

Recubrimientos de conversión química sobre magnesio pulvimetalúrgico y la aleación AZ31 como posibles implantes biodegradables

Luis Salvador Hernández Hernández

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia
hersal@uaslp.mx

Laura Angélica Hernández Alvarado

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas
laura.hernandez@uaslp.mx

Martha Alejandra Lomelí Pacheco

Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Metalurgia
martha.lomeli@uaslp.mx

Margarita Josefina Hernández-Alvarado, Genaro Soto-Zarazúa

Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería, División de Investigación y Posgrado,
mago.hernandez@uaq.edu.mx

María Lorenza Escudero Rincón

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM)
escudero@cenim.csic.es

Resumen

Para mejorar la resistencia a la corrosión del magnesio y las aleaciones de magnesio en aplicaciones como materiales de implante biodegradables, se formaron recubrimientos de conversión de ácido fítico (*af*) o ácido fluorhídrico (HF), sobre magnesio puro y la aleación de magnesio AZ31, por un tratamiento de inmersión a 60 °C o temperatura ambiente, respectivamente. El magnesio fue preparado por metalurgia de polvos. El análisis en el microscopio electrónico de barrido reveló un recubrimiento uniforme con algunos poros sobre las muestras inmersas en HF; mientras que sobre las muestras inmersas en *af*, el recubrimiento era compacto aunque agrietado. En el primer caso, la difracción de rayos X, indicó que el recubrimiento estaba compuesto principalmente de MgF_2 . En el segundo, la espectroscopia infrarroja, mostró que el componente principal del recubrimiento fueron los quelatos formados por el *af* y los iones metálicos. La resistencia a la corrosión de muestras sin recubrir y recubiertas, se evaluó con las técnicas de polarización potenciodinámica e impedancia electroquímica, en una solución amortiguadora de fosfato salino a 37 °C. Los resultados indican que ambos recubrimientos de conversión, inicialmente proporcionaron una protección muy efectiva a los sustratos. Sin embargo, su habilidad protectora disminuyó considerablemente con el transcurso del tiempo.

Palabras clave: Recubrimientos de conversión, aleación AZ31, magnesio pulvimetalúrgico, resistencia a la corrosión.

Coverings of chemical conversion over powder-metallurgical magnesium and alloy AZ31 as possible biodegradable implants

Abstract

In order to improve the corrosion resistance of magnesium and a magnesium alloy in applications as biodegradable implant materials, phytic acid (*pa*) or hydrofluoric acid (HF) conversion coatings were formed on pure magnesium and AZ31 magnesium alloy by immersion treatment at 60 °C or room temperature, respectively. Pure magnesium was prepared by powder metallurgy. The scanning electron microscopy images revealed an uniform coating with some pores on the specimens immersed in HF, while a compact although cracked coating was observed on the specimens immersed in *pa*. In the first case, X-ray diffraction analysis indicated that the coating was mainly composed of MgF_2 . In the second, infrared spectroscopy showed that the main coating components were the chelate compounds formed between *pa* and the metallic ions. The corrosion resistance of untreated and coated samples was evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance techniques in phosphate buffered saline at 37 °C. The results indicated that both conversion coatings initially provided a very effective protection to the magnesium substrates. However, the protection ability decreased sharply as time elapsed.

Keywords: Conversion coatings, AZ31 alloy, powder metallurgy magnesium, corrosion resistance.

Revestimentos de conversão química sobre magnésio “pulvimetalúrgico” e liga AZ31 como possíveis implantes biodegradáveis

Resumo

Para melhorar a resistência à corrosão do magnésio e das ligas de magnésio em aplicações como materiais de implante biodegradáveis, foram formados revestimentos de conversão de ácido fítico (f) ou ácido fluorídrico (HF) sobre magnésio puro e sobre a liga de magnésio AZ31, mediante um tratamento de imersão a 60 °C ou à temperatura ambiente respectivamente. O magnésio foi preparado por metalurgia do pó. A análise no microscópio eletrônico de barrido revelou um revestimento uniforme com alguns poros nas amostras imersas no HF; enquanto nas amostras imersas em af, o revestimento foi compacto, mas rachado. No primeiro caso, a difração de raios-X indicou que o revestimento era composto principalmente de MgF_2 . No segundo caso, a espectroscopia de infravermelho mostrou que o componente principal do revestimento foram os quelatos formados pelo af e os íons metálicos. A resistência à corrosão das amostras revestidas e não revestidas foram avaliadas com a técnica de polarização potenciodinâmica e impedância eletroquímica numa solução amortecedora de fosfato salino a 37 °C. Os resultados indicam que ambos revestimentos de conversão inicialmente forneceram uma proteção muito eficaz para os substratos. No entanto, a sua capacidade protetora diminuiu consideravelmente com o tempo.

Palavras chave: Revestimentos de conversão, liga AZ31, magnésio pulvimetalúrgico, resistência à corrosão.

Introducción

El magnesio (Mg) y sus aleaciones son potenciales materiales biodegradables debido a su atractivo comportamiento biológico [1]: 1) el Mg se degrada en los fluidos del cuerpo por corrosión; 2) el Mg no es tóxico y su exceso puede fácilmente y sin peligro ser excretado en la orina; 3) el Mg puede estimular el crecimiento de nuevo tejido en el hueso, haciéndolo particularmente apropiado para aplicaciones ortopédicas; 4) la densidad, módulo elástico y

resistencia a la compresión del Mg son más cercanos a aquellos del hueso que la de los materiales metálicos convencionales empleados en aplicaciones ortopédicas. Los iones Mg^{2+} son los cuartos más abundantes en el cuerpo humano y están almacenados principalmente en los huesos, estando involucrados en muchas reacciones metabólicas y mecanismos biológicos [2].

Por lo tanto, contrario a otros metales para implantes, los productos de corrosión o desgaste que pueden ser

potencialmente tóxicos o dañinos para el paciente, los del Mg pueden ser potencialmente benéficos para el paciente [3]. Esto significa que el Mg y sus aleaciones pueden utilizarse como materiales para implantes en el cuerpo humano, en el que pueden gradualmente disolverse, consumirse o absorberse [4-6] y ha conducido al uso experimental de estos materiales en aplicaciones ortopédicas, especialmente para aquellos dispositivos que tienen una función específica de corta duración, como en la reparación de huesos (placas, tornillos y alambres) y que, idealmente, deberán retirarse una vez que la función ha terminado [5]. En estos casos, los materiales de Mg se degradan espontáneamente en el medio fisiológico haciendo innecesaria una segunda cirugía para retirar el implante.

No obstante, a pesar de estas ventajas, el principal problema en el uso de materiales base Mg es la rápida velocidad de corrosión en el medio fisiológico, específicamente en contacto con la sangre, debido a su contenido de iones disueltos, su temperatura y aireación, por lo que los implantes no mantendrán la integridad mecánica necesaria durante un periodo que sea lo suficientemente largo para una unión apropiada del hueso y que además provoca acumulación de gas, lo que ha limitado su uso para aplicaciones biomédicas hasta ahora. Desafortunadamente, las capas superficiales oxidadas de estos materiales, consisten en formas hidratadas de MgO y/o Mg(OH)₂, son de naturaleza no compacta y no pueden proveer protección suficiente para resistir la corrosión presente en el medio fisiológico, que contiene una alta concentración de iones cloruro (~ 104 mmoles). Por lo tanto, la cinética de corrosión del Mg es fuertemente acelerada por la presencia de los cloruros disueltos, que son capaces de convertir los recubrimientos insolubles MgO + Mg(OH)₂ en MgCl₂ soluble, con disminución simultánea del área protegida y promoviendo mayor disolución del Mg [7,8]. Estas altas velocidades de corrosión deben ser controladas y reducidas si el Mg y sus aleaciones son usados para aplicaciones ortopédicas. Existen varias alternativas para mejorar la resistencia a la corrosión del Mg puro, entre las principales: una microestructura apropiada incluidos el tamaño de grano [9, 10], y la textura [11]; formación de aleaciones [12-17], preparación de materiales compuestos biocompatibles [18-20], tratamiento de la superficie [21-23] y formación de recubrimientos protectores [24-27].

