

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE  $MgF_2$  SINTETIZADOS SOBRE LA  
ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31 PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES  
ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES**

**JUAN DAVID BARAJAS VALBUENA  
JUAN CARLOS JOYA ORTIZ**

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

**2014**

**EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE MgF<sub>2</sub> SINTETIZADOS SOBRE LA  
ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31 PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES  
ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES**

**JUAN DAVID BARAJAS VALBUENA  
JUAN CARLOS JOYA ORTIZ**

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

**Director  
prof. Fernando Viejo Abrante**

**Co-director  
Prof. Ana Emilse Coy Echeverría**

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

**2014**

## DEDICATORIA

Con la finalización de esta tesis empieza una nueva etapa en mi vida, en la cual, enfrentare con optimismo los nuevos retos y dificultades que surjan en el camino, y con la ayuda de Dios tendré la fortaleza de luchar por cumplir mis objetivos, por esto doy gracias a todos aquellos que de alguna forma han participado en este proceso mi vida

Dedico esta tesis principalmente a Dios por darme la oportunidad de culminar mis estudios y llegar a este momento tan especial en mi formación profesional.

De igual forma dedico esta tesis a mis padres por haberme dado la vida y la carrera de mi futuro, por estar siempre a mi lado, brindarme todo su apoyo y sus consejos.

A mi hermana Eilyn Yiselth por ser mi motivación para conseguir gran parte de lo que hoy he logrado.

A mi novia María Cristina Lozano por pensar siempre en lo que me puede ayudar a mi futuro y despertarme cuando me quedo atrás.

A mi hermana Katerine Mayerli porque aunque siempre sea una pelea constante siempre ha estado a mi lado cuando la necesito.

También a nuestros directores de proyecto quienes nos brindaron su confianza y sus conocimientos para la elaboración total de nuestro proyecto.

*Juan David Barajas Valbuena*

## DEDICATORIA

Durante mi periodo de preparación en la universidad, obtuve un punto de vista diferente de las cosas con el cual puedo tomar decisiones importantes más acertadamente, no solamente pensando en mi beneficio sino también en los que me rodean y forman parte de mi diario vivir. Hoy esa etapa culmina con el presente trabajo y de acá en adelante se colocara a prueba todos los conocimientos adquiridos esperando cumplir con las expectativas de los que creen en mí.

Estoy muy agradecido con todos los que hicieron posible que pudiera finalizar con éxitos esta etapa, principalmente al Padre todo poderoso por permitirme cumplir con este sueño.

Dedico el presente trabajo a mi papá Rodolfo Joya y a mi mamá Isabel Ortiz por su voto de confianza y por todo el apoyo que me han brindado durante toda la vida.

También a mis hermanos Fabian y Edgar por creer en mi y fortalecer el espíritu de la perseverancia, así como a todos mis amigos que me contagiaban su alegría en momentos cruciales y dejaron muchos buenos recuerdos.

Además, quiero expresar mis más sinceros agradecimientos al Profesor Fernando y a la Profesora Emilse por todo su tiempo y paciencia indispensables para la realización de este proyecto.

*Juan Carlos Joya Ortiz*

## AGRADECIMIENTOS

Queremos expresar nuestros sinceros agradecimientos a:

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

A los ingenieros **Carlos Andrés Hernández** y **Claudia Nieves Barrera** por su colaboración durante la realización del proyecto

El **Centro de Materiales y Nanociencia (CMN)** por su apoyo económico al proyecto titulado: Evaluación de recubrimientos de  $MgF_2$  sintetizados sobre la aleación de magnesio AZ31 para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables

Al **GIMAT** por su apoyo y cooperación con los equipos e instalaciones

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

A los laboratorios de **Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido, laboratorios 301, 303 y 304** del edificio de investigación, sede UIS - Guatiguará, por su colaboración en las pruebas realizadas, equipos e instalaciones utilizadas.

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	146
<b>2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA</b> .....	21
2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN .....	21
2.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA ...	22
2.3 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	22
2.3.1 Ensayos gravimétricos de formación .....	22
2.3.2 Determinación de espesores .....	22
2.3.3 Caracterización de los recubrimientos .....	23
2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN .....	23
2.4.1 Polarización anódica potenciodinámica .....	23
2.4.2 Pruebas gravimétricas de corrosión .....	24
2.4.3 Caracterización de los productos de corrosión .....	24
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	25
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE .....	25
3.2 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS .....	26
3.2.1 Ensayos gravimétricos de formación .....	26
3.2.2 Determinación de espesores .....	27
3.2.3 Caracterización de recubrimientos .....	27
3.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN .....	33
3.3.1 Polarización anódica potenciodinámica .....	33
3.3.2 Ensayos gravimétricos de corrosión .....	35
<b>CONCLUSIONES</b> .....	42
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	43
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	47

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Módulo de Young y densidad del hueso comparado con los materiales utilizados en la fabricación de implantes de uso temporal [4]......	16
<b>Tabla 2.</b> Composición de la aleación de magnesio AZ31 (% en peso). .....	22
<b>Tabla 3.</b> Composición de la solución fisiológica simulada (Solución Hank)......	23
<b>Tabla 4.</b> Relación F/O obtenida mediante EDX en recubrimientos sintetizados a diferentes tiempos y concentraciones.....	31
<b>Tabla 5.</b> Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y a diferentes tiempos de tratamiento y a las concentración de trabajo. ....	35

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama esquemático del procedimiento experimental. ....	21
<b>Figura 2.</b> <i>a) Micrografía electrónica de barrido (SE) de la aleación AZ31, EDX de partículas intermetálicas con contenido en b) Mn-Al b) Al-RE. d) DRX de la aleación AZ31.</i> .....	25
<b>Figura 3.</b> Variación de masa durante el proceso de formación de la película de MgF <sub>2</sub> en solución de HF (4 y 10% vol) sobre la aleación de magnesio AZ31. .	26
<b>Figura 4.</b> Espesor de la película de MgF <sub>2</sub> formada a diferentes tiempos de inmersión en solución de HF para concentraciones del 4% y 10% vol. ....	27
<b>Figura 5.</b> <i>Macrografías de la aleación de magnesio AZ31 recubierta bajo las diferentes condiciones de síntesis.</i> .....	28
<b>Figura 6.</b> Micrografías electrónicas de barrido de muestras sumergidas durante 24horas en HF a diferentes concentraciones: <b>a)</b> 4 % vol, <b>b)</b> 10 % vol, y <b>c)</b> EDX sobre las partículas intermetálicas presentes en la superficie luego del tratamiento.....	29
<b>Figura 7.</b> Micrografía electrónica de barrido de la aleación con recubrimientos a 72 horas de tratamiento en HF y concentraciones de <b>a)</b> 4% (SE) <b>b)</b> 10% (SE) <b>c)</b> 10% (BSE). ....	30
<b>Figura 8.</b> Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de las secciones transversales de la aleación tratada a tiempos y concentraciones <b>a)</b> 24 horas 4% vol HF <b>b)</b> 24 horas 10% vol HF. ....	30
<b>Figura 9.</b> Microscopias electrónicas de barrido (BSE) de secciones transversales de la aleación tratada en HF durante 168 horas de inmersión y concentraciones del <b>a)</b> 4% <b>b)</b> 10%vol. ....	31
<b>Figura 10.</b> Perfil de composición del recubrimiento sintetizado durante 168 horas de inmersión en HF al 10% vol. ....	32

<b>Figura 11. a)</b> Micrografía electrónica de barrido del recubrimiento sintetizado durante 72 horas de inmersión en 10% vol HF, <b>b)</b> EDX del recubrimientos formado sobre la partícula. ....	33
<b>Figura 12.</b> Curvas de polarización anódica para muestras base y a diferentes tiempos de tratamiento de la aleación AZ31 para las concentraciones de HF de: <b>a)</b> 4% y <b>b)</b> 10% (vol). ....	34
<b>Figura 13.</b> Variación en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank para la aleación de magnesio AZ31 sin recubrimiento y recubierta en HF a concentraciones de: <b>a)</b> 10% HF <b>b)</b> 4%. ....	36
<b>Figura 14.</b> Macrografías de las muestras con recubrimientos sintetizados a diferentes tiempos y concentraciones <b>a)</b> 24 horas 4% HF <b>b)</b> 24 horas 10% HF <b>c)</b> 168 horas 4% HF <b>d)</b> 168 horas 10% HF sumergidas en solución Hank a diferentes tiempos de tratamiento. ....	37
<b>Figura 15.</b> Análisis MEB/EDX de muestras sintetizadas durante 24h en 10% vol HF y ensayadas en solución Hank <b>a)</b> y <b>b)</b> muestra ensayada polarización anódica hasta su potencial de picadura; muestras sumergidas por tiempos de <b>c)</b> 8 días y <b>d)</b> 24 días. ....	38
<b>Figura 16.</b> Micrografías electrónicas de barrido (SE) de muestras sintetizadas en HF a tiempos y concentraciones de <b>a)</b> 24 horas 4% <b>b)</b> 24 horas 10% <b>c)</b> 168 horas 4% <b>d)</b> 168 horas 10%. ....	39
<b>Figura 17.</b> Micrografías de la sección transversal de recubrimientos sintetizados bajo diferentes condiciones experimentales: <b>a)</b> 24 horas 4% vol. HF, <b>b)</b> 24 horas 10% vol. HF, <b>c)</b> 168 horas 4% vol. HF <b>d)</b> 168 horas 10% vol. HF <b>e)</b> Detalle 168 horas 10% vol. ....	40

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE  $MgF_2$  SINTETIZADOS SOBRE LA ALEACIÓN DE MAGNESIO AZ31 PARA LA FABRICACIÓN DE IMPLANTES ORTOPÉDICOS BIODEGRADABLES<sup>1</sup>.

**AUTORES:** Juan David Barajas Valbuena\*, Juan Carlos Joya Ortiz\*.

**PALABRAS CLAVES:** Magnesio, Biodegradables, corrosión, recubrimiento.

**DESCRIPCIÓN:** En el creciente interés por la fabricación de implantes ortopédicos de carácter biodegradables surge el magnesio como alternativa para su fabricación, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, biocompatibilidad y su proceso de degradación, la aleación AZ31 es de especial interés, debido a las propiedades que le ofrecen sus elementos aleantes además de no generar un riesgo para la salud. Sin embargo, la alta tasa de corrosión de las aleaciones de Mg genera inconvenientes en su uso para implantes ortopédicos con lo que se hace necesario el diseño de barreras protectoras biodegradables, en este campo sobresale la síntesis de películas de  $MgF_2$  debido a su biocompatibilidad y que muchos autores las plantean como biodegradables. En el presente trabajo se evaluó el mecanismo de formación de recubrimientos sintetizados por conversión sobre la aleación de magnesio AZ31 a concentraciones del 4 y 10% vol HF y tiempos de inmersión desde 1 hasta 168 horas. Se determinó el cambio de masa y espesores durante la síntesis, y se caracterizaron la aleación base y los recubrimientos mediante MEB. Los resultados obtenidos mostraron recubrimientos de la fórmula  $Mg(OH)_x F_{2-x}$  que con el aumento de la concentración y el tiempo de síntesis, se forman capas de  $MgF_2$  más puras y al aumentar el espesor se generan grietas en el recubrimiento. En el proceso de corrosión en solución Hank las películas se disuelven localmente por pitting atacando el material base y generando productos de corrosión en la interface metal recubrimiento que se acumulan y se expanden haciendo que las películas se desprendan.

