

PROYECTO FINAL DE GRADO  
INGENIERÍA EN MATERIALES

---

**Aleaciones de Mg como  
potenciales implantes  
temporarios:  
modificación superficial para  
controlar la degradación  
Estudio *in vitro***

---

**Julieta Moreno**

**Directoras: Dra. Silvia Ceré**

**Dra. María Rosa Katunar**

División Electroquímica Aplicada, INTEMA

Mar del Plata - Noviembre, 2020

---

INTEMA



CONICET



UNIVERSIDAD NACIONAL  
de MAR DEL PLATA



Facultad de  
**Ingeniería**  
Universidad Nacional de Mar del Plata



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



## Agradecimientos

Quiero agradecer a toda la gente que me acompañó y me ayudó en esta etapa.

En primer lugar, a todo el grupo de Electroquímica Aplicada. En especial a mis directoras, Silvia Ceré y María Rosa Katunar. Gracias a Sil por darme un lugar en el equipo y a Mery que desde el primer día, sin conocerme, me recibió con los brazos abiertos. Muchas gracias a ambas por enseñarme, ayudarme, escucharme, aguantarme y motivarme durante todo un año. Gracias también al resto del grupo de Electroquímica Aplicada que me hicieron sentir cómoda desde el primer momento y me ayudaron en el día a día dentro del laboratorio.

A Juan Ignacio Pastore y Francisco Buchelly, del Laboratorio de Procesamiento Digital de Imágenes, que realizaron la parte de grabación y procesamiento de imágenes del ensayo de evolución de hidrógeno.

A Diego Colombo, del Grupo de Tecnología Mecánica, que me ayudó con las mediciones de rugosidad.

A Ruben Beramendi del Taller de Tornería y a Pablo Kalafatovich del Taller de Vitroplastía del INTEMA, por ayudarme con la construcción de la celda.

A mí familia, obvio. A mis padres, Liliana y Walter, por siempre apoyarme y darme ese empujoncito para hacer las cosas cuando no me animo. También a mis hermanas, Jose y Carla, por haber estado ahí siempre que lo necesité. A mis abuelos, Lili y Titín, que en todo momento tienen palabras lindas para mí y me soportan una vez por semana (como mínimo) durmiendo en su casa desde que tengo memoria. A toda mi familia en general, gracias por el apoyo en todo lo que hago.

A mí novio, Brian, que me banca casi desde el primer año de la carrera. Siempre con su generosidad, compañerismo y optimismo.

A mis amigas de siempre. Gracias por bancarme. Mención especial a Pao, futura arquitecta del grupo, que me dio una mano para pasar los planos a CAD ahorrándome un par de horas (o semanas) de intentarlo sola.

A mis amigas "nuevas" que me dejó la facultad: Val, Mar, Sofi y Cin. Agradezco haberlas conocido y todas esas lindas tardes que compartimos, ya sean de mates, birras, TPs o todo junto.

A la UNMDP y a todos sus profesores, por darme una educación gratuita de calidad.

En fin, a cada uno que me crucé por este largo camino y me dejó alguna que otra enseñanza.

De verdad, ¡muchas gracias!



## Resumen

El magnesio y las aleaciones base magnesio se presentan como materiales atractivos para ser utilizados como implantes temporarios en el campo ortopédico debido a: (i) su buena resistencia mecánica y compatibilidad en módulo elástico con el tejido óseo (en comparación a los polímeros y otros metales), (ii) su biocompatibilidad, (iii) su capacidad para biodegradarse y (iv) la potencial capacidad de sus productos de degradación para influir en la formación de tejido nuevo en su entorno. A diferencia de los metales actualmente utilizados en el área ortopédica (acero inoxidable, aleaciones de titanio y aleaciones cromo-cobalto), los implantes de magnesio biodegradables eliminarían la innecesaria residencia del metal en el cuerpo o la necesidad de una cirugía de remoción una vez reparada la fractura. Sin embargo, estos materiales exhiben una tasa de degradación elevada en los fluidos corporales con altas concentraciones de cloruros. Para su aplicación como potenciales implantes temporarios biodegradables, dicha alta velocidad de corrosión podría conducir a la falta de integridad mecánica durante la formación del nuevo tejido óseo y a la inflamación aguda de los tejidos (relacionada con la liberación del gas hidrógeno que acompaña a la disolución del magnesio). Las estrategias reportadas en literatura para controlar efectivamente la degradación de estos materiales (y sus problemas asociados) incluyen control de la microestructura (tamaño de grano, impurezas, etc.), aleación con otros elementos y tratamientos de modificación superficial.