Los recubrimientos de conversión pueden proteger un sustrato creando una barrera entre el metal y su medioambiente y/o a través de la presencia de compuestos inhibidores de la corrosión. Son un método efectivo, comparativamente de bajo costo y de fácil implementación, que ha sido ampliamente adoptado en procesos industriales [25]. Idealmente, los recubrimientos de conversión deberán reducir la corrosión para permitir que la integridad mecánica del metal permanezca intacta hasta que el hueso sane. También deberían minimizar la evolución de hidrógeno, que es considerado como un producto indeseable, inherente a la corrosión, cuando se utiliza el Mg [14, 15]. Desde hace poco tiempo se ha utilizado al ácido fítico (*af*) (C₆H₁₈O₂₄P₆), una macromolécula orgánica inocua destilada de granos, para formar recubrimientos de conversión sobre aleaciones de Mg [26-30]. Aunque existen varios trabajos de su utilización para distintas aplicaciones relacionadas con la obtención de recubrimientos, su

posible utilización como recubrimiento para implantes clínicos apenas empieza. La estructura peculiar del *af* hace que tenga una poderosa capacidad quelante con muchos iones metálicos. Si los grupos activos del *af* pueden reaccionar con iones como Mg²⁺, Al³⁺, y formar quelatos estables, estos compuestos complejos serán depositados sobre la superficie de las aleaciones de Mg para formar una capa de conversión química estable, mejorando así la resistencia a la corrosión [27, 31, 32].

Con el mismo objetivo, el tratamiento de conversión química en ácido fluorhídrico (HF), para formar un recubrimiento de fluoruro de Mg (MgF₂), ha sido reportado como una alternativa efectiva para mejorar la resistencia a la corrosión de implantes base Mg potencialmente degradables [25, 33-37], a pesar de las inquietudes medioambientales y de salud sobre el uso de HF [34]. El fluoruro incorporado en el hueso podría aumentar su tamaño y así disminuir la solubilidad de los cristales de apatita del hueso [38]. Además, el flúor es esencial en la dieta humana y se cree que es necesario para el normal crecimiento esquelético y dental [39]. Se ha utilizado clínicamente para la prevención y tratamiento de la osteoporosis, aunque todavía existan algunas controversias [36]. Estos dos recubrimientos comparten las siguientes características: a) pueden formarse fácilmente sobre Mg; b) están constituidos por compuestos químicamente inertes que pueden funcionar como recubrimientos tipo barrera para protección contra la corrosión; c) no son tóxicos. Además, la gran mayoría de los artículos citados anteriormente, informan sobre un aumento en la resistencia a la corrosión de ambos recubrimientos, pero después de tiempos muy reducidos de exposición al electrolito, por unas pocas horas o días, lo que no permite obtener información confiable para hacer una extrapolación al tiempo de vida de los implantes.

En el presente estudio, se generaron recubrimientos de conversión sobre Mg puro pulvimetalúrgico y la aleación de Mg AZ31 por simple inmersión, en los ácidos fítico o fluorhídrico, intentando mejorar su resistencia a la corrosión en una solución fisiológica simulada a 37 °C. Inicialmente, se investiga su caracterización para comprobar que los recubrimientos efectivamente se formaron sobre la superficie de los sustratos de Mg. Posteriormente, se evalúa su resistencia a la corrosión mediante polarización potenciodinámica, después de 1 hora de contacto con el electrolito y espectroscopia de impedancia electroquímica, después de 2, 24 y 168 horas de inmersión, para los recubrimientos de MgF₂.

Materiales y métodos

Los materiales usados como sustratos fueron: Mg obtenido por pulvimetalurgia y posteriormente extruido a 420 °C (Mg – 0,032% Al – 0,132% Si – 0,019% Mn – 0,017% Fe); y la aleación forjada AZ31 (Mg – 3,37% Al – 0,78% Zn – 0,22% Mn). Las muestras de estos materiales se embutieron en una resina poliéster, dejando una superficie expuesta al electrolito de 0,78 cm² y 0,81 cm², respectivamente. Todas las muestras fueron desbastadas con lijas de SiC para agua grados 320, 600 y 1.200, previamente a la formación de los recubrimientos. Las características de los recubrimientos aplicados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Características de los tratamientos superficiales aplicados.

Recubrimiento de conversión	Método de aplicación
Fluoruro de magnesio (MgF ₂)	Inmersión por 24 horas en HF al 48% a temperatura ambiente, pH = 0,0
Quelatos metálicos (fitatos)	Inmersión en una solución al 0,5% de <i>af</i> , al 50% de pureza, a 60 °C por 1 hora, ajustando el pH de la solución a 5,0 con trietilamina

La caracterización morfológica de las superficies recubiertas, tanto antes como después de poner las muestras en contacto con el electrolito, se realizó por microscopía electrónica de barrido con microanálisis (MEB/EDX). Los compuestos cristalinos presentes en los recubrimientos fueron determinados mediante difracción de rayos X (DRX) de haz rasante, con ángulo de incidencia de 1°, empleando la radiación K α del cobre ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$), generada a 36 kV/30 mA. Las muestras fueron sometidas a un barrido intermitente en el intervalo de 2θ de 10° a 70°, con lecturas en 2θ cada 0,02° y un intervalo entre lecturas de 3 s. Para analizar los recubrimientos de *af* mediante espectroscopia infrarroja, se desprendieron del sustrato con una navaja, se molieron a polvo fino, se mezclaron con KBr y se comprimieron en una pastilla. Para obtener el espectro del *af*, una pequeña gota se untó sobre otra pastilla de KBr. La evaluación de la resistencia a la corrosión de las muestras recubiertas, en comparación con los sustratos, se llevó a cabo en una solución amortiguadora de fosfato salino (PBS), mediante ensayos electroquímicos. La osmolaridad y concentraciones de iones de esta solución usualmente igualan a aquellas del cuerpo humano (isotónicas) [40]. Con la solución de PBS se obtiene un pH constante de 7,4, su composición es la siguiente: 8,0 g/l NaCl, 0,2 g/l KCl, 0,2 g/l KH₂PO₄, 1,15 g/l Na₂HPO₄. Se obtuvieron curvas de polarización potenciodinámica (PPD), después de una hora de estabilización del potencial a circuito abierto (E_{ca}). El barrido comenzó en -500 mV hasta alcanzar +1.000 mV, ambos respecto a E_{ca} , o hasta un valor aproximado de la intensidad de corriente de 10 mA, a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Se utilizó un electrodo de referencia de calomelanos saturado (ecs) y dos barras de grafito de alta densidad como electrodos auxiliares.

Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo al E_{ca} de las muestras en un intervalo de frecuencia de 10⁻² a 10⁵ Hz, con una amplitud de perturbación de 10 mV. Con ambas técnicas electroquímicas se hicieron determinaciones después de diferentes tiempos de contacto con el electrolito y la reproducibilidad se confirmó ensayando un mínimo de 2 muestras, de las que se obtuvieran prácticamente los mismos resultados, por cada condición superficial. El potencióstato utilizado cuenta con el software Echem Analyst 5.56 que permite calcular los principales parámetros de corrosión, en un ajuste de Tafel, y ajustar los datos de impedancia con circuitos equivalentes apropiados.

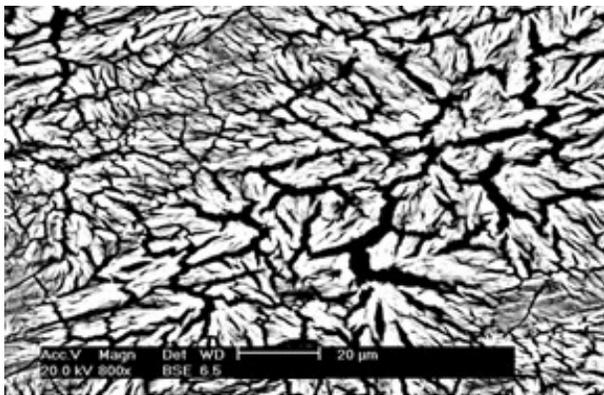
Resultados

Caracterización de las superficies y los recubrimientos

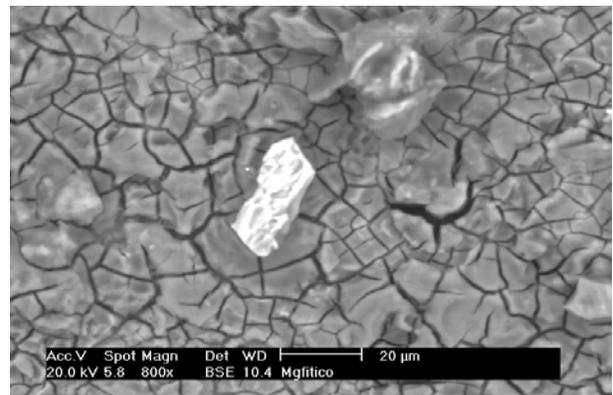
Al final del periodo de formación del recubrimiento, las muestras tratadas con HF presentaron un color negro. La figura 1, muestra la morfología de los recubrimientos de conversión sobre los dos sustratos, obtenida por medio del MEB. La inmersión en HF formó películas muy delgadas que permitieron observar, en algunos casos, las rayas dejadas por la lija; uniformes aunque agrietadas, principalmente desde los poros, en el Mg (figura 1a), o microagrietadas en la aleación AZ31 (figura 1b). Respecto al espesor del recubrimiento, fue muy semejante sobre ambos sustratos, la figura 1c, presenta un corte transversal del recubrimiento obtenido sobre la aleación AZ31, anterior a su exposición al electrolito. En esta figura, el espesor fue de aproximadamente 4,3 μm , no se observó agrietamiento ni aun a mayores aumentos. Después de medir el espesor en distintas muestras se pudo establecer un rango de 3,0 a 5,0 μm .

Después de la inmersión en la solución de *af*, las superficies de los materiales base Mg se tornaron grises, opacas, con cierta rugosidad. Al observarlas en el MEB, la superficie del Mg (figura 2a), exhibió el aspecto de un recubrimiento compacto aunque agrietado, debido a la deshidratación y contracción durante el secado, característico de los recubrimientos con cromato. La superficie de la aleación también presentó la capa agrietada (figura 2b), pero ésta se encuentra cubierta por una película de cavidades aproximadamente esféricas, que en algunas partes está fracturada y/o desprendida, originando recubrimientos de varias capas. Recubrimientos con al menos 2 capas se han presentado en Mg puro y en la aleación AZ61, ambos tratados con *af* [29, 41]. No se ha informado de este tipo de morfologías sobre la aleación AZ31. La película de cavidades esféricas podría tener su origen en dos causas: la primera, en un tiempo prolongado al aire antes del lavado, que ocasionó que se secase la solución remanente sobre la superficie [42]; y la segunda, a la no agitación durante la formación del recubrimiento. Estos recubrimientos suelen ser de bajo espesor, como se observa en la figura 2c, para la aleación AZ31. Una morfología semejante se observó en el recubrimiento generado sobre el Mg pulvimetalúrgico. La superficie aparece compacta y más o menos continua, pero debajo de ella se aprecian cavidades alargadas que conectan con el sustrato y que deben corresponder a las grietas mostradas en las figuras 2a y 2b. En este caso también se obtuvo un rango de espesor de 3,0 a 5,0 μm , aproximadamente. Para ambos tipos de recubrimiento, el agrietamiento puede ser debido al desprendimiento de hidrógeno durante las reacciones y/o a la deshidratación y contracción durante el secado y posterior introducción en la cámara de vacío del MEB.

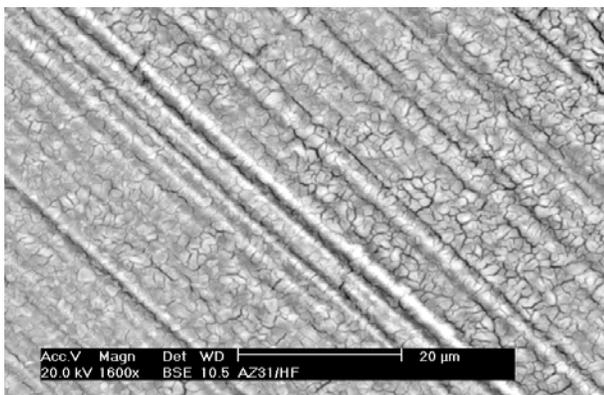
Para las muestras inmersas en HF, mediante DRX se comprobó la presencia de MgF₂ sobre ambos sustratos (figura 3), además, sobre la aleación la presencia de una fase de Al y Mg. Al analizarse por esta técnica los recubrimientos resultantes de la inmersión en *af*, solamente se obtuvieron los picos correspondientes a los sustratos (no mostrados), por lo que no se pudieron caracterizar por esta técnica, comprobándose que son amorfos como los recubrimientos con cromatos.



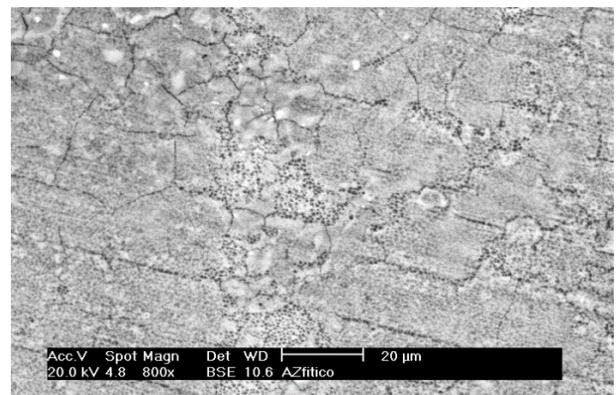
a)



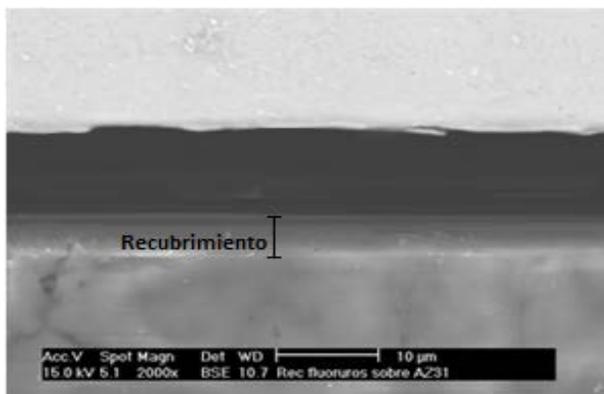
a)