---

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

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

Director: Dr. Fernando Viejo. Codirector: Dra. Ana E. Coy.

## ABSTRACT

**TITLE:** EVALUATION OF COATINGS OF  $MgF_2$  SYNTHESIZED ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY FOR THE MANUFACTURE OF BIODEGRADABLE ORTHOPEDIC IMPLANTS<sup>2</sup>.

**AUTHORS:** Juan David Barajas Valbuena\*\*, Juan Carlos Joya Ortiz\*\*.

**KEYWORDS:** Magnesium, biodegradable, corrosion, coating.

**DESCRIPTION:** In the increasing interest by the manufacture of orthopedic implants of biodegradable character arises the magnesium like alternative for its manufacture, due to its excellent mechanical properties, biocompatibility and degradation, the AZ31 alloy is of particular interest, due to the properties offered by its alloying elements besides not create a risk to health. However, the high rate of corrosion the alloys of Mg generates inconveniences in its use for orthopedic implants so that the design of biodegradable protective barriers is necessary, in this field projects the synthesis of  $MgF_2$  coating because its biocompatibility that many authors pose as biodegradable. In this paper was evaluated the forming mechanism of synthesized coatings by conversion of the AZ31 magnesium alloy to concentrations of 4 to 10 vol% HF and immersion time from 1 until 168 hours. The change in mass and thickness was recorded during the synthesis, and the base alloy and the coatings were characterized by MEB. The results obtained showed coatings of it formulates  $Mg(OH)_x F_{2-x}$  that with increasing concentration and time of synthesis, purest  $MgF_2$  layers are formed to increase the thickness and cracks are generated in the coating. In the process of corrosion in Hank solution the coating were locally dissolved by pitting attacking the base material and generating corrosion products on the metal coating interface that accumulate and expand it causing coating come off.

---

<sup>2</sup> Undergraduate Work. Modality: Research

\*\* Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering Department .  
Director: Dr. Fernando Viejo. Codirector: Dra. Ana E. Coy.

## INTRODUCCIÓN

En la actualidad existe un creciente interés en la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables; es decir que, además de permitir la reparación del tejido óseo, sean capaces de absorberse y/o eliminarse en el organismo una vez el hueso haya sanado [1]. Este hecho ha dado lugar a la búsqueda de materiales que logren coexistir en contacto con los tejidos biológicos proporcionando un buen funcionamiento sin conducir a fallas (mecánicas o debidas a la corrosión) durante su permanencia en el cuerpo, ni causar efectos secundarios que alteren el correcto funcionamiento del organismo [2,3].

Tradicionalmente, los implantes empleados para la reparación del tejido óseo son fabricados a partir de materiales tales como la aleaciones de titanio (Ti) y aceros inoxidable austeníticos. Estos materiales son ampliamente utilizados por sus excelentes propiedades mecánicas tales como rigidez, ductilidad, dureza y resistencia a la compresión [4]. Sin embargo, la diferencia del módulo de Young y su densidad con respecto a las del hueso (Tabla 1) conlleva al fenómeno de “stress shielding”. Este fenómeno aparece durante la regeneración del hueso cuando el implante recibe la mayoría de los esfuerzos a los que es sometida la parte afectada, y resulta en la reparación incompleta del tejido óseo y disminución de la densidad normal de hueso (osteopenia) [5].

**Tabla 1.** *Módulo de Young y densidad del hueso comparado con los materiales utilizados en la fabricación de implantes de uso temporal.*

Material	Módulo de Young (Gpa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
Titanio	110	4,7
Aceros inoxidables austeníticos	200	7,9
Hueso	40-45	1,74
Aleaciones de magnesio	20-40	1,8-2,1

**Fuente:** F.J. GIL Y J.A. PLANELL. *Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña.*

Por otro lado, el uso de estas aleaciones implica la necesidad de una segunda cirugía para extraer el implante una vez haya cumplido su función. Finalmente, otra desventaja es que estas aleaciones, en el caso de presentar problemas de

corrosión y dependiendo de los elementos aleantes involucrados, liberan iones pudiéndose superar los niveles máximos de tolerancia en el organismo, causando efectos negativos sobre la salud del paciente [5].

En este sentido, recientes estudios han postulado al magnesio como alternativa en la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables, ya que eventualmente el organismo logra disolverlo y asimilarlo fácilmente. El magnesio es uno de los elementos más abundantes en el cuerpo, donde su concentración normal fluctúa entre 18,47 y 25,76 mg/L. Su consumo diario se encuentra en un rango de 250 a 500 mg/día, no es tóxico y su exceso puede ser eliminado por la orina; participa en actividades dentro del organismo como la proliferación celular, co-regulación del metabolismo energético, síntesis de proteínas y ADN [5-7]. Por otro lado, con relación a sus propiedades mecánicas cabe destacar que tanto su densidad como su módulo elástico son muy cercanos a los del hueso (Tabla 1) algo que potencialmente podría prevenir el fenómeno de stress shielding [8, 9].

Dentro de las aleaciones de magnesio se destaca la familia AZXX, que contienen elementos como Al y Zn que mejoran la resistencia mecánica del magnesio y reducen notoriamente, aunque no de manera definitiva, la velocidad de corrosión de la aleación. Por otro lado, también presentan pequeñas cantidades de manganeso que reducen el efecto perjudicial de impurezas como el Fe y Ni al formar fases que recogen dichos elementos. Algunas de estas aleaciones contienen además pequeñas cantidades de tierras raras (RE) en su matriz, que aportan estabilidad térmica, resistencia a la fluencia y contribuye en cierta medida al refinamiento de grano [2, 10].

Una de las aleaciones con elevado potencial para la fabricación de implantes biodegradables es la aleación AZ31 (Mg-3Al-1Zn (%peso)) que presenta buenas características de biocompatibilidad con el organismo. Esto debido a que, aunque el aluminio es conocido por estar relacionado con el aumento de la probabilidad de generar enfermedades como el alzhéimer, su concentración en el material es lo suficientemente baja para que su disolución se encuentre dentro del rango de tolerancia del cuerpo humano (2,1 - 4,8 µg/L) [2]. Por su

parte, el cinc es esencial para el sistema inmune y un co-factor para las enzimas específicas del tejido óseo y cartilaginoso y sus niveles en el organismo son relativamente elevados (0,81–1,14 mg/L). Finalmente, la presencia de tierras raras en pequeñas cantidades brinda un carácter anticancerígeno a la aleación [2, 9].

Sin embargo, el principal problema al que debe enfrentarse el magnesio en el campo de los biomateriales es su elevada tasa de corrosión en medios fisiológicos [9, 11], que conducen a una disminución de sus propiedades mecánicas antes de que el hueso llegue a una recuperación óptima; y a la producción de hidrógeno gaseoso que, en caso de acumulación, puede dar lugar a abultamientos cutáneos [1, 12].

Se hace necesario entonces el diseño de barreras protectoras que aislen el sustrato base del medio corrosivo. Sin embargo, el reto al que se enfrentan los investigadores es diseñar un recubrimiento que, no solamente brinde protección, sino que además sea de carácter biodegradable, de tal manera que se disuelva gradualmente a medida que el implante cumpla su función.

Los recubrimientos biodegradables que han sobresalido hasta la fecha se han logrado en su mayoría por conversión química. Estos cuentan con el atributo de ser de fácil aplicación, tener una gran adherencia, homogeneidad y presentar una excelente resistencia a la corrosión [1, 9, 13, 14]. Los recubrimientos por conversión se forman por reacción entre el material base y el medio utilizado para este fin [6], de tal forma que, dependiendo del medio, se formarán diferentes tipos de recubrimientos. En este sentido, se ha encontrado que el uso de ácidos orgánicos como el ácido fítico, ácido esteárico o sales como fosfatos, permanganatos, estannatos y fluoruros crean capas protectoras biodegradables [12, 15-18].

Entre dichos recubrimientos se destacan los realizados en medios con presencia de anión fluoruro ( $F^-$ ). Estos recubrimientos son esencialmente  $MgF_2$  y proporcionan una excelente barrera contra la corrosión de la aleación. Recientes investigaciones postulan un proceso de degradación de los

recubrimientos de  $MgF_2$  bastante prometedor, en el cual compiten los aniones fluoruro con los iones presentes en el medio por los sitios de adsorción del recubrimiento. El proceso de intercambio entre dichas especies da como resultado la disolución progresiva del recubrimiento [20]. Finalmente, otra de las características que hacen idóneos a dichos recubrimientos es el propio anión fluoruro, ya que éste aumenta la proliferación de células osteoblásticas, incrementa la deposición de nuevos minerales en el hueso y es esencial para el crecimiento normal del sistema óseo [13, 20].

Para la síntesis de recubrimientos de  $MgF_2$  se suele emplear ácido fluorhídrico (HF), siendo la concentración y el tiempo de inmersión las variables que más afectan a la formación de películas compactas y uniformes [21]. En este sentido, K.Y. Chiu, et al. obtuvieron recubrimientos sobre magnesio comercial (99,96% Mg puro) por conversión con HF al 48% vol, temperatura ambiente y tiempos entre 6 y 24 horas, evidenciando que el espesor de la película se incrementaba hasta alcanzar 1,5  $\mu m$  para el tiempo máximo de 24 horas. Así mismo, aunque la película estaba principalmente formada por fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ), se detectó la presencia de oxígeno en el interior del recubrimiento, sugiriendo que los aniones  $F^-$  estaban siendo reemplazados por aniones hidroxilo ( $OH^-$ ) durante el proceso de formación [20].

Por otra parte, Hamid Bakhsheshi, et al. estudiaron la aleación Mg-0,5Ca evaluando recubrimientos por conversión mediante NaF y HF reportando mejores resultados con HF donde lograron espesores de 9,2  $\mu m$  y 12,6  $\mu m$  empleando concentraciones del 35 y 40% vol, respectivamente. También se detectó la presencia de oxígeno en la capa protectora donde se encontró una relación molar de oxígeno a magnesio de aproximadamente 2,1 lo cual indica la formación de hidróxido de magnesio ( $Mg(OH)_2$ ) [22].

En otro estudio realizado por T. F. da Conceicao, et al. se empleó la conversión química mediante HF como pretratamiento sobre la aleación AZ31 para posteriormente recubrir el material mediante una capa polimérica sobre la superficie metálica. Se utilizaron concentraciones de HF de 14 a 56% vol al igual que diferentes tiempos de inmersión. En las pruebas gravimétricas,

durante la formación del recubrimiento, se resaltó que a una hora de inmersión en HF se registró una pérdida de masa en todas las muestras indicando una disolución más alta del material base que de formación de recubrimiento, y después de 24 horas se alcanzó un espesor de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Para concentraciones bajas se encontró mayor proporción de hidróxido en el recubrimiento. Así mismo, la cantidad de aniones  $\text{OH}^-$  aumentaba con el tiempo, lo que sugiere un intercambio de aniones  $\text{F}^-$  por  $\text{OH}^-$ . Por otro lado, los estudios de caracterización de los recubrimientos por FTIR y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) revelaron la presencia de oxígeno y flúor proponiendo la formación de compuestos de la forma  $\text{Mg}(\text{OH})_x\text{F}_{2-x}$  [23].