El desafío que se planteó en este trabajo fue modificar superficialmente dos aleaciones de magnesio (AZ31 y AZ91), con el fin de desarrollar películas protectoras de bajo costo, de fácil escalado y procesamiento que generen una barrera parcial a la degradación del magnesio y desprendimiento de hidrógeno, que al mismo tiempo sean biocompatibles y, de ser posible, bioactivas. Las modificaciones superficiales realizadas incluyeron tratamientos químicos en dos soluciones alcalinas distintas (solución de hidróxido de potasio (KOH), y solución de silicato de sodio en KOH) sobre ambas aleaciones, así como también tratamientos electroquímicos por la técnica de anodizado en KOH (solución 0,1 mol/L y 5 mol/L) sobre la aleación AZ91.

Las modificaciones propuestas se caracterizaron a tiempo cero y se estudiaron *in vitro* sumergiendo las muestras en fluido biológico simulado (SBF) y manteniéndolas en estufa a 37°C por 7 días. Durante el trabajo se utilizaron técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización (RP), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas potenciodinámicas combinadas con técnicas de caracterización superficial como microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Raman y medidas de rugosidad. Además, se llevó a cabo un ensayo para determinar las diferencias en la cantidad de hidrógeno desprendido luego de cada tratamiento superficial sobre la aleación AZ91 a través de la obtención y el procesamiento digital de imágenes.

A partir de los ensayos electroquímicos se determinaron densidades de corriente de corrosión para todas las condiciones y se discutieron las limitaciones experimentales de los distintos métodos utilizados durante la realización del proyecto.

Los ensayos de caracterización superficial *in vitro* luego de una semana en SBF a 37°C arrojaron resultados promisorios: en los espectros Raman se encontraron señales que pueden ser

asociadas a carbonatos y fosfatos de calcio presentes en la hidroxiapatita carbonatada (HAC), indicando que existe algún grado de bioactividad luego de 7 días en inmersión. Este hecho fue confirmado a través de SEM sólo para el tratamiento químico en silicatos y ambos anodizados sobre la aleación AZ91, en los cuales pueden observarse compuestos con la morfología característica de la HAC.

Los ensayos de rugosidad superficial mostraron resultados prometedores para las condiciones anodizadas ya que las mismas presentaron parámetros de rugosidad mayores que las muestras control. Según literatura, estas superficies serían más propensas a la osteointegración *in vivo* que superficies más lisas.

Los ensayos electroquímicos mostraron buenos resultados sobre la aleación AZ91. Sin embargo, con las modificaciones utilizadas sobre la aleación AZ31 no fue posible obtener formación de películas superficiales con propiedades superadoras a las del material desnudo (control). La aleación AZ91 manifestó una mayor resistencia a la degradación con las modificaciones electroquímicas a tiempo cero. Mientras que luego de 7 días se obtuvieron muy buenos resultados en las muestras tratadas con silicatos y anodizadas en KOH 0,1 mol/L. A partir del ensayo de evolución de H<sub>2</sub>, se obtuvieron resultados favorables para las aleaciones anodizadas. Las superficies anodizadas presentan una tasa de generación de hidrógeno muy baja, mientras que las muestras tratadas en silicatos mostraron la misma generación de burbujas que las muestras control (12 veces superior a las anodizadas). Este hecho es de gran importancia frente a la necesidad de disminuir la evolución de gas en los primeros instantes del contacto del material con el medio fisiológico, pensando en una posible implantación.

En base a los resultados, se puede decir que el tratamiento electroquímico en KOH 0,1 mol/L sobre la aleación AZ91 es una modificación superficial prometedora para avanzar a ensayos *in vivo*.

Por último, se realizó un análisis económico básico considerando como ejemplo la aplicación de dicha aleación anodizada en fracturas de muñeca. Se concluyó que sería posible la inserción de la misma en el mercado como implante biodegradable.