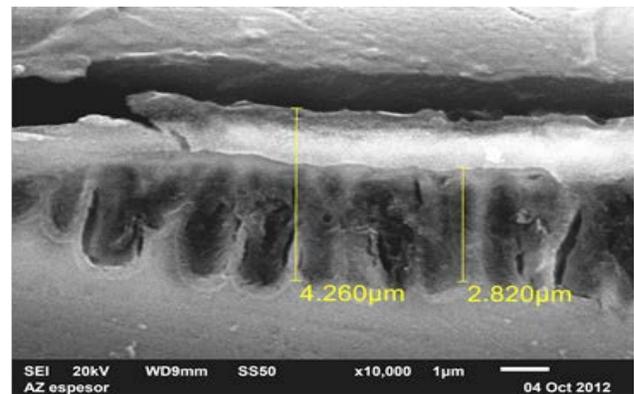
b)



b)



c)



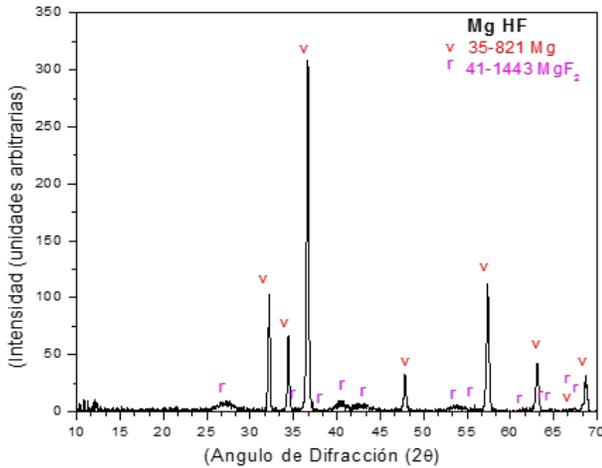
c)

Figura 1. Características del recubrimiento de conversión del HF sobre: a) Mg pulvimetalúrgico, 800X; b) aleación AZ31, 1.600X; c) espesor sobre aleación AZ31, 2.000X.

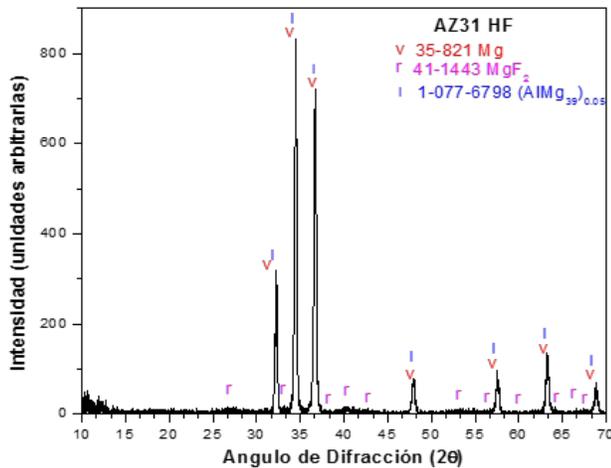
Mediante análisis de espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDS) se pudieron detectar C, O, Mg, Al y P en el recubrimiento de conversión de la aleación (figura 4); y sólo O, Mg y P en el recubrimiento del Mg (no mostrado).

Figura 2. Características del recubrimiento de conversión de la *af* sobre: a) Mg pulvimetalúrgico, 800X; b) aleación AZ31, 800X; c) espesor sobre aleación AZ31, 10.000X.

De estos elementos, el Mg y el Al provienen de los sustratos de Mg y el resto del *af*. La presencia de P demuestra que el recubrimiento de conversión de *af*, efectivamente recubre la superficie del sustrato [44].



a)



b)

Figura 3. Difractogramas obtenidos sobre las superficies recubiertas antes de ensayarlas: a) sobre el Mg pulvimetalúrgico, b) sobre la aleación AZ31. Los números junto a los símbolos corresponden a los archivos de identificación [43].

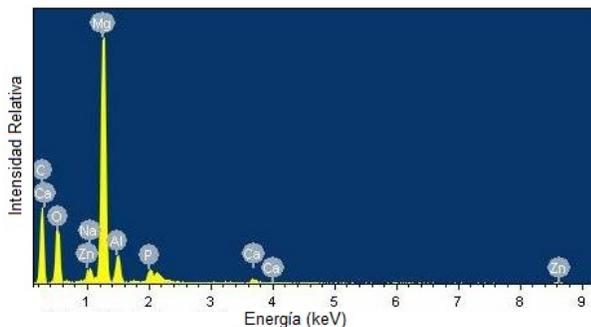


Figura 4. Análisis por EDS del recubrimiento de *af* sobre la aleación AZ31.

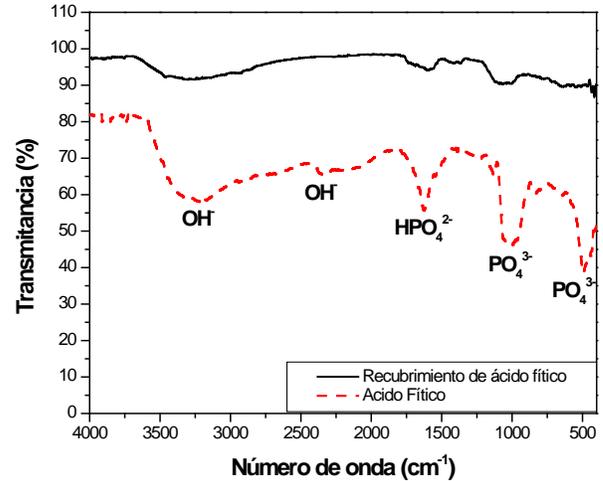


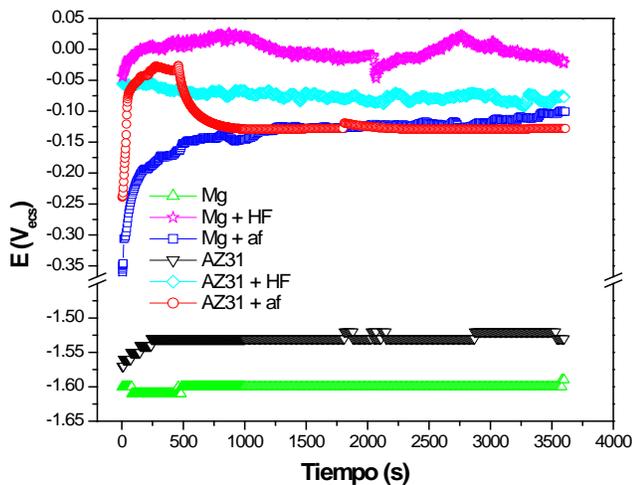
Figura 5. Espectros de infrarrojo del *af* y del recubrimiento de conversión de *af*.

En el espectro de infrarrojo (EI) del *af* de la figura 5, las bandas características se centraron a 3.500-3.000, 1.630, 1.000 y 500 cm^{-1} , que corresponden a OH^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} y PO_4^{3-} , respectivamente; mientras que para el espectro del recubrimiento de conversión de *af*, la presencia de bandas a 3.500 - 3.000 y 1.630 cm^{-1} mostraron que aún existen hidroxilos en el recubrimiento.