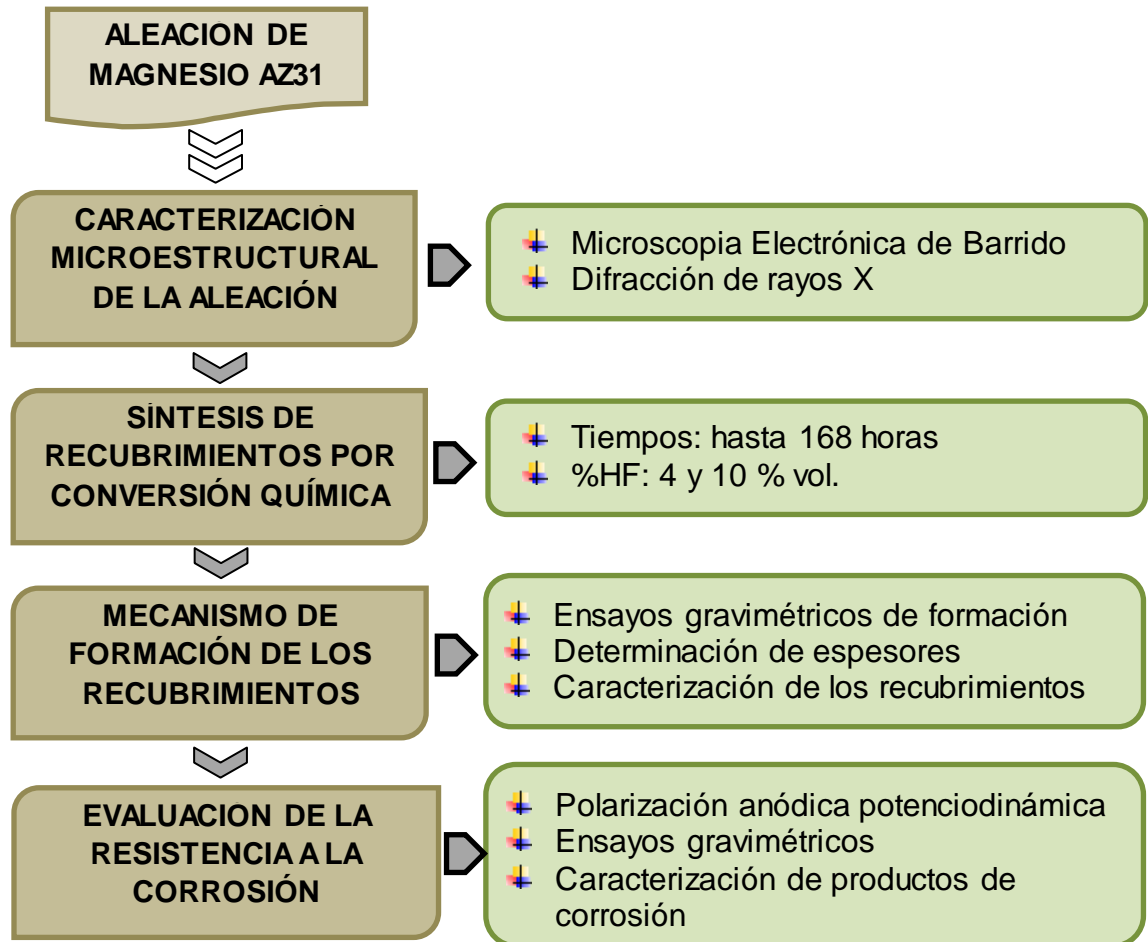
Por otra parte, otro de los factores importantes a tener en cuenta es el efecto de microestructura de la aleación sobre la formación de los recubrimientos. Estudios anteriores realizados sobre la aleación de magnesio Elektron 21 (2,5 Zn, 4,59 RE (% peso)) evidencia la formación de películas de  $\text{MgF}_2$  de alrededor de 2  $\mu\text{m}$  de espesor y excelente uniformidad, gracias a que las fases intermetálicas de  $\text{Mg}_{12}(\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x})$  no son reactivas en presencia de HF. Sin embargo, bajo las mismas condiciones de síntesis, la aleación AZ91D (9%Al–1%Zn) presentó recubrimientos discontinuos e irregulares debido a la disolución preferencial de la fase  $\beta$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ), hecho atribuido a la elevada reactividad del aluminio en dicho medio [24].

En este sentido, un menor contenido de aluminio en la aleación AZ31 evita la formación de la fase  $\beta$  en su microestructura [25, 26]. Sin embargo, se debe tener en cuenta la formación de otras fases características de esta aleación como son las fases ricas en Mn ( $\text{Al}_x\text{Mn}_y$ ) y en tierras raras ( $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ ) [10], que pudieran afectar la morfología del recubrimiento.

Basado en las anteriores premisas, el objetivo del presente estudio fue desarrollar recubrimientos por conversión en HF sobre la aleación de magnesio AZ31, evaluando el mecanismo de formación así como su resistencia a la corrosión en un medio fisiológico simulado.

## 2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

Figura 1. Diagrama esquemático del procedimiento experimental.



### 2.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA ALEACIÓN

El material utilizado durante la investigación fue la aleación comercial de magnesio AZ31 cuya composición nominal se encuentra en la Tabla 2 [10,26]. La caracterización microestructural del material se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) empleando el microscopio electrónico QUANTA FEG 650. Dicho equipo cuenta con detectores de electrones secundarios (SE), electrones retrodispersados (BSE) y detectores para el análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX) y mediante difracción de rayos X (DRX) con ángulo de incidencia normal, con el uso del difractómetro BRUKER modelo D8 DISCOVER con radiación de  $\text{CuK}\alpha 1$  y filtro de níquel.

**Tabla 2.** Composición de la aleación de magnesio AZ31 (% en peso).

Aleación	Al	Zn	Mn	RE	Mg
AZ31	2,8 – 3	0,9 – 1	0,05 – 1	0,5 - 1	Balance

**Fuente:** Autores

## 2.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN QUÍMICA

Se tomaron muestras de la aleación a las que se les realizó un desbaste superficial de forma gradual empleando papel de carburo de silicio (SiC) desde granulometría P240 hasta P1200. Posteriormente, fueron lavadas con alcohol y secadas con aire caliente. Para la síntesis de los recubrimientos se tomaron como variables de estudio concentraciones de ácido fluorhídrico del 4 y 10% vol. y tiempos de inmersión de hasta 168 horas, con base en estudios previos [27,28]. Las muestras fueron sumergidas en la solución de ácido fluorhídrico para cada uno de los tiempos establecidos, después del cual fueron retiradas de la solución, se lavaron con agua destilada y se secaron con aire caliente.

## 2.3 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

**2.3.1 Ensayos gravimétricos de formación.** Con objeto de poder analizar la evolución gravimétrica ocasionada por la formación de las películas protectoras, se registró la variación de masa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) con respecto al tiempo de inmersión en solución de HF. Para ello se determinó el área de exposición y la masa de cada una de las muestras de material. Posteriormente, se sumergieron en la solución de HF a las concentraciones establecidas. Al cumplir cada uno de los tiempos de estudio, se retiraron de la solución, se lavaron con agua destilada, se secaron con aire caliente y nuevamente se determinó su masa.

**2.3.2 Determinación de espesores.** Se empleó el equipo POSITECTOR 6000 FN para determinar los espesores alcanzados a las concentraciones de HF y tiempos de inmersión establecidos. Dicho equipo crea un campo magnético que es alterado al acercar un material conductor debido a que se

inducen corrientes de Foucault que generan un campo magnético inverso sobre la muestra. En este sentido, se toma como base cero el campo magnético generado sobre el material sin recubrimiento y su variación se relaciona directamente con la presencia y aumento del espesor del recubrimiento [29].

**2.3.3 Caracterización de los recubrimientos.** La caracterización microestructural del recubrimiento se efectuó por microscopía electrónica de barrido con el mismo equipo empleado en la caracterización microestructural del material base (ver apartado 2.1). Se caracterizó la superficie de los recubrimientos y sus correspondientes secciones transversales para diferentes condiciones de síntesis.

## 2.4 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Se realizaron pruebas electroquímicas de polarización anódica potenciodinámica, y pruebas gravimétricas con el fin de evaluar el comportamiento del material frente a la corrosión en una solución fisiológica simulada (solución Hank) con un pH de 7,79, cuya composición se muestra en la Tabla 3 [30]. Todos los ensayos fueron realizados a temperatura corporal ( $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) empleando un baño termostático para mantener estable la temperatura durante los diferentes ensayos.

**Tabla 3.** Composición de la solución fisiológica simulada (Solución Hank).

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

**Fuente:** ZHU Y. *Growth and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> film on magnesium alloy AZ31* [21]

**2.4.1 Polarización anódica potenciodinámica.** Los ensayos de polarización anódica potenciodinámica se realizaron con el potenciostato GAMRY 600 para muestras con recubrimientos a tiempos de inmersión de 1 a 24 horas en solución de HF. 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 potenciostato AUTOLAB con

mayor sensibilidad a los cambios de densidad de corriente, que se encuentra ubicado en el Edificio de Investigación del Parque Tecnológico de Guatimar (PTG) de la UIS.

Para el ensayo, se utilizó una celda de tres electrodos: plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia, platino (Pt) como electrodo auxiliar y la muestra a evaluar como electrodo de trabajo con un área expuesta de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Cada experimento se realizó después de establecer un tiempo de 1 hora estabilización del potencial de circuito abierto (OCP). Una vez alcanzado, se procedió a realizar la prueba de polarización, en la cual se llevó 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 mV/s y una densidad de corriente límite de 1 mA/cm<sup>2</sup>.

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

**2.4.2 Pruebas gravimétricas de corrosión.** Con el fin de determinar la variación de masa durante el proceso de corrosión, se determinó el área de exposición y masa del material base y del material tratado a los diferentes tiempos y concentraciones de HF. Posteriormente, se realizaron ensayos de inmersión para un tiempo de 28 días. Durante dicho tiempo se tomaron medidas a diferentes tiempos para registrar la variación en masa de las muestras a lo largo del proceso de corrosión.