# Índice

1	OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO .....	1
1.1	Objetivos .....	1
1.2	Hipótesis de trabajo .....	1
2	INTRODUCCIÓN .....	2
2.1	Biomateriales .....	2
2.2	Magnesio (Mg) como biomaterial.....	5
2.2.1	El por qué del magnesio .....	6
2.2.2	Corrosión del Mg.....	9
2.2.3	Aleaciones AZ31 y AZ91 .....	12
2.2.4	Modificación superficial de aleaciones de Mg .....	13
2.3	Técnicas experimentales utilizadas .....	17
2.3.1	Microscopía óptica .....	17
2.3.2	Microscopía electrónica de barrido .....	18
2.3.3	Espectroscopía Raman .....	18
2.3.4	Rugosidad superficial .....	19
2.3.5	Técnicas electroquímicas .....	22
2.3.6	Procesamiento digital de imágenes .....	29
3	MATERIALES Y MÉTODOS .....	32
3.1	Materiales .....	32
3.1.1	Sustratos.....	32
3.1.2	Soluciones utilizadas .....	33
3.2	Modificación superficial de las muestras .....	33
3.2.1	Preparación del sustrato .....	34
3.2.2	Tratamientos superficiales .....	35
3.3	Esterilizado .....	37
3.4	Inmersión en SBF para ensayos <i>in vitro</i> .....	38
3.5	Caracterización de los recubrimientos.....	38
3.5.1	Caracterización superficial .....	38
3.5.2	Caracterización electroquímica.....	41
3.5.3	Procesamiento digital de imágenes para determinar la evolución de H <sub>2</sub> .....	45
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	47



4.1	Inspección visual de las muestras .....	47
4.2	Caracterización superficial .....	48
4.2.1	Microscopía óptica .....	48
4.2.2	Microscopía electrónica SEM .....	51
4.2.3	Espectroscopía Raman .....	57
4.2.4	Rugosidad superficial .....	60
4.3	Caracterización electroquímica.....	64
4.3.1	Aleación AZ31.....	64
4.3.2	Aleación AZ91.....	73
4.4	Procesamiento digital de imágenes para determinar la evolución de H <sub>2</sub> .....	90
5	ANÁLISIS ECONÓMICO.....	94
5.1	Mercado .....	94
5.2	Ingeniería de producción .....	94
5.3	Costos .....	95
6	DISCUSIÓN FINAL Y CONCLUSIONES.....	97
7	TRABAJO A FUTURO.....	106
8	REFERENCIAS .....	107
9	ANEXO.....	120
9.1	Construcción de celda electroquímica.....	120
9.1.1	Materiales necesarios .....	120
9.1.2	Planos .....	121

# 1 OBJETIVOS E HIPÓTESIS DE TRABAJO

## 1.1 Objetivos

El objetivo general de este proyecto es estudiar el comportamiento *in vitro* de dos aleaciones de magnesio (AZ31 y AZ91) modificadas superficialmente por distintas técnicas, con el fin de controlar la velocidad de degradación y estimular el desarrollo de tejido óseo en el entorno del implante; para su posible aplicación como implantes temporarios.

Además, este proyecto presenta como objetivos particulares:

- modificar la superficie de dos aleaciones de magnesio mediante la aplicación de tratamientos químicos y electroquímicos buscando controlar la velocidad de degradación y, por consiguiente, disminuir la evolución de hidrógeno asociada (que en el organismo puede ser perjudicial para la sanación de los tejidos);
- caracterizar las superficies de las aleaciones modificadas (a tiempo cero) por diferentes técnicas superficiales;
- caracterizar *in vitro* la disolución y generación de subproductos de degradación de las aleaciones de magnesio luego de inmersión en SBF a 37°C por tiempos prolongados, a través de diferentes técnicas superficiales;
- diseñar una celda electroquímica de tres electrodos para llevar a cabo los ensayos electroquímicos a temperatura controlada;
- estudiar la respuesta electroquímica de las aleaciones de magnesio modificadas superficialmente en ambientes fisiológicos simulados para evaluar el efecto de los distintos tratamientos en la velocidad de corrosión.

Este trabajo forma parte de un proyecto mayor que se desarrolla en el grupo de investigación el cual busca reducir los tiempos de osteointegración para mejorar la estabilidad temprana de los implantes y controlar los parámetros de degradación de los mismos.

## 1.2 Hipótesis de trabajo

Las modificaciones superficiales realizadas a través de mecanismos químicos y/o electroquímicos sobre aleaciones de Mg (AZ31 y AZ91) disminuyen su velocidad de corrosión y, por ende, la liberación de H<sub>2</sub> que se produce en contacto con soluciones que simulan el plasma humano, en especial en los primeros instantes de contacto; con el fin de que este sistema material pueda ser utilizado para fabricar implantes biodegradables temporarios. Luego de mayores tiempos de contacto, estas modificaciones son capaces de estimular el desarrollo de hidroxiapatita *in vitro* (uno de los principales compuestos a tener en cuenta para futuras aplicaciones en el campo biomédico).