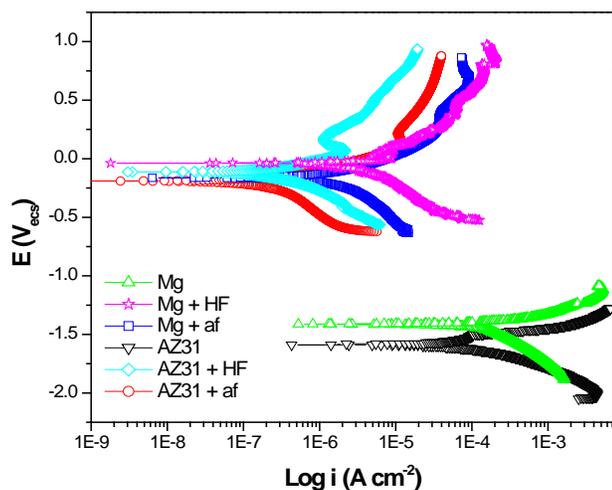
Evaluación de la corrosión

La variación característica del E_{ca} con el tiempo durante los 3.600 s iniciales, previos a la PPD en la solución de PBS a 37 °C, se presenta en la figura 6a. Para las muestras recubiertas con HF, la formación del recubrimiento condujo a un importante ennoblecimiento del E_{ca} que se apreció desde el inicio de la medición, con ligeras alteraciones hasta los 3.600 s; mientras que las muestras recubiertas con el *af*, exhibieron un desplazamiento inicial hacia potenciales más nobles hasta aproximadamente 1.000 s, posteriormente, los valores se mantienen casi constantes. A los 3.600 s, los valores de E_{ca} varían en el intervalo de - 21 mV (Mg pulvimetalúrgico + HF) a - 128 mV (AZ31 + *af*). Este comportamiento corresponde a un material metálico cuya capa de pasivación permanece intacta después de un periodo en el que engrosa y corrige sus imperfecciones [45]. Las muestras sin recubrir exhibieron un comportamiento monótono, de potenciales muy negativos, desde el principio hasta los 3.600 s. En la figura 6b, correspondiente a la PPD, se observa que la presencia de los recubrimientos desplazó el E_{corr} hacia valores mucho más nobles, mayores a 1.200 y 1.400 mV, para la aleación AZ31 y el Mg pulvimetalúrgico respectivamente, con relación a las muestras sin recubrir. Nótese que las muestras de ambos materiales, tratadas con el HF, presentaron valores de E_{corr} ligeramente más nobles que las muestras correspondientes tratadas con el *af*, como consecuencia del mismo comportamiento observado en la figura 6a. Además, las muestras recubiertas originaron curvas de PPD claramente desplazadas hacia las bajas densidades de corriente, con densidades de corriente de corrosión (i_{corr}) menores en 3 y 2

órdenes de magnitud, para la aleación y el Mg respectivamente. Esta aseveración se comprueba al comparar los valores derivados de los parámetros de las curvas de polarización de la figura 6b, mostrados en la tabla 2, calculados por el software del equipo.



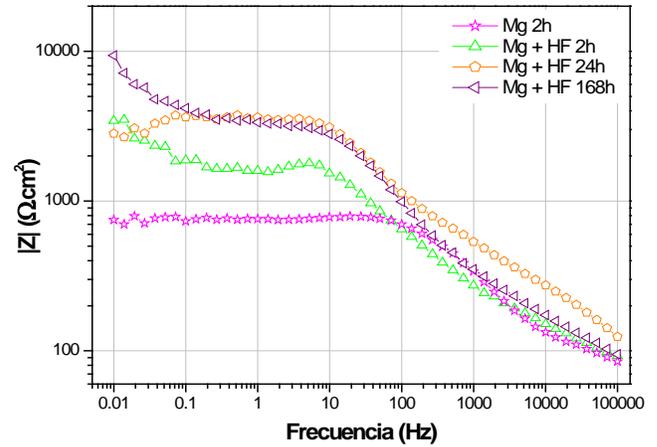
a)



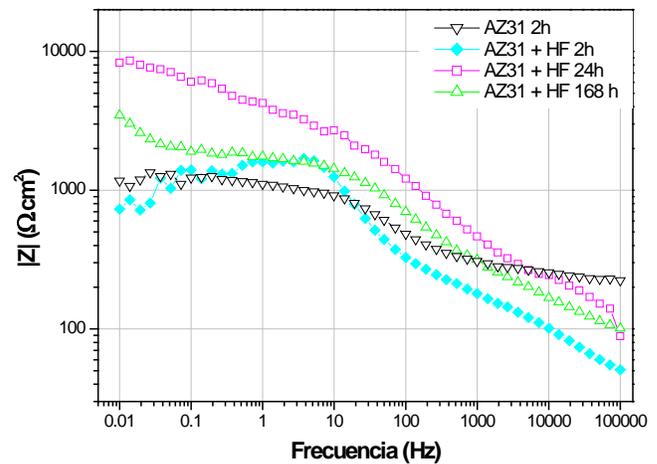
b)

Figura 6. a) Evolución típica del E_{oc} respecto al tiempo, b) curvas típicas de PPD para Mg pulvimetalúrgico y la aleación AZ31, recubierta y sin recubrir, en la solución de PBS a 37 °C.

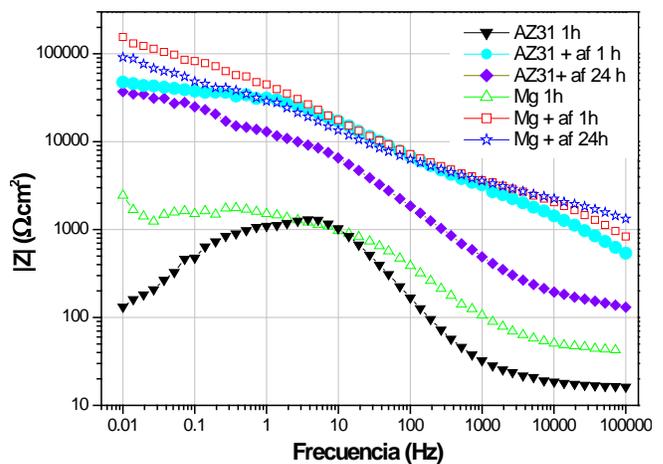
Las gráficas de la figura 7, muestran la representación de Bode de las mediciones de impedancia, realizadas a muestras sin recubrir y recubiertas, en la solución de PBS a 37 °C. Las figuras 7a y 7b, presentan los resultados para muestras de un Mg colado (Mg – 0.025% Al – 0.051% Zn – 0.071% Mn) y de la aleación AZ31, tratadas con el HF, después de 2, 24 y 168 horas de inmersión. Se tuvo que utilizar este otro Mg, pues hubo un retraso en el suministro del Mg pulvimetalúrgico. La figura 7c, corresponde a los resultados



a)



b)



c)

Figura 7. Espectros de impedancia de Bode para los materiales de Mg, después de distintos periodos de inmersión en la solución de PBS a 37 °C: a) Mg colado sin recubrir y recubierto con HF, b) aleación AZ31 sin recubrir y recubierta con HF, c) Mg pulvimetalúrgico y aleación AZ31 sin recubrir y recubiertos con af.

para Mg pulvimetalúrgico y la aleación AZ31, tratados con *af*, después de 1 y 24 horas de inmersión. En las tres gráficas, las muestras de ambos Mg y la aleación AZ31 recubiertos, exhibieron los valores más elevados de la impedancia total $|Z|$, a las menores frecuencias (Z_f), en comparación con los materiales sin recubrir.

