-291.
- [5] Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. (2012). Biomedical coatings on magnesium alloys- a review. *Acta biomaterialia*, 2242-2455.
- [6] Yang L., Zhang E. (2009). Biocorrosion behaviour of magnesium alloy in diferent simulated fluids for biomedical application. *Material science and engineering*, 1691-1696.
- [7] Kubásek J., Vojtěch D. (2013). Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. *Science press*, 1215-1225.
- [8] Zhou W., Shan D., Han E., Ke W. (2008). Structure and formation mechanism of Phosphate conversion coating on die-cast AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, 329-337.
- [9] Gupta R. K., Mensah-Darkwa K., Sankar J., Kumar D. (2013). Enhanced corrosion resistance of phytic acid coated magnesium bystearic acid treatment. *Transactions of Nonferrus Metals Society of China*, 1237-1244.

- [10]** Bikulcius G., Rucinskiene A., Bukelskiene V., Selskis A. (2012). Formacion of conversión coating on magnesium allow AZ31 in solutions containing nicotinic acid. *Material science*, 1392-1397.
- [11]** Carboneras M., Hernández- Alvarado L. A., Mireles Y. E., Hernández L. S., García-Alonso M. C., Escudero M. L. (2010). Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea. *Revista de metalurgia*, 86-92.
- [12]** Chen Y., Song Y., Zhang S., Li J., Wang H., Zhao C., Zhang X. (2011). Effect of fluoride coating on in vitro dynamic degradation of Mg–Zn alloy. *Materials Letters*, 2568–2571.
- [13]** Yan T., Tan L., Xiong D., Liu X., Zhang B. (2010). Fluoride treatment and in vitro corrosión behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials science and engineering*, 740-748.
- [14]** Grillo C.A., Alvarez F., Fernández Lorenzo de mele M.A. (2011). Biological effects of magnesium particles degradation on UMR-106 cell line: Influence of fluoride treatments. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 88, 471– 476.
- [15]** Pereda M.D., Alonso C., Burgos-Asperilla L., del Valle J.A., Ruano O.A., Perez P., Fernández Lorenzo de Mele M.A. (2010). Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia*, 1772–1782.
- [16]** Material Safety Data Sheet (MSDS) Hydrofluoric Acid 48%. Disponible en la web: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9924296>
- [17]** Pereda M.D., Alonso C., Gamero M., Del valle J.A. (2011). comparative study of fluoride conversión coatings forme don biodegradable poder metallurgy Mg: the effect of chorides at physiological level. *Material sciense and engineering*, 858-865.
- [18]** Rojas Florez L. A. (2013). Síntesis y evaluación de recubrimientos de MgF₂ empleando fuentes alternativas al HF sobre la aleación elektron 21 para la

fabricación de implantes ortopédicos biodegradables. Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas.

[19] Data Sheet Magnesium Elektron, Elektron 21. Disponible en la web: <http://www.magnesiumelektron.com/data/downloads/ds455.pdf>.

[20] ZHANG Chun-Yana, ZENG Rong-Changa. (2010) et al. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution. En: Surface and Coatings Technology, vol 204, p. 3636–3640.

[21] Sevonkaev I., Goia D., Matijevic E. (2008). Formation and structure of sodium magnesium fluoride (neighborite). Journal of Colloid and Interface Science 317, pag 130-136.

[22] Wu L., Dong J., Ke W. (2013). Potentiostatic deposition process of fluoride conversión film on AZ31 magnesium alloy in 0,1 M KF solution. Electrochimica acta 105. Pag 554- 559.

[23] Hernández Alvarado L.A., et al. Recubrimientos de conversión en materiales base magnesio como posibles implantes degradables. XXV congreso de la sociedad mexicana de electroquímica.

[24] Harandi S., Mirshahi M., Koleini S., Idris M. (2013). Efect of calcium content on the microstructure, hardness and in-vitro corrosión behavior of biodegradable Mg-Ca binary alloy. Materials research.

[25] Zhu Y., et al. (2011). Growth and characterization of Mg(OH)₂ film on magnesium alloy AZ31. Applied Surface Science 257, 6129–6137.

[26] Mao L., et al. (2013). In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment. Materials Science and Engineering 242–250.

[27] Yamamoto A, Terawaki T, Tsubakino H. (2008). Microstructures and Corrosion Properties on Fluoride Treated Magnesium Alloy. Materials Transactions, Vol 49 p.1040-1047.

BIBLIOGRAFÍA

Carboneras M., Hernández- Alvarado L. A., Mireles Y. E., Hernández L. S., García-Alonso M. C., Escudero M. L. Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea. En: Revista de metalurgia, 2010. p. 86-92.

Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys- a review. En: Acta biomaterialia, 2012. p. 2242-2455.

Kamachi M., Sridhar T., Raj B. Corrosion of bio-implants. En: Sadhana, 2003. p. 601-637.

Kubásek J., Vojtěch D. Structural and corrosion characterization of biodegradable Mg-RE (RE=Gd, Y, Nd) alloys. En: Science press, 2013. p. 1215-1225.

Pereda M.D., Alonso C., Burgos-Asperilla L., del Valle J.A., Ruano O.A., Perez P., Fernández Lorenzo de Mele M.A. Corrosion inhibition of powder metallurgy Mg by fluoride treatments. En: Acta Biomaterialia, 2010. p. 1772-1782.

Pereda M.D., Alonso C., Gamero M., Del valle J.A. Comparative study of fluoride conversión coatings forme don biodegradable poder metallurgy Mg: the effect of chorides at physiological level. En: Material sciense and engineering, 2011. p. 858-865.

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 Ingeniero Químico, Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímica, 2013.

Sevonkaev I., Goia D., Matijevic E. Formation and structure of sodium magnesium fluoride (neighborite). En: Journal of Colloid and Interface Science 317, 2008. p. 130-136.