## 2 INTRODUCCIÓN

El magnesio (Mg) y sus aleaciones han sido ampliamente explorados como posibles materiales para implantes biodegradables en aplicaciones biomédicas dentro de las áreas ortopédica (particularmente, en dispositivos de fijación) y cardiovascular (*stents*). Sin embargo, la rápida corrosión de las aleaciones de Mg y la liberación de H<sub>2</sub> como producto de reacción en condiciones fisiológicas ha retrasado su introducción para aplicaciones terapéuticas hasta la fecha [1, 2].

El presente trabajo se centra en el estudio de la corrosión y el comportamiento bioactivo de las aleaciones biodegradables de Mg y la realización de modificaciones superficiales para su posible aplicación como implantes temporarios en el área ortopédica.

### 2.1 Biomateriales

Durante siglos, cuando se encontraba algún tejido dañado no había otra opción que remover el mismo con las complicaciones asociadas que esto acarrearía. Sin embargo, desde hace ya más de 50 años se comenzó exitosamente con el reemplazo de dichos tejidos por trasplantes [3]. Los trasplantes pueden ser autógenos (proviene del mismo organismo), alógenos (proviene de la misma especie pero de distinto individuo), xenógenos (proviene de una especie diferente a la del huésped) o aloplásticos (implantes sintéticos hechos de biomateriales) [3, 4]. Estos últimos ya no sólo se usan para la sustitución de los tejidos, sino que se usan también para suministrar medicamentos, para monitorizar funciones corporales, para fijar y estabilizar huesos fracturados, ligamentos o tendones y como proveedores de soporte a órganos y tejidos para su regeneración a través de interacciones activas con el mismo implante [5–7]. La opción de trasplantes aloplásticos (o implantes) es la alternativa en donde entran en juego los biomateriales.

Un biomaterial se define como un material sintético (o natural modificado) capaz de interactuar con los sistemas biológicos con el fin de evaluar, tratar, reparar o sustituir tejidos, órganos o funciones específicas del cuerpo [8]. Es decir, básicamente, un biomaterial es un material utilizado o adaptado para desempeñar una aplicación biomédica.

Para que un material sea considerado un biomaterial debe ser biocompatible y biofuncional [9, 10].

La biocompatibilidad se define como “la capacidad de un material para desempeñarse en una aplicación específica con una respuesta apropiada del huésped” [8]. Esto significa que el material implantado y cualquier otro producto de desecho del mismo, como partículas e iones que se forman durante la corrosión y desgaste, no deben causar la muerte de células, inflamación aguda o crónica u otros deterioros de las funciones celulares o tisulares durante su implantación e incorporación al huésped [6, 9, 10]. La biocompatibilidad no debe considerarse una propiedad intrínseca del material, sino el resultado de la interacción de las propiedades del mismo con el tejido huésped y su entorno biológico. Es decir, este requisito está estrechamente ligado a la respuesta superficial y electroquímica del material en el cuerpo humano. Por lo que es

importante prestar mucha atención a la superficie del sistema material dado que es la que está directamente expuesta y en contacto con el sistema biológico y, por lo tanto, su reacción con el tejido huésped a menudo es decisiva para el éxito o el fracaso de la implantación. Los diversos parámetros de la superficie que influyen en la respuesta del tejido del huésped incluyen mojabilidad, rugosidad, composición química, carga eléctrica y cristalinidad [9].

Por otro lado, el requisito de biofuncionalidad en el área ortopédica requiere que el material tenga las propiedades mecánicas adecuadas (especialmente alta resistencia a fatiga y módulo de Young cercano al del hueso), así como también una densidad relativamente baja y factibilidad en su proceso de fabricación [6].

Los biomateriales se pueden clasificar de acuerdo a su origen, su respuesta biológica o su tiempo de utilización.

Según su origen, existen dos grandes grupos de biomateriales: los naturales y los sintéticos. A la vez, los sintéticos se dividen en materiales metálicos, poliméricos, cerámicos y compuestos [7].