Aunque estos valores disminuyen ligeramente al transcurrir el tiempo de inmersión, excepto en la figura 7a. Esta disminución de Z_f , se interpreta como la degradación esperada del recubrimiento, al incrementarse el tiempo de inmersión.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos calculados de las curvas de polarización.

Material metálico	i_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Vel. de corrosión (mpa)*	θ_a (mV/década)	θ_c (mV/década)	E_{ca}/E_{corr} (mV _{ecs})
Mg	112,00	101,00	53	307	-1.590/-1.578
Mg + HF	1,00	0,90	45	119	-21/-38
Mg + <i>af</i>	2,56	2,30	304	616	-100/-157
AZ31	130,00	117,00	495	207	-1.530/-1.410
AZ31 + HF	0,31	0,28	186	319	-78/-114
AZ31 + <i>af</i>	0,25	0,23	167	477	-128/-190

* milésimas de pulgada por año.

Discusión

El espesor de los recubrimientos obtenidos en ambos ácidos es muy semejante, pero el recubrimiento obtenido sobre el *af* está agrietado, lo que, como se verá enseguida, ocasiona tiempos reducidos de protección. La presencia solamente del MgF_2 en el recubrimiento del HF, sobre ambos sustratos, puede significar que los otros compuestos presentes sean amorfos o que, si son cristalinos, se encuentran en cantidades muy pequeñas. Se ha informado, mediante análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ también forma parte de estos recubrimientos y que el espesor del recubrimiento, sobre Mg, fue de aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$ [33].

Comparando ambos espectros de infrarrojo de la figura 5, se detecta que las bandas del recubrimiento se ubican ligeramente a la izquierda de las bandas del *af*. El desplazamiento de la banda de 1.000 cm^{-1} y la degradación de la banda a 500 cm^{-1} , indican que el *af* ha formado compuestos quelantes con los iones metálicos (fitatos) que se han depositado sobre el sustrato [28,29]. Los productos de la reacción fueron liberados de la solución y adsorbidos sobre la superficie del sustrato. Considerando estos resultados de infrarrojo y los del análisis por EDS (figura 4), puede concluirse que el recubrimiento de conversión es el producto de reacción del *af* y las superficies de Mg.

Los resultados de la PPD, de la figura 6 y tabla 2, son sobresalientes por el ennoblecimiento del potencial y las reducciones importantes en los valores de i_{corr} , después de solo 1 hora de contacto con la solución de PBS. Las curvas para las muestras recubiertas se traslapan, indicando que su comportamiento es prácticamente el mismo para ambos recubrimientos. Se observaron diferencias en la forma de las curvas de polarización anódica, las correspondientes a la aleación AZ31, para ambos recubrimientos, presentaron un retroceso en la densidad de corriente, una pequeña "nariz", para, posteriormente, continuar su crecimiento. En cambio, para el Mg pulvimetalúrgico se aprecian solo cambios en la pendiente de ambas curvas, pero no un retroceso claro, aunque si una mayor

tendencia a la pasividad. Existe una influencia clara del sustrato sin importar el recubrimiento. Se ha informado de comportamientos semejantes en la densidad de corriente anódica y en la reducción de la velocidad de corrosión, en aleaciones AZ91 y Mg-Li tratadas con soluciones de diferentes concentraciones de *af*, evaluadas en solución de NaCl al 3,5% a temperatura ambiente [28, 30].

La PPD es la técnica más empleada para determinar la velocidad de corrosión, todos los artículos citados en el presente trabajo, que generaron recubrimientos en *af* o HF, la utilizaron, presentándose reducciones de la i_{corr} de despreciables hasta de 3 órdenes de magnitud [24, 26, 35, 36], sin embargo, persiste la inquietud respecto a la uniformidad y naturaleza del proceso de corrosión a lo largo del tiempo, sobre todo después de solo unos minutos de contacto con el electrolito. La PPD es un ensayo instantáneo y como tal representa solo una fotografía instantánea de la corrosión al tiempo de tomarla. Es análoga a la medida de la temperatura a un determinado tiempo, comparada con la temperatura promedio, por ejemplo, en un día. Es evidente que la i_{corr} , en las primeras etapas no necesariamente es representativa de etapas subsecuentes.

Una desventaja que presenta la PPD, respecto a la espectroscopia de impedancia electroquímica, es que es una técnica destructiva, la muestra se ensaya una vez y debe desecharse; mientras que con la impedancia, una muestra se puede utilizar para hacer varios ensayos a distintos tiempos de exposición. Aun así, presenta otras limitaciones que hacen que, por ejemplo, solo se utilizara en un tercio de los trabajos revisados con recubrimientos de *af*. Para presentar los resultados de esta técnica se ha empleado la representación de Bode, ya que estas gráficas al utilizar escalas logarítmicas, se prefieren para el análisis de muchos datos y/o para propósitos de comparación, como en este caso.

Como se mencionó anteriormente, la disminución de los valores de Z_f con el transcurso del tiempo, usualmente se asocian a la degradación que sufre el recubrimiento. Este efecto es patente en

las figuras 7b y 7c, para la aleación AZ31 + HF y para la misma aleación y el Mg pulvimetalúrgico recubiertos con *af*, respectivamente. Lo que varía es el tiempo registrado al cual se alcanza el máximo en los valores de Z_f , pues mientras que para el recubrimiento en HF, el máximo se alcanza a las 24 horas, para ambos materiales metálicos recubiertos con *af*, se alcanza después de solo 1 hora de exposición. Los espectros para tiempos mayores de exposición registrados (168 horas para la aleación AZ31 + HF y 24 horas para ambos materiales recubiertos con *af*), se encuentran por debajo de los espectros de los tiempos de exposición señalados. En el caso de la figura 7a, para Mg + HF, se observa que a altas y medias frecuencias, el espectro a las 24 horas exhibe valores superiores a los del espectro a las 168 horas, es en la zona de bajas frecuencias que el espectro para 24 horas desciende. Este comportamiento indica la presencia de un proceso inductivo como la absorción de $Mg(OH)_{ads}^+$ o $Mg(OH)_2$ [46], la redisolución de la superficie recubierta, particularmente en el caso de superficies recubiertas solo con *af* [47] o la disolución de la película superficial [48]. Este proceso inductivo se confirma mediante la representación de Nyquist de la figura 8, en el que se observa un bucle con valores negativos de la impedancia (Z) imaginaria. Estos procesos inductivos son frecuentes en estas mediciones en materiales de Mg [49]. Por lo que en este caso también, el máximo registrado en los valores de Z_f se debe presentar a las 24 horas.

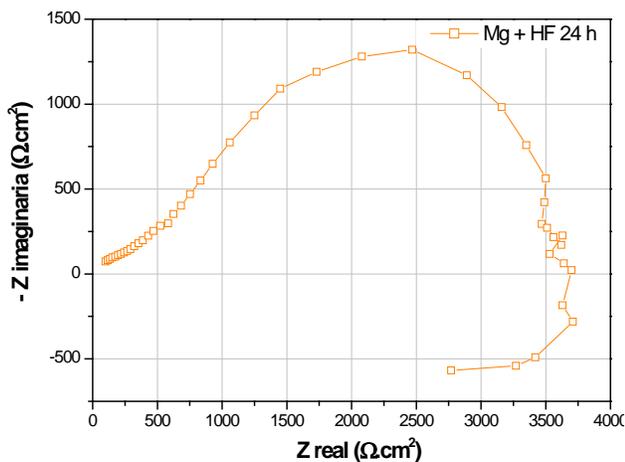


Figura 8. Espectro de impedancia de Nyquist para el Mg colado, después de 24 horas de inmersión en la solución de PBS a 37 °C.