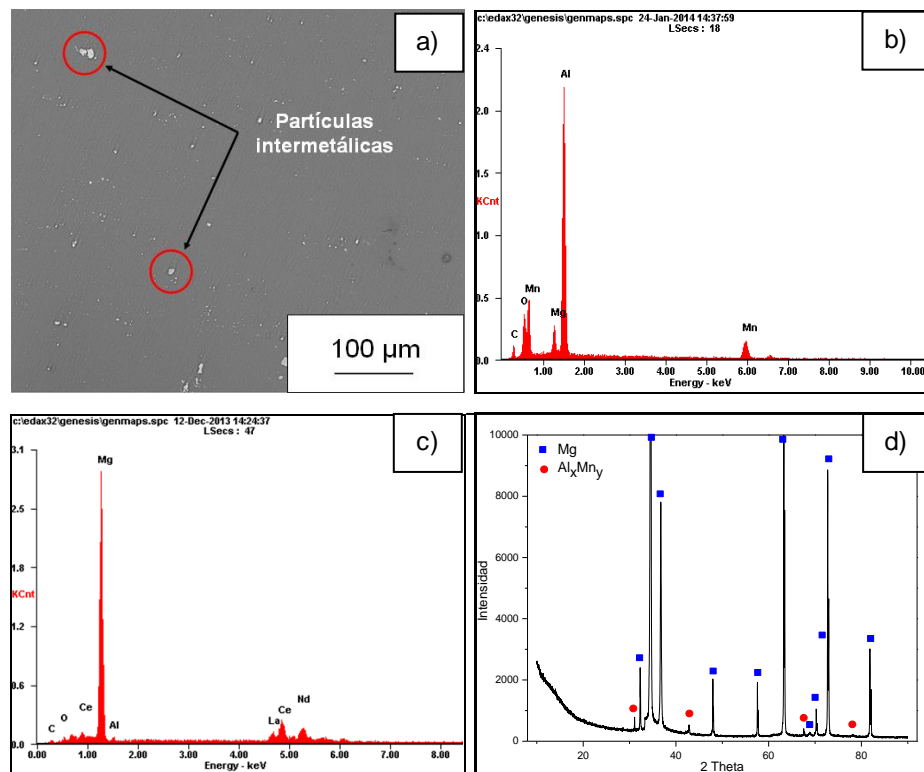
**2.4.3 Caracterización de los productos de corrosión.** Se tomaron macrografías de las muestras a cada uno de los tiempos en los que se retiraron de la solución Hank para observar su estado superficial. A continuación, se llevó a cabo la caracterización superficial y transversal mediante MEB de las muestras ensayadas con el fin de conocer la composición y morfología de los productos de corrosión, así como analizar el mecanismo de ataque y pérdida de recubrimiento.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL BASE

La Figura 2a muestra la micrografía electrónica tomada a la aleación base, donde se observa una superficie constituida principalmente por una matriz de  $\alpha$ -Mg, en la cual se evidencian una gran cantidad de partículas intermetálicas precipitadas. Mediante análisis EDX fue posible confirmar la presencia de dos tipos de partículas: partículas constituidas principalmente por Mn y Al, lo cual corrobora la presencia de inclusiones de  $Al_xMn_y$  (Figura 2b); y partículas con contenido en tierras raras (La, Ce, Nd) en su composición (Figura 2c). En el análisis por difracción de rayos X (Figura 2d), aparecen máximos de difracción correspondientes a la fase de  $\alpha$ -Mg y picos de menor intensidad propios de la fase intermetálica  $Al_xMn_y$ . Los precipitados con contenido en tierras raras no fue posible detectarlos debido a su baja concentración en la aleación.

**Figura 2.** a) Micrografía electrónica de barrido (SE) de la aleación AZ31, EDX de partículas intermetálicas con contenido en b) Mn-Al b) Al-RE. d) DRX de la aleación AZ31.



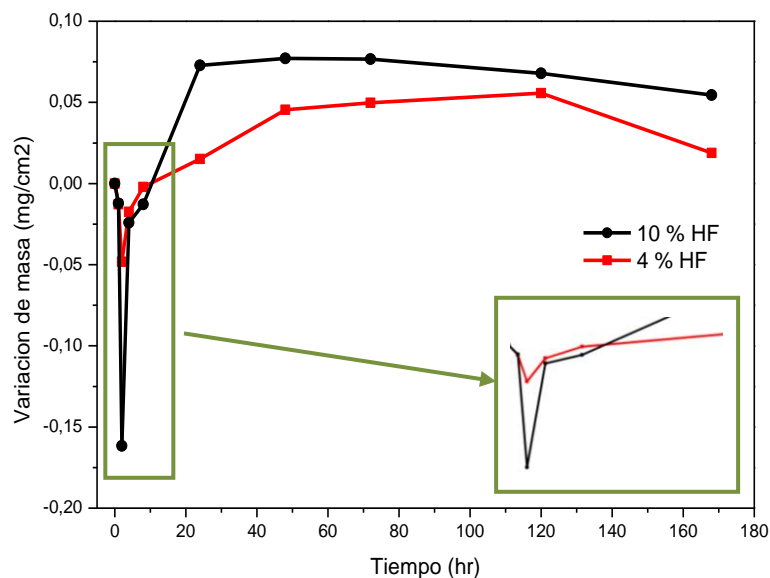
Fuente: Autores

## 3.2 MECANISMO DE FORMACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

**3.2.1 Ensayos gravimétricos de formación.** La variación de masa durante la formación de la película de  $MgF_2$  en solución de HF se muestra en la

**3.2.2** Figura 3. Se puede observar que en las primeras dos horas de inmersión ocurre una pérdida de masa asociada a la disolución del material por acción del ácido, que en las etapas iniciales es mayor que la formación y crecimiento del recubrimiento. Este hecho es más apreciable en las muestras tratadas en solución de HF al 10% vol. gracias a que la disolución del material es más agresiva. Este resultado está en concordancia con los encontrados por T. F. da Conceicao, et al [23]. Posteriormente, a partir de la segunda hora de inmersión las muestras comenzaron a incrementar su masa con el tiempo de tratamiento, logrando alcanzar una etapa de estabilización entre 48 y 72 horas de inmersión. En dicho intervalo la cinética de crecimiento tiene una tendencia a ser parabólica de tal forma que a medida que aumenta el espesor del recubrimiento la velocidad de crecimiento disminuye, ya que la difusión de las especies químicas a través de la capa se ve cada vez más impedida.

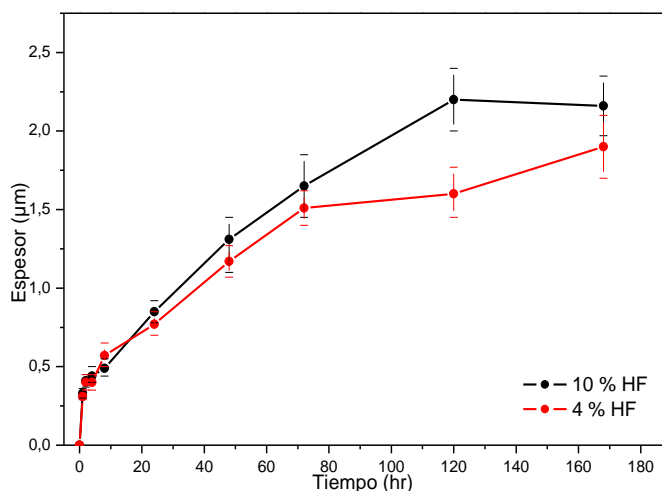
**Figura 3.** Variación de masa durante el proceso de formación de la película de  $MgF_2$  en solución de HF (4 y 10% vol) sobre la aleación de magnesio AZ31.



Fuente: Autores

**3.2.3 Determinación de espesores.** En la Figura 4 se muestra la evolución del espesor de la película de  $MgF_2$  con el tiempo de inmersión para cada una de las concentraciones estudiadas. Se debe aclarar que los valores representados son el promedio de diez valores obtenidos con sus respectivas desviaciones. Ya en las primeras horas del proceso se pudo observar que la superficie del material era altamente reactiva en presencia de HF generando películas iniciales de alrededor de 400 nm de espesor. Por otro lado, a medida que se incrementó el tiempo de inmersión, el espesor creció gradualmente hasta alcanzar valores alrededor de 2  $\mu m$ , siendo mayor el espesor obtenido a concentraciones de HF del 10% vol (2,1  $\mu m$ ) que del 4% vol (1,9  $\mu m$ ). Además, como se dijo anteriormente (apartado 3.2.1), se observa que el crecimiento de la película es más lento a medida que crece el tiempo de tratamiento, sugiriendo una tendencia parabólica característica de la formación de películas protectoras.

**Figura 4.** Espesor de la película de  $MgF_2$  formada a diferentes tiempos de inmersión en solución de HF para concentraciones del 4% y 10% vol.



Fuente: Autores

**3.2.4 Caracterización de recubrimientos.** En la Figura 5 se muestran las macrografías de la aleación con los recubrimientos realizados por inmersión bajo las condiciones de síntesis establecidas. Se puede observar diferentes tonalidades y coloraciones a lo largo del proceso de crecimiento de la película hasta alcanzar un aspecto dorado cerca de las 24 horas de inmersión que se

acentúa para tiempos cada vez más prolongados. Así mismo, se aprecia que dicha tonalidad se alcanza en un menor tiempo para concentraciones del 10% vol. Esta apariencia dorada es indicativa de la formación de una película de  $MgF_2$  compacta sobre la superficie de la aleación.

**Figura 5.** Macrografías de la aleación de magnesio AZ31 recubierta bajo las diferentes condiciones de síntesis.

<div style="display: inline-block; transform: rotate(-45deg); font-size: small;">Tiempo (h)</div> <div style="display: inline-block; font-size: small;">% vol. de HF</div>	1	2	4	8	24	48	72	120	168
4									
10									

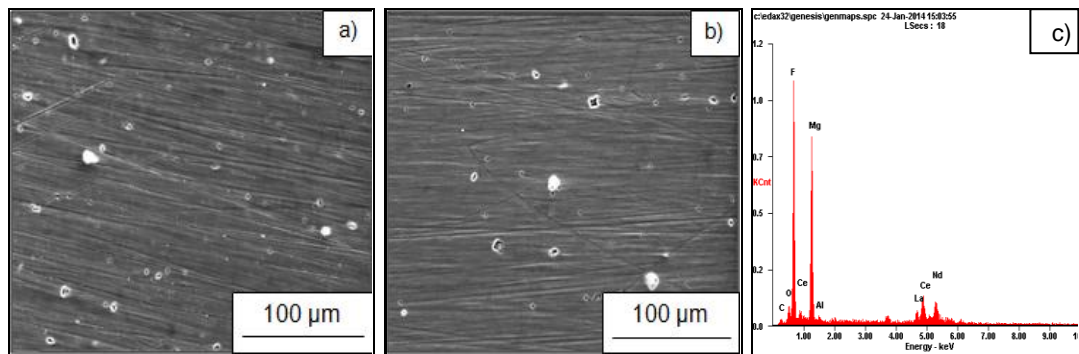
Fuente: Autores

Por otro lado, las micrografías de la Figura 6 tomada sobre la aleación recubierta a 24 horas en HF al 4 y 10 % vol, muestran que la superficie de la aleación después del tratamiento es relativamente uniforme y homogénea. No obstante, debido a la elevada reactividad del HF, existe una disolución de la mayoría de las partículas intermetálicas, dejando en dicho proceso la formación de defectos en la superficie (Figura 6a y 6b).

Sin embargo, después del tratamiento, algunas de dichas partículas quedaron sin disolver independientemente del tiempo de inmersión establecido, indicando que hay determinado tipo de fases con mayor reactividad en presencia de HF. Con fin de identificar la composición de las fases que no presentaron reactividad, se realizó un análisis EDX a las partículas que quedaron luego de la disolución por acción del ácido. Se encontró que las partículas intermetálicas que contienen tierras raras en su estructura no son disueltas por la presencia de HF en el medio (Figura 6c). Este hecho ha sido observado recientemente en estudios llevados cabo sobre la aleación Elektron 21 [24]. Se concluye

entonces que las partículas disueltas durante el tratamiento son del tipo  $Al_xMn_y$ , posiblemente debido a la elevada reactividad del aluminio en la solución ácida.