En cuanto a su rol biológico, los materiales se clasifican según la respuesta que se obtiene cuando el implante interacciona con el tejido en el organismo. Las categorías dentro de esta clasificación varían según distintos autores [6, 7, 9, 11, 12]. Según L. Hench y J. Wilson [11], son cuatro: tóxicos (o incompatibles), inertes, bioactivos y biodegradables. Los primeros, en realidad, no son biomateriales. Un material se considera **incompatible** cuando, al implantarse, libera sustancias en concentraciones tóxicas que pueden producir daños en el organismo vivo o muerte del tejido circundante, lo que puede resultar en el rechazo del implante [9, 11].

Un biomaterial se considera **inerte**, o casi inerte (ya que ningún material es totalmente inerte dentro del organismo), cuando no hay liberación de sustancias tóxicas. En estos casos el implante no reacciona de manera apreciable con el tejido pero el organismo huésped, como mecanismo de protección en respuesta a un cuerpo extraño, aísla el implante encapsulándolo en una fina capa de tejido fibroso. Por lo tanto, no hay unión química directa entre el implante y el tejido [6, 9, 11].

Un biomaterial es **bioactivo** cuando es capaz de inducir, estimular, provocar o modular una respuesta biológica específica positiva en el tejido vivo. La interacción provoca una unión directa de éste con el implante mediante tejido nuevo lo que conduce a una estrecha adhesión e interconexión a lo largo de la interface del implante y el tejido [6, 9, 11]. Según Kokubo *et al.*, el grado de bioactividad de un biomaterial está determinado por la capacidad de formación de hidroxiapatita (HAC) sobre su superficie ya que ésta promueve un enlace fuerte entre el biomaterial y el tejido vivo circundante [13, 14]. Ellos proponen que la bioactividad *in vivo* de un material con potencial aplicación en el área ortopédica puede predecirse a partir de la examinación de la capacidad del mismo para formar HAC sobre su superficie en un fluido corporal simulado con concentraciones iónicas cercanas a las presentes en el plasma sanguíneo humano (ensayos *in vitro*) [14].

Los materiales se consideran **biodegradables** cuando se disuelven dentro del organismo luego de cumplir una función específica. Este tipo de materiales se degradan gradualmente en el tiempo mientras son reemplazados por tejido nuevo (regeneración de tejido). Los productos de degradación deben ser absorbidos o excretados por el mismo organismo sin causar daño alguno [7, 11, 12].

Otros autores [6, 9] agregan otra categoría: materiales **biotolerables**, que en la clasificación anterior podría ubicarse entre los materiales tóxicos y los inertes. Un material se considera biotolerable si al implantarlo en el cuerpo hay liberación de sustancias pero no en concentraciones tóxicas. Como en el caso de los inertes, el implante biotolerable también es encapsulado por una capa de tejido fibroso. Esto se da en ciertos materiales que, debido a su composición química, liberan iones con posibilidad de producir reacciones alérgicas en el huésped. Son ejemplos de este tipo de biomateriales varios metales como el acero inoxidable, las aleaciones de Ti y Cr-Co; y polímeros como el PMMA. La diferencia con los inertes es que éstos últimos, al no tener liberación de sustancias, se consideran química y biológicamente inactivos y, por lo tanto, se caracterizan por la formación de una capa fibrosa muy fina. Son ejemplo de materiales inertes la zircona, la alúmina o el oro.

Según el tiempo de permanencia del implante en el organismo se dividen en implantes permanentes o temporarios. Los implantes **permanentes** tienen un periodo de vida de 15 a 20 años y tienen la función de reemplazar total o parcialmente tejidos u órganos dañados, como el caso de las prótesis de uso habitual en ortopedia (hombro, codo, cadera, rodilla, etc.) y de los implantes dentales. En cambio, los implantes **temporarios** sirven como sostén para la reparación de lesiones en tejidos. Es decir, deben mantener una funcionalidad adecuada sólo durante el período de tiempo necesario para que la lesión sea reparada por el propio organismo, como es el caso de dispositivos de fijación ortopédica (tornillos, clavos de cadera, pernos, placas óseas y grapas). A la vez, estos implantes temporarios pueden ser no reabsorbibles (deben ser removidos) o biodegradables [1, 6].