La explicación para la diferente capacidad protectora de los dos recubrimientos, es el agrietamiento exhibido por el recubrimiento de *af* de la figura 2c. Recientemente se ha confirmado la disminución de la capacidad protectora de este recubrimiento, después de 168 y 336 horas de contacto con el electrolito, mediante PPD [50]. Por otro lado, ya se han señalado el bajo costo y simplicidad de operación como las ventajas de los recubrimientos por conversión, sin embargo muchos factores pueden afectar su calidad, de tal modo que si no se controla su proceso de depósito adecuadamente, pueden generar recubrimientos heterogéneos, con la presencia de poros, grietas y otros defectos, que permitan la penetración del medio corrosivo

hasta la superficie metálica, tal como se observa en la figura 2c. En consecuencia, uno de los grandes desafíos dentro del campo de los recubrimientos de conversión es producir recubrimientos uniformes, exentos de grietas, que aporten resistencia a la corrosión y que, a la vez, sean biocompatibles y biodegradables.

Conclusiones

1. Se comprobó mediante MEB, EDX, DRX y EI, la existencia de recubrimientos protectores sobre Mg pulvimetalúrgico y la aleación AZ31, generados por tratamientos de inmersión en ácido fluorhídrico al 48% o solución de ácido fítico.
2. Los resultados de las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica, de ambos materiales protegidos con alguno de los dos recubrimientos, fueron sobresalientes comparados con los resultados de los mismos sustratos sin recubrir, en una solución amortiguadora de fosfato salino (PBS) a 37 °C después de 1 o 2 horas de exposición.
3. Se confirmó, por espectroscopia de impedancia electroquímica, que el efecto protector de los recubrimientos disminuyó con el tiempo de contacto con el electrolito, por lo que debe verificarse la capacidad protectora de los recubrimientos por periodos prolongados que permitan obtener un tiempo estimado de protección para los implantes.

Referencias bibliográficas

1. SONG, Y. W; SHAN, D. Y.; HAN, E. H. "Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application". *Materials Letters*. Elsevier, 62, p. 3276-3279, junio 2008, 0167-577X.
2. MHAEDE, M; PASTOREK, F; HADZIMA, B. "Influence of shot peening on corrosion properties of biocompatible magnesium alloy AZ31 coated by dicalcium phosphate dihydrate (DCPD)". *Materials Science & Engineering C*. Elsevier, 39, p. 330-335, marzo 2014, 0928-4931.
3. DOROZHKIN, S. V; "Calcium orthophosphate coatings on magnesium and its biodegradable alloys". *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 10, p. 2919-2934, marzo 2014, 1742-7061.
4. SONG, G; SONG, S. "A possible biodegradable magnesium implant material". *Advanced Engineering Materials*. Wiley, 9, p. 298-302, abril 2007, 1527-2648.
5. STAIGER, M. P; PIETAK, A. M; HUADMAI J; DIAS G. "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review". *Biomaterials*. Elsevier, 27, p. 1728-1734, marzo 2006, 0142-9612.
6. WAN, Y; XIONG, G; LOU, H; HE, F; HUANG, Y; ZHOU, X. "Preparation and characterization of a new biomedical magnesium-calcium alloy". *Materials & Design*. Elsevier, 29, p. 2034-2037, diciembre 2008, 0264-1275.
7. SONG, G; ATRENS, A. "Understanding magnesium corrosion. A framework for improved alloy performance". *Advanced*

- Engineering Materials*. Wiley, 5, p. 837-858, diciembre 2003, 1527-2648.
8. MUELLER, W. D.; NASCIMENTO, M. L.; DE MELE, M. F. L. "Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications". *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 6, p. 1749-1755, mayo 2010, 1742-7061.
 9. HOOG, O. C.; BIRBILIS, N.; ZHANG, M. Z.; ESTRIN, Y. "Surface grain size effects on the corrosion of magnesium". *Key Engineering Materials*. Scientific, 384, p. 229-240, junio 2008, 1662-9795.
 10. WANG, H.; ZUBEROVE, Z. "Bio-corrosion of a magnesium alloy with different processing histories". *Materials Letters*. Elsevier, 62, p. 2476-2479, junio 2008, 0167-577X.
 11. XIN, R.; WANG, M.; GAO, J.; LIU, P.; LIU, Q. "Effect of microstructure and texture on corrosion resistance of magnesium alloys". *Materials Science Forum*. Scientific, 1160-3, p. 610-613, enero 2009, 1662-9752.
 12. CZERWINSKI, F. *Magnesium Alloys-Corrosion and surface treatments*. 1ª ed. India: InTech, 2011. 356 p. ISBN: 978-953-307-972-1.
 13. KRAUS, T.; FISCHERAUER, S. F.; HANZI A. C.; UGGOWITZER P. J.; LOFFER J. F.; WEINBERG A. M. "Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: in vivo studies of their degradation and interaction with bone". *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 8, p. 1230-1238, noviembre 2012, 1742-7061.
 14. SONG, G. L. *Corrosion of Magnesium Alloys*. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2011. 640 p. ISBN: 978-84569-708-2.
 15. SONG, G. L. *Corrosion prevention of magnesium alloys*. 1ª ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013. 582 p. ISBN: 978-085709-437-7.
 16. HORT, N.; HUANG, Y.; FECHNER, D.; STORMER, M.; BLAWERT, C.; WITTE, T.; et al. "Magnesium alloys as implant materials—principles of property design for Mg–RE alloys". *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 6, p. 1714-1725, mayo 2010, 1742-7061.
 17. XIN, Y.; HUB, T.; CHU, P. K. "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review". *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 7, p. 1452-1459, abril 2011, 1742-7061.
 18. RAZAVI, V.; FATHI, M. H.; MERATIAN, M. "Microstructure mechanical properties and bio-corrosion evaluation of biodegradable AZ91–FA nanocomposites for biomedical applications". *Materials Science and Engineering: A*. Elsevier, 527, p. 6938-3944, octubre 2010, 0921-5093.
 19. FATHI, M. H.; MERATIAN, M.; RAZAVI, M. "Novel magnesium–nanofluorapatite metal matrix nanocomposite with improved biodegradation behavior". *Biomedical Nanotechnology*. ASP, 7, p. 441-445, junio 2011, 1550-7033.
 20. MENSASH-DARKWA, K.; GUPTA, R. K.; KUMAR, D. "Mechanical and corrosion properties of magnesium–hydroxyapatite (Mg–HA) composite thin films". *Materials Science & Technology*. Elsevier, 29, p. 788-794, septiembre 2013, 1005-0302.
 21. LIANG, J.; SRINIVASAN, P. B.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W. "Influence of pH on the deterioration of plasma electrolytic oxidation coated AM50 magnesium alloy in NaCl solutions". *Corrosion Science*. Elsevier, 52, p. 540-547, febrero 2010, 0010-938X.
 22. GU, X. N.; LI, N.; ZHOU, W. R.; ZHENG, Y. F.; ZHAO, X.; CAI, Q. Z.; et al. "Corrosion resistance and surface biocompatibility of a microarc oxidation coating on a Mg–Ca alloy". *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 7, p. 1880-1889, abril 2011, 1742-7061.
 23. XUE, D.; YUN, Y.; SCHULZ, M. L.; SHANOV, V. "Corrosion protection of biodegradable magnesium implants using anodization". *Materials Science and Engineering: C*. Elsevier, 31, p. 215-223, marzo 2011, 0928-4931.
 24. SHADANBAZ, S.; DIAS, G. J. "Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: a review". *Acta Biomaterialia*. Elsevier, 8, p. 20-30, octubre 2012, 1742-7061.
 25. CHEN, X. B.; BIRBILIS, N.; ABBOTT, T. B. "Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys". *Corrosion*. Nace, 67, p. 035005-1-035005-16, marzo 2011, 0010-9312.
 26. LIU, J.; GUO, Y.; HUANG, W. "Study on the corrosion resistance of phytic acid conversion coating for magnesium alloys". *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 201, p. 1536-1541, octubre 2006, 0257-8972.
 27. GAO, H. F.; ZHANG, S. T.; LIU, C. L.; XU, J. Q.; LI, J. "Phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy". *Surface Engineering*. Taylor & Francis, 28, p. 387-392, noviembre 2012, 0267-0844.
 28. GAO, L.; ZHANG, C.; ZHANG, M.; HUANG, X.; JIANG, X. "Phytic acid conversion coatings on Mg–Li alloy". *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier, 485, p. 789-793, octubre 2009, 0925-8388.
 29. PAN, F.; YANG, X.; ZHANG, D. "Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloys". *Applied Surface Science*. Elsevier, 255, p. 8363-8371, julio 2009, 0169-4332.
 30. CUI, X.; LI, Q.; LI, Y.; WANG, F.; JIN, G.; DING, M. "Microstructure and corrosion resistance of phytic acid conversion coatings for magnesium alloy". *Applied Surface Science*. Elsevier, 255, p. 2098-2103, diciembre 2008, 0169-4332.
 31. GUPTA, R. K.; MENSASH-DARKWA, K.; KUMAR, D. "Effect of post heat treatment on corrosion resistance of phytic acid conversion coated magnesium". *Materials Science & Technology*. Elsevier, 29, p. 180-186, febrero 2013, 1005-0302.
 32. CHEN, Y.; WAN, G.; WANG, J.; ZHAO, S.; ZHAO, Y.; HUANG, N. "Covalent immobilization of phytic acid on Mg by alkaline pre-treatment: corrosion and degradation behavior in phosphate