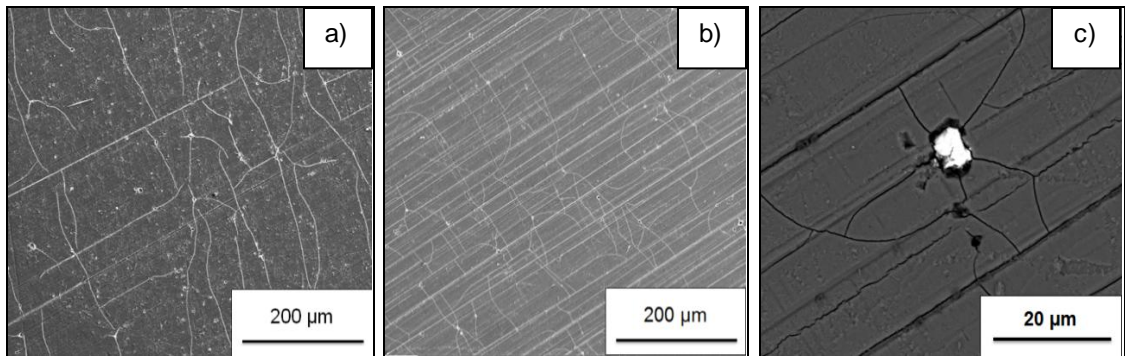
**Figura 6.** Micrografías electrónicas de barrido de muestras sumergidas durante 24 horas en HF a diferentes concentraciones: a) 4 % vol, b) 10 % vol, y c) EDX sobre las partículas intermetálicas presentes en la superficie luego del tratamiento.



Fuente: Autores

Por otra parte, a medida que aumenta el tiempo de inmersión y debido al crecimiento de la película, cerca de las 72 horas de inmersión se generan grietas sobre la superficie del recubrimiento que son más evidentes para concentraciones del 10% vol de HF (Figura 7a y 7b), posiblemente generadas durante el proceso de secado debido a la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica de la matriz de  $\alpha$ -Mg (metálica) y el recubrimiento de  $MgF_2$  (cerámico). Además este agrietamiento es más acentuado por la presencia de los defectos generados durante el tratamiento y las partículas intermetálicas sin disolver, indicando que en estos lugares, se inicia, en parte, la propagación de dichas grietas (Figura 7c).

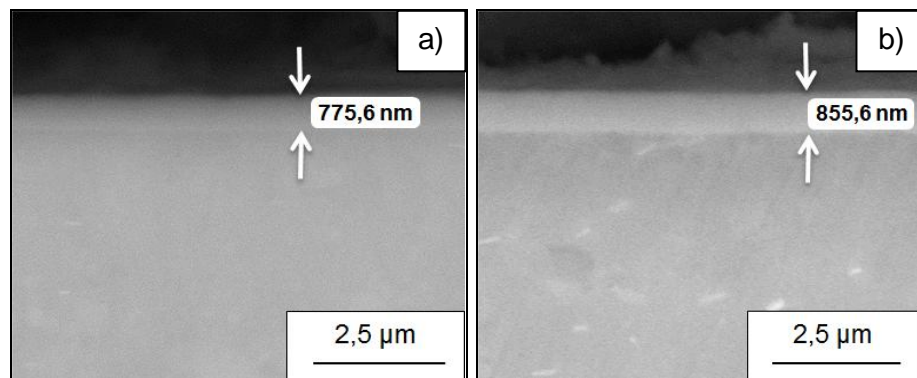
**Figura 7.** Micrografía electrónica de barrido de la aleación con recubrimientos a 72 horas de tratamiento en HF y concentraciones de a) 4% (SE) b) 10% (SE) c) 10% (BSE).



**Fuente:** Autores

En la Figura 8 se muestra la sección transversal de los recubrimientos obtenidos para tiempos de inmersión de 24 horas. Se puede observar que inicialmente los espesores de la película son de alrededor de 750 y 850 nm para tiempos de 24 horas y concentraciones del 4 y 10% vol HF, respectivamente. Estos valores son cercanos a los obtenidos en el numeral 3.2.3. Por otra parte, se puede observar que dichos recubrimientos no evidencian la presencia de grietas para dicho tiempo de inmersión.

**Figura 8.** Micrografías electrónicas de barrido (BSE) de las secciones transversales de la aleación tratada a tiempos y concentraciones a) 24 horas 4% vol HF b) 24 horas 10% vol HF.

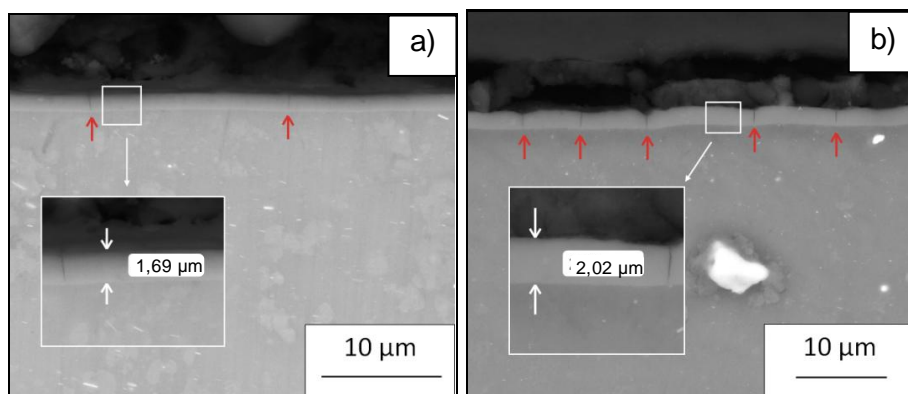


**Fuente:** Autores

Sin embargo, para tiempos de inmersión de 168 horas, es evidente la presencia de grietas que atraviesan el recubrimiento hasta llegar al material

base (Figura 9). Además, se observa la formación de un número mayor de grietas para concentraciones de 10% vol HF.

**Figura 9.** Microscopías electrónicas de barrido (BSE) de secciones transversales de la aleación tratada en HF durante 168 horas de inmersión y concentraciones del a) 4% b) 10% vol.



**Fuente:** Autores

Finalmente, con el fin de determinar la composición elemental de los recubrimientos, se llevó a cabo un análisis EDX de las secciones transversales de los recubrimientos sintetizados en HF a concentraciones del 4 y 10% vol y tiempos de inmersión de 24 y 168 horas. De los resultados obtenidos, se destacan la presencia de elementos como F y O, donde se propone según lo sugerido por estudios anteriores [28] la formación de una capa mixta compuesta por  $Mg(OH)_x F_{2-x}$ .

**Tabla 4.** Relación F/O obtenida mediante EDX en recubrimientos sintetizados a diferentes tiempos y concentraciones.

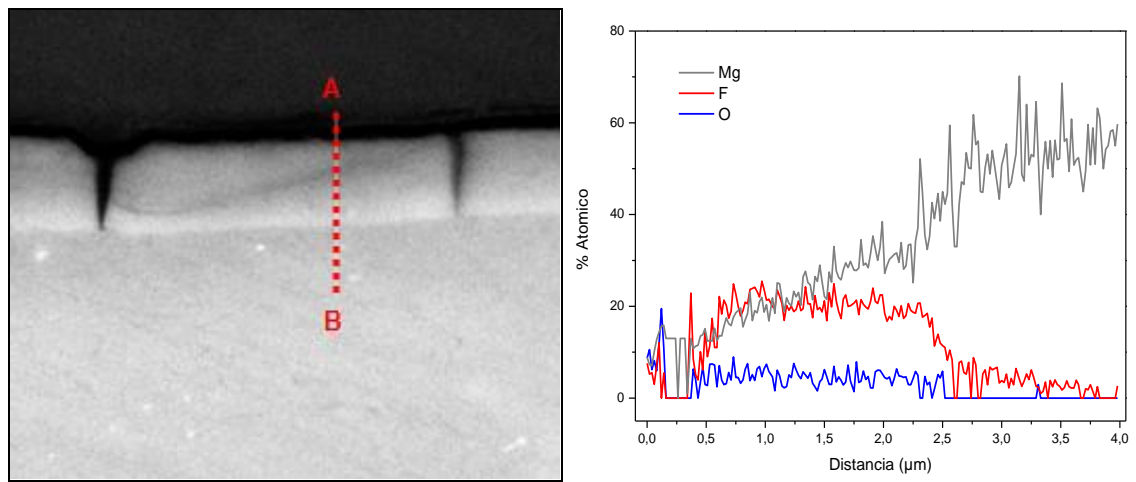
Concentración	4% HF		10% HF	
Tiempo (horas)	24 horas	168 horas	24 horas	168 horas
Relación F/O % at.	1,63	3,81	4,69	5,60

**Fuente:** Autores

En la Tabla 4 se muestra la relación semicuantitativa de F/O donde cabe resaltar, que al igual que lo registrado por T. F. da Conceicao, et al [23] y K. Y. Chiu, et al [20], el contenido en F en el recubrimiento aumenta al aumentar la concentración de HF utilizada durante la síntesis. Sin embargo, se encontró que, al aumentar el tiempo de tratamiento la cantidad de oxígeno disminuye

contrario a lo encontrado por los autores anteriormente nombrados. Con ello se sugiere que inicialmente se forma una película de composición  $Mg(OH)_x F_{2-x}$  debido a la presencia de  $OH^-$  y  $F^-$  en el medio. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo los iones  $OH^-$  son desplazados del recubrimiento obteniéndose una capa de  $MgF_2$  más pura.

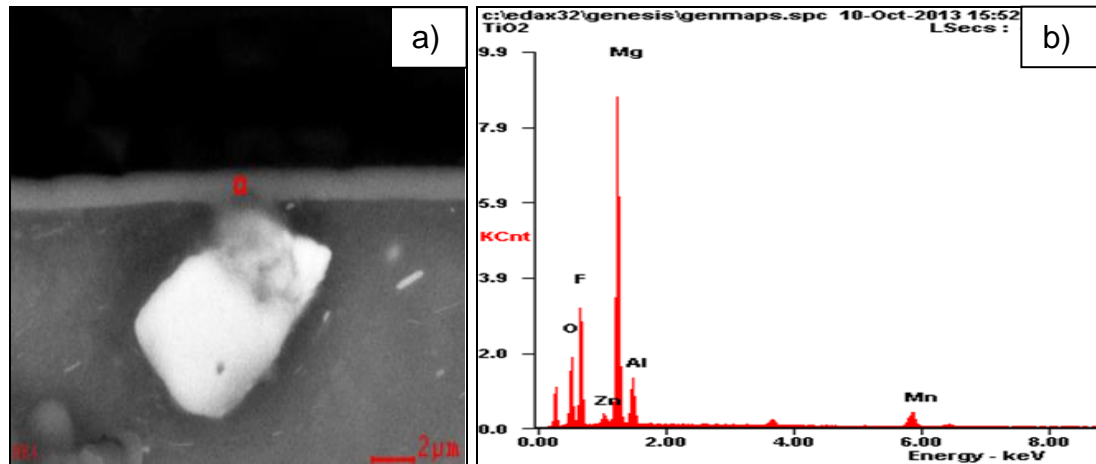
**Figura 10.** Perfil de composición del recubrimiento sintetizado durante 168 horas de inmersión en HF al 10% vol.



Fuente: Autores

De forma complementaria, se realizó un perfil de composición (Figura 10) para determinar la distribución los elementos más relevantes que conforman el recubrimiento donde se logra observar que los contenidos de O y F se encuentran distribuidos homogéneamente a través de la capa, Además, cabe resaltar que, en general, el contenido de F es mayor que el de O y su concentración cae una vez se llega al material base.

**Figura 11.** a) Micrografía electrónica de barrido del recubrimiento sintetizado durante 72 horas de inmersión en 10% vol HF, b) EDX del recubrimientos formado sobre la partícula.