Al diseñar un implante es importante comprender la estructura jerárquica del hueso desde la macroescala hasta la nanoescala [9]. El tejido óseo es una variedad de tejido conectivo que se caracteriza por su rigidez y su gran resistencia, tanto a la tracción como a la compresión. Está formado por células (mayoritariamente osteoblastos<sup>1</sup>, osteocitos<sup>2</sup> y osteoclastos<sup>3</sup>) y por una matriz ósea [15]. Este tejido se organiza en los huesos largos de dos modos diferentes: hueso esponjoso (en los extremos y en el centro de los huesos) y hueso compacto (en la parte externa de los huesos) [16]. El hueso esponjoso está formado por placas y láminas de tejido óseo

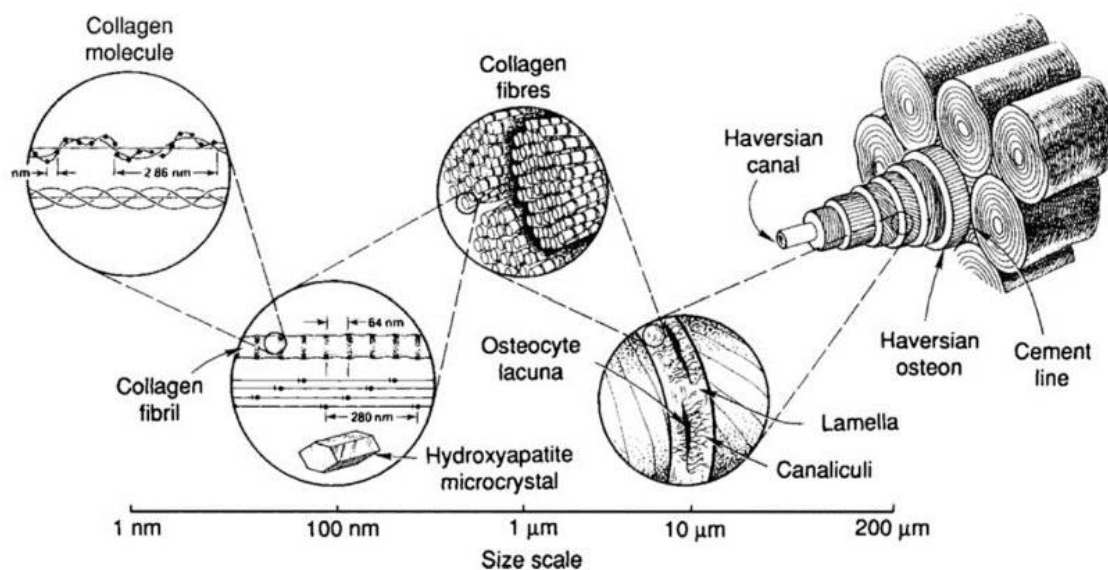
---

<sup>1</sup> **Osteoblastos:** son células diferenciadas que sintetizan los componentes de la matriz ósea, es decir, son células osteoformadoras que se encargan del mantenimiento, el crecimiento y la reparación del hueso. Su vida activa se encuentra entre una y diez semanas; al final de este periodo toman dos destinos posibles: ser rodeadas por la matriz ósea que producen y convertirse en osteocitos (15%), o permanecer en la superficie del tejido óseo recién formado, aplanándose y constituyendo las células de revestimiento óseo [15, 151].

<sup>2</sup> **Osteocitos:** células óseas ya maduras, que mantienen la nutrición del hueso [151].

<sup>3</sup> **Osteoclastos:** células multinucleadas capaces de degradar y reabsorber componentes de la materia ósea. Al igual que los osteoblastos, están implicados en la remodelación del hueso [151].

(llamadas trabéculas) separadas por espacios irregulares que están ocupados por médula ósea [16]. El hueso compacto humano es un compuesto natural formado a nivel microestructural por osteonas, que son fibras huecas grandes (200  $\mu\text{m}$  de diámetro) compuestas de láminas concéntricas (lamelas) y cavidades en las cuales se sitúan los osteocitos (ver Figura 1.1). Las láminas están formadas por fibras, y estas fibras contienen fibrillas. En el nivel nanoestructural, las fibras son un compuesto del mineral hidroxiapatita y colágeno proteico, esencialmente tipo I [9]. La hidroxiapatita, comúnmente abreviada como HAC, OHAp o  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , está formada por fosfato/carbonato cálcico y es lo que da al hueso compacto su rigidez y dureza; mientras que las fibras de colágeno aportan elasticidad y tenacidad [17, 18]. La complejidad de la estructura del hueso es la responsable de su comportamiento mecánico particular: heterogéneo, anisótropo y viscoelástico [19].



**Figura 1.1** - Estructura jerárquica del hueso [20]

Este trabajo se centra en implantes metálicos, temporarios, bioactivos y biodegradables. El uso de este tipo de implantes se presentaría como la opción más deseable en los casos clínicos donde se produce algún tipo de fractura o presencia de defecto óseo que necesita anclaje para su reparación.