- buffered saline". *Corrosion Science*. Elsevier, 75, p. 280-286, octubre 2013, 0010-938X.
33. CHIU, K. Y.; WONG, M. H.; CHENG, F. T.; MAN, H. C. "Characterization and corrosion studies of fluoride conversion coating on degradable Mg implants". *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 202, p. 590-598, diciembre 2007, 0257-8972.
34. DA CONCEICAO, T. F.; SCHARNAGL, N.; BLAWERT, C.; DIETZEL, W.; KAINER, K. U. "Surface modification of magnesium alloy AZ31 by hydrofluoric acid treatment and its effect on the corrosion behavior". *Thin Solid Films*. Elsevier, 518, p. 5209-5218, julio 2010, 0040-6090.
35. CARBONERAS, M.; HERNANDEZ-ALVARADO, L. A.; MIRELES, Y. E.; HERNANDEZ, L. S.; GARCIA-ALONSO, M. C.; ESCUDERO, M. L. "Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea". *Revista Metalúrgica*. Ed. Universitaria, 46, p. 86-92, enero 2010, 0034-8570.
36. YAN, T.; TAN, L.; ZHANG, B.; YANG, K. "Fluoride conversion coating on biodegradable AZ31B magnesium alloy". *Materials Science & Technology*. Elsevier, 7, p. 666-674, julio 2014, 1005-0302.
37. LIU, X.; ZHEN, Z.; LIU, J.; XI, T.; ZHENG, Y.; GUAN, S.; ZHENG, Y.; CHENG, Y. "Multifunctional MgF₂ /polydopamine coating on Mg alloy for vascular stent application". *Materials Science & Technology*. Elsevier, 31, p. 1620-1628, julio 2015, 1005-0302.
38. PALMER, C.; WOLFE, S. H. "Position of the American Dietetic Association: the impact of fluoride on health". *American Dietetic Association*. Elsevier, 105, p. 1620-1628, octubre 2005, 0002-8223.
39. MERTZ, W. "The essential trace elements". *Science*. A.A.S; 213, p. 1332-1338, septiembre 1981, 1095-9203.
40. Wikipedia: La enciclopedia libre [en línea]. *Phosphate Buffered Saline*. [ref. de marzo 2016]. Disponible en web: http://en.wikipedia.org/wiki/Phosphate_buffered_saline.
41. LIU, J. R.; GUO, Y. N.; HUANG, D. "Formation process and properties of phytic acid conversion coatings on magnesium". *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. Scientific Research, 1, p. 15-21, Abril 2011, 2161-4881.
42. HILLS, J. E. *ASM Handbook Vol. 5 Surface Engineering*. 9a ed. Ohio: ASM International, 1996. ISBN: 978-0-87170-384-2.
43. ICDD (2010) *Powder Diffraction File Inorganic and Organic Data Book*, edited by Dr. Soorya Kabekkodu (International Centre for Diffraction Data Newton Square, PA (USA), Set 60.
44. YE, C. H.; ZHENG, Y. F.; WANG, S. Q.; XI, T. F.; LI, Y. D. "In vitro corrosion and biocompatibility study of phytic acid modified WE43 magnesium alloy". *Applied Surface Science*. Elsevier, 258, p. 3420-3427, febrero 2012, 0169-4332.
45. GONZALEZ, J. A. *Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas*. 1a Edición. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989. ISBN: 978-84-00-06990-2
46. GALICIA, G.; PEBERE, N.; TRIBOLLET, V.; VIVIER, V. "Local and global electrochemical impedances applied to the corrosion behaviour of an AZ91 magnesium alloy". *Corrosion Science*. Elsevier, 51, p. 1789-1794, agosto 2009, 0010-938X.
47. LEE, L.; CHU, Y. R.; LI, W. C.; LIN, C. S. "Effect of permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloy". *Corrosion Science*. Elsevier, 70, p.74-81, mayo 2013, 0010-938X.
48. LIU, W.; CAO, F.; CHEN A. "Effect of chloride ion concentration on electrochemical behavior and corrosion product of AM60 magnesium alloy in aqueous solution". *Corrosion*. Nace, 68 p.045001-1-045001-14, abril 2012, 0010-9312.
49. CARBONERAS, M.; HERNANDEZ, L. S.; DEL VALLE, S. A.; GARCIA-ALONSO, M. C.; ESCUDERO M. L. "Corrosion protection of different environmentally friendly coatings on powder metallurgy magnesium". *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier, 496 p.442-448, marzo 2010, 0925-8388.
50. HERNANDEZ-ALVARADO. L. A.; HERNANDEZ, L. S.; LOMELI, M. A.; MIRANDA, J. M.; NARVAEZ, L.; DIAZ, I.; ESCUDERO, M. L. "Phytic acid coating on Mg-based materials for biodegradable temporary endoprosthesis applications". *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier. 664 p.609-618, abril 2016; 0925-8388.