Fuente: Autores

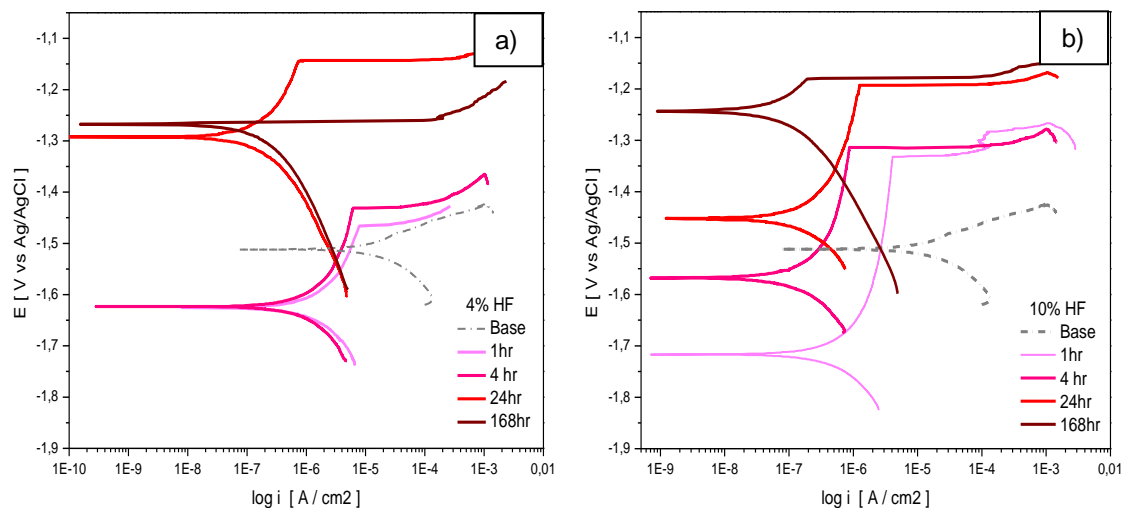
Finalmente, la Figura 11 se muestra un detalle de la formación de la película de  $MgF_2$ , donde existe la disolución parcial de una partícula de  $Al_xMn_y$ , evidenciando su alta reactividad en el medio. Además, se realizó un análisis EDX para conocer los elementos que componen el recubrimiento formado sobre la partícula, encontrándose una elevada concentración de Al, Zn y O, lo que sugiere la formación de  $Al(OH)_3$  y  $Zn(OH)_2$ , Hecho observado en estudios realizados por T. F. da Conceicao, et al [23].

### 3.3 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

**3.3.1 Polarización anódica potenciodinámica.** En la Figura 12 se muestran las curvas obtenidas por medio de los ensayos de polarización anódica potenciodinámica en solución Hank de la aleación de magnesio AZ31 sin tratamiento y tratada por inmersión en HF, durante distintos tiempos y concentraciones. Se observa claramente que en el caso del material base no hay presencia de zona de pasivación (el potencial de picadura es similar al potencial de corrosión), lo que hace que sufra de corrosión por picadura de forma instantánea.

Por otra parte, los recubrimientos obtenidos ofrecen una buena resistencia a la corrosión, disminuyendo la densidad de corriente para todas las condiciones de síntesis establecidas. Además, a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento, el potencial de corrosión se hace cada vez más positivo, pero también disminuye el rango de pasivación. Ambos hechos están relacionados con el incremento en el espesor de la película formada que, por un lado incrementa la nobleza superficial de la aleación, pero cuyo agrietamiento reduce sus características protectoras.

**Figura 12.** Curvas de polarización anódica para muestras base y a diferentes tiempos de tratamiento de la aleación AZ31 para las concentraciones de HF de: a) 4% y b) 10% (vol).



**Fuente:** Autores

Los parámetros electroquímicos de interés obtenidos en dichas pruebas se encuentran resumidos en la Tabla 5. Se logra apreciar que, para ambas condiciones y después de 168 horas de tratamiento, se alcanza una disminución de la densidad de corriente cercana a los tres órdenes de magnitud. Este resultado está en gran medida asociado al incremento de la nobleza superficial de la aleación con el tiempo de tratamiento, especialmente después de 24 horas de inmersión. Por otra parte, es importante resaltar las mejores características protectoras (rango de pasividad) ofrecida por los recubrimientos sintetizados al 10% vol. HF con relación a aquellos obtenidos en

4% vol. HF. Estos últimos, pierden por completo su carácter protector por encima de 120 horas.

**Tabla 5.** *Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización anódica de la aleación base y a diferentes tiempos de tratamiento y a las concentración de trabajo.*

	4% HF				10% HF			
	Ecorr [V]	Epic [V]	icorr [ $i/cm^2$ ]	Rango Pasividad [V]	Ecorr [V]	Epic [V]	icorr [ $i/cm^2$ ]	Rango Pasividad [V]
<b>Base</b>	-1,512	-	2,21E-05	-	-1,512	-	2,21E-05	-
<b>1 h</b>	-1,625	-1,466	1,18 E-06	0,159	-1,717	-1,332	2,45 E-07	0,385
<b>2 h</b>	-1,645	-1,368	1,23 E-06	0,277	-1,709	-1,318	1,76 E-07	0,391
<b>4 h</b>	-1,623	-1,431	4,47 E-07	0,192	-1,568	-1,314	7,18 E-08	0,254
<b>8 h</b>	-1,454	-1,298	3,32 E-07	0,156	-1,629	-1,135	1,10 E-07	0,494
<b>24 h</b>	-1,292	-1,143	5,94 E-08	0,149	-1,452	-1,193	6,41 E-08	0,259
<b>48 h</b>	-1,485	-1,264	9,47 E-08	0,221	-1,357	-1,106	8,25 E-08	0,251
<b>72 h</b>	-1,361	-1,194	8,64 E-08	0,167	-1,344	-1,214	6,58 E-08	0,129
<b>120 h</b>	-1,352	-	7,85 E-08	-	-1,342	-1,178	3,45 E-08	0,164
<b>168 h</b>	-1,485	-	2,26 E-08	-	-1,243	-1,181	2,46 E-08	0,063

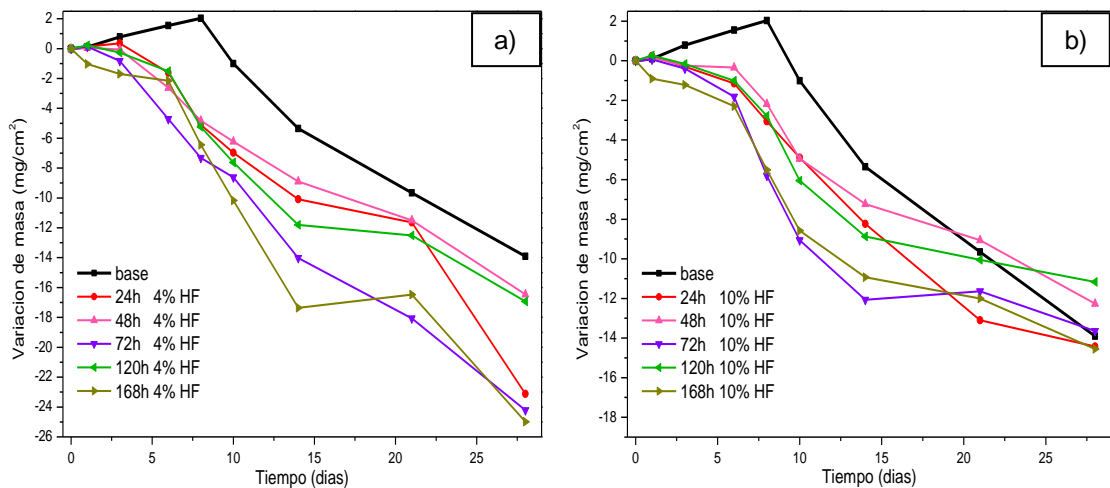
Fuente: Autores

En principio, sería lógico pensar que el mayor espesor de las películas obtenidas en 10%HF vol. debería originar un mayor grado de agrietamiento y, por tanto, pérdida de su carácter protector. Sin embargo, otro factor que se debe tener en cuenta es que a medida que se incrementa el contenido en  $F^-$  en la solución de tratamiento se obtienen recubrimientos de mayor grado de pureza en  $MgF_2$  (Tabla 3) de carácter mucho más protector que el  $Mg(OH)_2$ , hecho que justificaría el porqué estos recubrimientos siguen protegiendo a pesar de la formación de grietas. Así mismo, hay que considerar que, en general, la mayoría de los recubrimientos por conversión, a pesar de presentar agrietamiento, son capaces de hidratarse y expandirse en el medio corrosivo limitando así el área de exposición de la aleación base.

**3.3.2 Ensayos gravimétricos de corrosión.** Los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos se muestran en la Figura 13. Se observa que el material base presenta una ganancia en masa hasta los 8 días de inmersión en solución

Hank, debida a la acumulación de productos de corrosión sobre la superficie de la muestra y, posteriormente, el material pierde masa ya que estos productos no son estables y fácilmente se disuelven en el medio.

**Figura 13.** Variación en masa por unidad de área a diferentes tiempos de inmersión en solución Hank para la aleación de magnesio AZ31 sin recubrimiento y recubierta en HF a concentraciones de: a) 10% HF b) 4%.



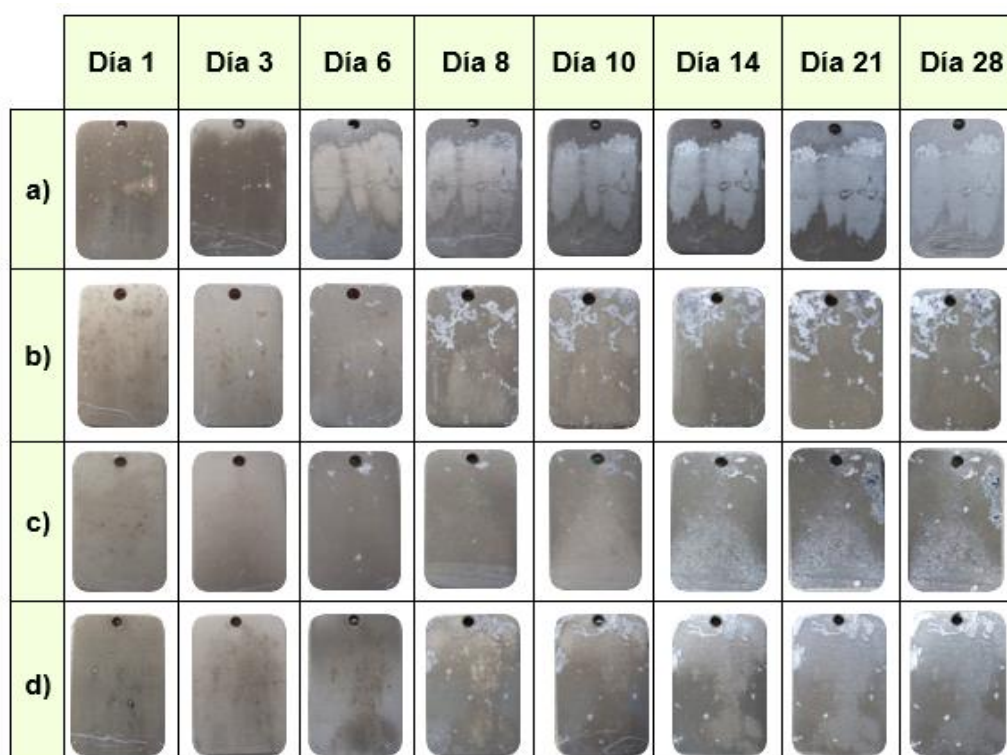
Fuente: Autores

Por otra parte, el comportamiento de las aleaciones recubiertas presenta en todos los casos un periodo inicial de relativa estabilidad hasta aproximadamente 5 días de ensayo (3 y 6 días para los recubrimientos sintetizados al 4% y 10% vol HF, respectivamente) donde apenas existe pérdida de masa. Sin embargo, a partir de dicho periodo, todas las muestras ensayadas experimentan una pérdida de masa más o menos acusada dependiendo de las condiciones de síntesis. Ambos hechos podrían estar asociados a dos etapas diferentes del proceso de corrosión: una etapa inicial que podría estar asociada con una disolución progresiva del recubrimiento y una posterior etapa donde el recubrimiento perdería sus características protectoras y empezaría a observarse la respuesta de la aleación base.