## 2.2 Magnesio (Mg) como biomaterial

Los intentos iniciales de utilizar magnesio como dispositivo ortopédico implantable se remontan a principios del siglo XX [5, 10, 21]. Sin embargo, la falta de tecnología metalúrgica para controlar la rápida degradabilidad en el cuerpo humano discontinuó su uso a mediados del siglo pasado hasta principios de este siglo [21–23]. La investigación se retomó nuevamente a principios de la década del 2000, gracias a la tecnología de fundición y a los tratamientos de superficies que posibilitaron un mayor control de la corrosión del Mg en entornos fisiológicos [5, 21, 23]. En la actualidad, clínicamente sólo se han ensayado tornillos biodegradables de tres

aleaciones de magnesio: Magnezix (aleación MgYREZr) en Alemania en 2011, HPMg (Mg de alta pureza) en China en 2013 y Resomet (aleación MgCaZn) en Corea en 2013 [5, 21].

### 2.2.1 El por qué del magnesio

Hasta la fecha, se han desarrollado una amplia variedad de materiales para implantes óseos, incluidos biopolímeros, biocerámicos y metales biomédicos [23].

Los cerámicos poseen propiedades deseables como estabilidad termoquímica, buena resistencia al desgaste, facilidad de moldeo, excelente biocompatibilidad y bioactividad. Sin embargo, los cerámicos están limitados por su fragilidad y baja resistencia a la tracción en comparación con otros biomateriales [1, 23].

Materiales poliméricos, tanto sintéticos (ácido poliláctico (PLA), ácido poliglicólico (PGA), ácido poli-L-láctico (PLLA) y ácido poliláctico-co-glicólico (PLGA)) como naturales (geles a base de colágeno y proteínas, derivados a base de ácido hialurónico, entre otros), se han empleado para aplicaciones médicas debido a su ductilidad, biocompatibilidad y naturaleza biodegradable. Además, estos materiales presentan imágenes de diagnóstico compatibles para evaluaciones de curación [5]. A pesar de poseer muchas propiedades deseables, los biopolímeros poseen baja resistencia mecánica cuando se comparan con los biocerámicos o los implantes metálicos, lo que dificulta sus aplicaciones en la ingeniería de tejidos duros. Por lo tanto, los polímeros se han empleado en gran medida en ingeniería de tejidos blandos y dispositivos médicos de baja carga [1, 5, 23–25]. Además, aunque los subproductos de los polímeros biodegradables naturales suelen ser altamente biocompatibles [1], algunos autores [5, 23] afirman que los subproductos de polímeros sintéticos pueden introducir riesgo de inflamación de los tejidos circundantes, lo cual restringe aún más sus aplicaciones en la reparación ósea.

Los materiales metálicos juegan un papel importante como biomateriales para ayudar con la reparación o el reemplazo del tejido óseo dañado debido a su combinación de alta resistencia mecánica, buena resistencia a la corrosión y alta resistencia a la fractura. Estas propiedades los hacen más adecuados para aplicaciones de carga en comparación con materiales cerámicos o poliméricos [1, 6, 23, 26]. Es por esto que los implantes metálicos utilizados comúnmente en ortopedia (fabricados con materiales biotolerables como aceros inoxidable, aleaciones de Ti y aleaciones Cr-Co) se presentan como la opción más adecuada para ser usados en osteosíntesis<sup>4</sup> [6, 21, 23]. Sin embargo, al utilizar este tipo de metales para cumplir la función de soporte temporal aparecen algunas complicaciones.

El primer problema es la incompatibilidad de las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas convencionales y el tejido óseo natural. Las aleaciones metálicas poseen un módulo elástico mayor que el del hueso. El módulo de elasticidad para el hueso compacto se encuentra en el rango de 10 – 30 GPa [1, 9, 27]. En comparación, el módulo de elasticidad para las aleaciones Cr-Co es del orden de 230 GPa, para los aceros inoxidable es típicamente de 210 GPa, y para las aleaciones de Ti es de aproximadamente 115 GPa [10, 26, 27]. Durante la

---

<sup>4</sup> **Osteosíntesis:** tratamiento quirúrgico en el que los fragmentos de un hueso fracturado se unen y fijan de forma estable. Para ello se utiliza la implantación de diferentes dispositivos tales como placas, clavos, tornillos, alambres, agujas y pines, entre otros [31].