No obstante, se debe mencionar que en los ensayos gravimétricos normalmente se deben tener en cuenta la presencia de dos fenómenos contrapuestos: por un lado la disolución del recubrimiento y aleación base que

se traduce en pérdida de masa; y por otro lado, la formación de productos de corrosión sobre la superficie del material que es mayor a medida que el proceso de corrosión avanza y que resulta en una ganancia de masa. En este sentido, un ensayo gravimétrico describe el comportamiento de un material como resultado del balance entre estos dos fenómenos. Es por ello que, en principio, se podría suponer que la mayor pérdida de masa de los recubrimientos obtenidos a 168 horas de inmersión debería estar asociada a un peor comportamiento frente a la corrosión. Sin embargo, lo que realmente sugiere es que el balance entre disolución de material/formación de productos de corrosión está más favorecida a la disolución de material, es decir, que hay una menor formación de productos de corrosión que en el resto de los materiales ensayados.

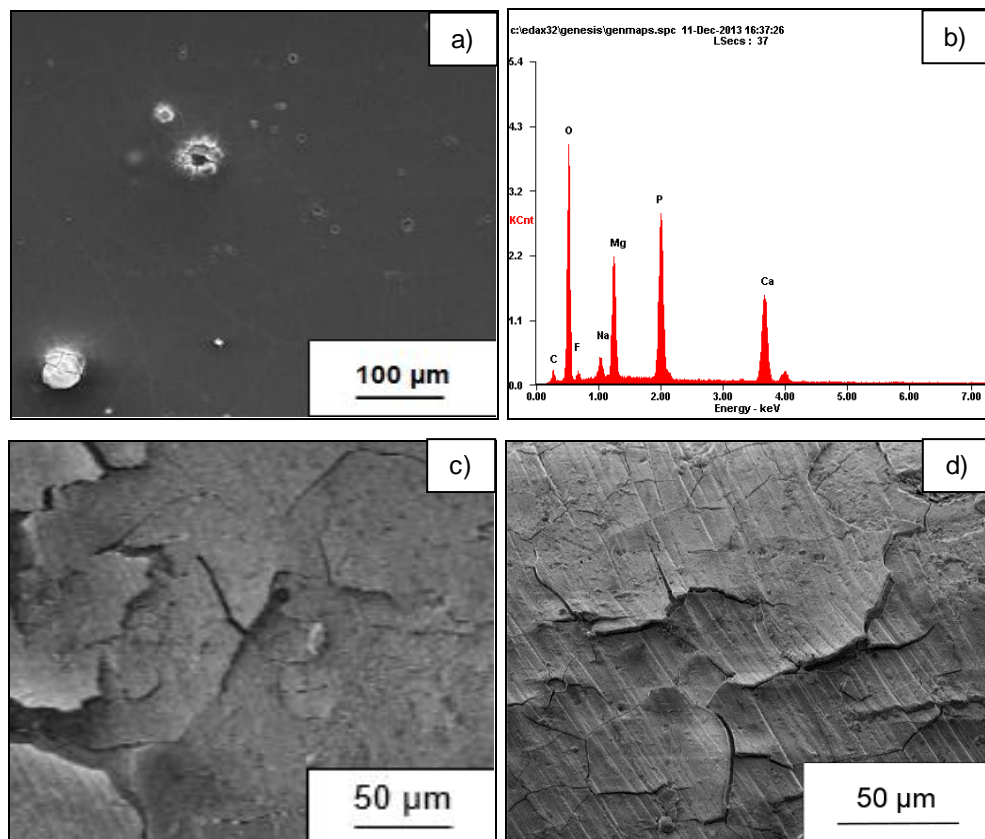
**Figura 14.** Macrografías de las muestras con recubrimientos sintetizados a diferentes tiempos y concentraciones a) 24 horas 4% HF b) 24 horas 10% HF c) 168 horas 4% HF d) 168 horas 10% HF sumergidas en solución Hank a diferentes tiempos de tratamiento.



Fuente: Autores

En este sentido, la Figura 14 presenta las macrografías de las muestras con recubrimientos a 24 y 168 horas de tratamiento en HF sumergidas a diferentes tiempos en solución Hank, donde se observa el deterioro de la película protectora (dorada) y la formación de productos de corrosión ( $Mg(OH)_2$ ) sobre la superficie (blanquecinos). Así mismo, se aprecia que en todas las muestras recubiertas el inicio de ataque se origina por formación de pequeños núcleos de corrosión (posiblemente corrosión localizada) que, con el paso del tiempo, crecen generando pérdida de gran parte del recubrimiento y, consecuentemente, de material base. Sobre los últimos días de inmersión se aprecian grandes cráteres que son generados en las zonas donde se presentó corrosión localizada al inicio del ensayo.

**Figura 15. Análisis MEB/EDX de muestras sintetizadas durante 24h en 10% vol HF y ensayadas en solución Hank a) y b) muestra ensayada polarización anódica hasta su potencial de picadura; muestras sumergidas por tiempos de c) 8 días y d) 24 días.**

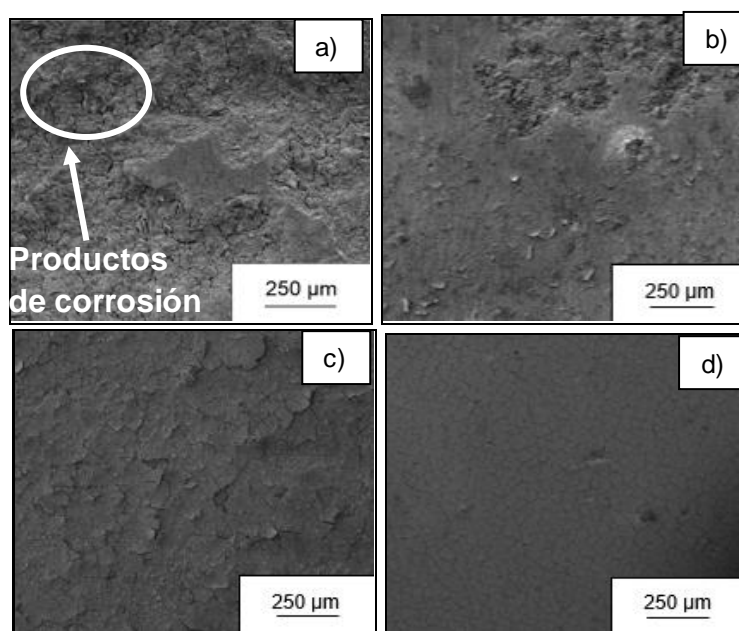


Fuente: Autores

Para poder determinar el origen del proceso de corrosión se llevó a cabo un análisis por MEB/EDX de muestras ensayadas a tiempos iniciales de 24 horas. La Figura 15a revela la formación de núcleos de corrosión por picadura en el recubrimiento para estos estadios del proceso. Mediante EDX se determinó la composición de los productos de corrosión que se formaron inicialmente sobre la superficie de la picadura, mostrando la presencia de hidróxidos y fosfatos (Figura 15b). Sin embargo, no se evidenció presencia de tierras raras, lo que descarta que el inicio de ataque tenga origen alrededor de las partículas intermetálicas que permanecieron sin disolver después del tratamiento.

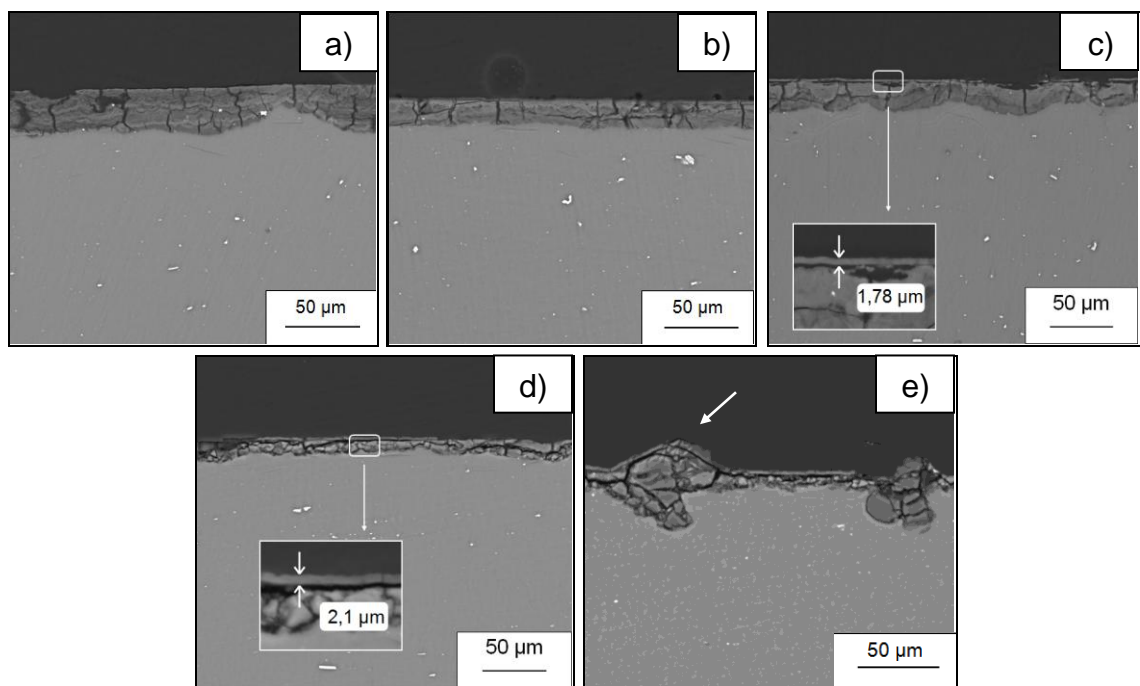
Este resultado parece indicar que la corrosión por picadura sucede de forma aleatoria sobre la superficie del material. En este sentido, es posible que la película protectora sea atacada localmente por la presencia de iones  $\text{Cl}^-$ , que transforman el  $\text{MgF}_2$  en  $\text{MgCl}_2$  soluble, debilitando la capa y ocasionando la posterior corrosión del material base, lo cual concuerda con lo sugerido con autores anteriores [21,31]. A medida que se incrementa el tiempo de inmersión en el medio corrosivo el ataque es más evidente siendo notorio el agrietamiento del recubrimiento, que se extiende sobre toda la superficie de la muestra (Figuras 15 c y d).

**Figura 16.** Micrografías electrónicas de barrido (SE) de muestras sintetizadas en HF a tiempos y concentraciones de **a)** 24 horas 4% **b)** 24 horas 10% **c)** 168 horas 4% **d)** 168 horas 10%.



Por otra parte, las micrografías de la Figura 16 permiten observar que para concentraciones del 10%vol. HF la resistencia de la película protectora es mayor en comparación con las tratadas al 4%vol. HF para los mismos tiempos de inmersión. Este hecho está en concordancia con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos. Además, las muestras tratadas durante 168 horas presentan una superficie más homogénea con menor formación de productos de corrosión sobre la superficie del material, así como una menor pérdida de su recubrimiento (Figura 16c y 16d).

**Figura 17. Micrografías de la sección transversal de recubrimientos sintetizados bajo diferentes condiciones experimentales: a) 24 horas 4% vol. HF, b) 24 horas 10% vol. HF, c) 168 horas 4% vol. HF d) 168 horas 10% vol. HF e) Detalle 168 horas 10% vol.**



**Fuente:** Autores

Finalmente, las micrografías tomadas a las secciones transversales de muestras tratadas bajo diferentes condiciones de síntesis, revelan que los productos de corrosión formados son más abundantes a menores tiempos de tratamiento y concentraciones de HF (Figura 177a y 17b). Por otro lado, las muestras tratadas durante 168 horas de inmersión (Figura 177c y 17d) aún

presentan regiones donde todavía se puede observar fragmentos de recubrimiento. Así mismo se aprecia que la formación de productos de corrosión ocurre de forma mayoritaria en la interface metal/recubrimiento, cuyo crecimiento genera tensiones y la ruptura final de la película protectora (Figura 17e).

El recubrimiento remanente después de los 28 días de inmersión parece homogéneo y tiene aproximadamente 2,2  $\mu\text{m}$  de espesor (el mismo que originalmente presentaban estos recubrimientos después de su síntesis). Este hecho pone en entredicho la biodegradabilidad de los recubrimientos de  $\text{MgF}_2$  en medios fisiológicos ya que, en principio, y al menos sobre estas aleaciones, la degradación de los recubrimientos no parece ser generada por su disolución como se ha planteado hasta la fecha por la mayoría de los autores.

## CONCLUSIONES

- El tratamiento por conversión química con HF sobre la aleación de magnesio AZ31 resulta la formación de películas de fórmula química general  $Mg(OH)_x F_{2-x}$ , que con el aumento del tiempo y la concentración de síntesis permite obtener películas con mayor relación F/O. Durante su etapa de formación se disuelven las partículas de  $Al_x Mn_y$  generando defectos en el recubrimiento que, en parte, inducen el agrietamiento a tiempos prolongados de tratamiento.
- La síntesis de recubrimientos mediante HF confiere una excelente resistencia a la corrosión a la aleación, disminuyendo la densidad de corriente de corrosión para todas las muestras tratadas en alrededor de dos órdenes de magnitud. Dicha resistencia a su vez es incrementada con un mayor grado de pureza de la capa, disminuyendo la pasividad, pero aumentando su potencial de corrosión y a su vez reduciendo la relación formación de productos de corrosión / disolución del material.
- Se propone un nuevo mecanismo de degradación con dos etapas bien diferenciadas: una etapa inicial donde tiene lugar la corrosión localizada del recubrimiento generada por la presencia de aniones  $Cl^-$  en el medio que transforma la película de  $MgF_2$  en  $MgCl_2$  soluble, provocando que la aleación base quede desprotegida; y una segunda etapa donde existe la disolución masiva del material desnudo y la posterior formación de productos de corrosión, productos que se acumulan internamente en la interfase metal/recubrimiento, y cuyo crecimiento y expansión generan tensiones internas y provocan el desprendimiento del recubrimiento.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] M. Carboneras, et al. Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea. *Revista de metalurgia*, 46 (2010) 86-92.
- [2] F. Witte, et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinión in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 63–72.
- [3] G. Lopez. Biodeterioro y corrosión de implantes y prótesis metálicos. *Revista de medicina Buenos Aires* vol 53 # 3 1993.
- [4] F. Gil Y J. Planell. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalurgica. Universidad Politecnica de Cataluña.
- [5] U Kamachi, T M Sridhar y R. Baldev. Corrosion of bio implants. *Sadhana* Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, pp. 601–637.
- [6] H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2442–2455.
- [7] J.E. Gray, B. Luan. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002) 88–113.
- [8] F. Witte. The history of biodegradable magnesium implants: A review. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1680–1692.
- [9] M. Alvarez, et al. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1763–1771.
- [10] C. Jain, et al. The Microstructure and Mechanical Properties of AZ31-xRE Magnesium Alloys. *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 5 (2007) pp. 1149 – 1156.

- [11] C. Liu, et al. Influence of heat treatment on degradation behavior of bio-degradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering A* 456 (2007) 350–357.
- [12] M.D. Pereda, et al. Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level. *Materials Science and Engineering C* 31 (2011) 858–865.
- [13] T Yan, et al. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 740–748.
- [14] R.K. Gupta, K. Mensah-Darkwa, D. Kumar. Corrosion Protective Conversion Coatings on Magnesium Disks. *J. Mater. Sci. Technol.*, (2013) 1-7.
- [15] Liping Wu, Junhua Dong, Wei Ke. Potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0.1 M KF solution. *Electrochimica Acta* 105 (2013) 554– 559.
- [16] Xiufang Cui, et al. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy *Applied Surface Science* 255 (2008) 2098–2103.
- [17] Xiufang Cui, et al. Influence of phytic acid concentration on performance of phytic acid conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 503–507.
- [18] W.F. Ng, M.H. Wong, F.T. Cheng. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1823–1830.
- [19] W Mertz. The essential trace elements. *Science*, 1981, vol. 213, p 1332-1338.
- [20] K.Y. Chiu, et al. Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants. *Surface & Coatings Technology* 202 (2007) 590–598.

- [21] Y. Zhu, et al. Growth and characterization of  $Mg(OH)_2$  film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science* 257 (2011) 6129–6137.
- [22] H. Bakhsheshi-Rad, et al. Effect of fluoride treatment on corrosion behavior of Mg–Ca binary alloy for implant application. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 699–710.
- [23] T.F. da Conceicao, et al. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behavior. *Thin Solid Films* 518 (2010) 5209–5218.
- [24] K. J. Jaimes Corzo, P.Y. Casanova Gómez. Síntesis y evaluación de recubrimientos de  $MgF_2$  por conversión química sobre aleaciones de magnesio para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables de uso temporal. En: Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2012.
- [25] A.E. Coy, et al. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science* 52 (2010) 387–397.
- [26] Yingwei Song, et al. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 1039–1045
- [27] L.A. Hernández Alvarado, et al. Recubrimientos de conversión en materiales base magnesio como posibles implantes degradables. XXV congreso de la sociedad mexicana de electroquímica.
- [28] H. A. Briceño, L. F. Cáceres Remolina. Estudio de la degradación de películas de  $MgF_2$  desarrolladas sobre aleaciones de magnesio de uso potencial en la fabricación de implantes ortopédicos
- [29] R. Pallás Areny. Sensores y acondicionadores de señal. 4 ed. España: Editorial Marcombo 2003

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

[31] L. Mao, et al. In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment. En: Materials Science and Engineering C 33 (2013) 242–250.

## BIBLIOGRAFÍA

- A.E. Coy, et al. Effect of excimer laser surface melting on the microstructure and corrosion performance of the die cast AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science* 52 (2010) 387–397.
- C. Jain, et al. The Microstructure and Mechanical Properties of AZ31-xRE Magnesium Alloys. *Materials Transactions*, Vol. 48, No. 5 (2007) pp. 1149 – 1156.
- C. Liu, et al. Influence of heat treatment on degradation behavior of biodegradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering A* 456 (2007) 350–357.
- F. Gil Y J. Planell. Aplicaciones biomédicas del titanio y sus aleaciones. Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad Politécnica de Cataluña.
- F. Witte, et al. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinión in Solid State and Materials Science* 12 (2008) 63–72.
- F. Witte. The history of biodegradable magnesium implants: A review. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1680–1692.
- G. Lopez. Biodeterioro y corrosión de implantes y prótesis metálicos. *Revista de medicina Buenos Aires* vol 53 # 3 1993.
- H. A. Briceño, L. F. Cáceres Remolina. Estudio de la degradación de películas de MgF<sub>2</sub> desarrolladas sobre aleaciones de magnesio de uso potencial en la fabricación de implantes ortopédicos
- H. Bakhsheshi-Rad, et al. Effect of fluoride treatment on corrosion behavior of Mg–Ca binary alloy for implant application. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 (2013) 699–710.
- H. Hornberger, S. Virtanen, A.R. Boccaccini. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review. *Acta Biomaterialia* 8 (2012) 2442–2455.
- J.E. Gray, B. Luan. Protective coatings on magnesium and its alloys — a critical review. *Journal of Alloys and Compounds* 336 (2002) 88–113.
- K. J. Jaimes Corzo, P.Y. Casanova Gómez. Síntesis y evaluación de recubrimientos de MgF<sub>2</sub> por conversión química sobre aleaciones de magnesio para la fabricación de implantes ortopédicos biodegradables de uso temporal.

En: Trabajo de grado Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2012.

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

L. Mao, et al. In vitro degradation behavior and biocompatibility of Mg–Nd–Zn–Zr alloy by hydrofluoric acid treatment. En: *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 242–250.

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

Liping Wu, Junhua Dong, Wei Ke. Potentiostatic deposition process of fluoride conversion film on AZ31 magnesium alloy in 0.1 M KF solution. *Electrochimica Acta* 105 (2013) 554–559.

M. Alvarez, et al. Corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1763 – 1771.

M. Carboneras, et al. Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea. *Revista de metalurgia*, 46 (2010) 86-92.

M.D. Pereda, et al. Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy Mg: The effect of chlorides at physiological level. *Materials Science and Engineering C* 31 (2011) 858–865.

R. Pallás Areny. *Sensores y acondicionadores de señal*. 4 ed. España: Editorial Marcombo 2003

R.K. Gupta, K. Mensah-Darkwa, D. Kumar. Corrosion Protective Conversion Coatings on Magnesium Disks. *J. Mater. Sci. Technol.*, (2013) 1-7.

T Yan, et al. Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy. *Materials Science and Engineering C* 30 (2010) 740–748.

T.F. da Conceicao, et al. Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behavior. *Thin Solid Films* 518 (2010) 5209–5218.

U Kamachi, T M Sridhar y R. Baldev. Corrosion of bio implants. *Sadhana* Vol. 28, Parts 3 & 4, June/August 2003, pp. 601–637.

- W Mertz. The essential trace elements. *Science*, 1981, vol. 213, p 1332-1338.
- W.F. Ng, M.H. Wong, F.T. Cheng. Stearic acid coating on magnesium for enhancing corrosion resistance in Hanks' solution. *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1823–1830.
- Xiufang Cui, et al. Influence of phytic acid concentration on performance of phytic acid conversion coatings on the AZ91D magnesium alloy *Materials Chemistry and Physics* 111 (2008) 503–507.
- Xiufang Cui, et al. Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy *Applied Surface Science* 255 (2008) 2098–2103.
- Y. Zhu, et al. Growth and characterization of Mg(OH)<sub>2</sub> film on magnesium alloy AZ31. *Applied Surface Science* 257 (2011) 6129–6137.
- Yingwei Song, et al. Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C* 29 (2009) 1039–1045
- Z. Chun-Yana, Z. Rong-Changa, et al. Comparison of calcium phosphate coatings on Mg–Al and Mg–Ca alloys and their corrosion behavior in Hank's solution. *En: Surface and Coatings Technology*, 2010, vol 204. 3636–3640.