permanencia del implante en el cuerpo, ésta diferencia de rigidez mecánica entre el hueso y el implante conduce a un fenómeno conocido como *stress shielding* [27]. El hueso, como tejido vivo, se está remodelando y adaptando constantemente a las tensiones que se le imponen [10]. Cuando hay un implante presente y el sistema implante-hueso recibe una carga, el esfuerzo es soportado casi exclusivamente por el implante (de mayor módulo) mientras que el tejido óseo circundante experimenta una tensión reducida, de modo que la remodelación ósea inducida por tensión se ve obstaculizada [1, 9, 21, 22, 27]. Esto desencadena en la pérdida de densidad ósea y en el aislamiento mecánico del material sintético del tejido [1, 9, 21, 27, 28]. Es por esto que el efecto de *stress shielding* puede dar lugar a problemas clínicos críticos, como debilitamiento del hueso en proceso de curación y descohesión temprana del implante del resto de la estructura e inflamación crónica [9, 22, 27, 28].

Por otro lado, se debe tener en cuenta la gran diferencia en densidad, siendo entre 1,8 - 2,1 g/cm<sup>3</sup> para el hueso compacto y del orden de 4 - 8 g/cm<sup>3</sup> para los metales antes mencionados [1, 27].

Para abordar estos problemas, se han fabricado aleaciones metálicas como CoCrMo y Ti6Al4V en formas porosas con los objetivos de reducir el desajuste del módulo elástico con el hueso natural y disminuir la densidad. Sin embargo, el desarrollo de implantes metálicos porosos presenta otras limitaciones tales como fragilidad, impureza de fases y control limitado sobre el tamaño, la forma y la distribución de la porosidad [1].

La segunda complicación involucra los procesos de desgaste mecánico y corrosión que se producen si estos implantes permanecen en el cuerpo durante un período prolongado de tiempo. Esto da como resultado la liberación de iones metálicos tóxicos (cromo, níquel, cobalto, etc.) en el organismo que pueden desencadenar respuestas inmunes indeseables reduciendo así la biocompatibilidad de los implantes [1, 22, 24–26, 29].

Por último, aunque estos metales inertes pueden restaurar la función del hueso, no se obtiene una restauración completa del tejido ya que el implante permanece en su lugar de forma permanente [21]. Como resultado, se necesita una segunda cirugía después de la recuperación ósea para extraer el dispositivo utilizado para la osteosíntesis y evitar posibles efectos adversos. La cirugía repetida inevitablemente incurre en riesgos, costos, estrés psicológico y traumas adicionales para los pacientes [5, 6, 21–23, 25, 26]. En general, se cree que los implantes en los niños deben retirarse tan pronto como hayan cumplido sus funciones, para evitar interferir con su crecimiento [21, 30]. Sin embargo, Merolli *et al.* aclaran que los dispositivos deben retirarse después de un período de tiempo que no debe ser superior a un año desde la implantación, en todos los pacientes y no sólo en los niños en crecimiento [31].

Los inconvenientes anteriormente mencionados pueden ser resueltos utilizando implantes biodegradables que se disuelvan gradualmente *in vivo* de manera segura hasta ser eliminados una vez conseguida la consolidación ósea, sin necesidad de una cirugía de remoción [1, 6, 24, 29, 30].

Actualmente, los implantes biodegradables utilizados en la práctica clínica están hechos de polímeros sintéticos, como PLA, PGA, PLLA y PLGA [6, 10, 21, 32] Sin embargo, estos materiales



presentan los problemas antes mencionados siendo el principal una resistencia mecánica insatisfactoria.

En este contexto, se proponen otros metales como el Mg y sus aleaciones, aleaciones base hierro (Fe) y aleaciones base zinc (Zn) como materiales idóneos para su uso en implantes biodegradables para osteosíntesis porque conjugan la capacidad de degradación de los polímeros con las propiedades mecánicas de los metales [1, 6, 23, 33].

Las aleaciones de Mg constituyen una promesa considerable debido a sus propiedades inherentes. A diferencia de los metales inertes o biotolerables, son químicamente activos por lo que se degradarían *in situ* y no requerirían ser eliminados por un segundo procedimiento quirúrgico después de cumplida su función [5, 10, 32–34]. Por otro lado, las propiedades mecánicas del Mg y sus aleaciones, como el módulo de Young ( $E = 41\text{--}45$  GPa) [1, 10, 22, 23, 27] y la resistencia a la tracción (alrededor de los 200 MPa) [32] son muy similares a las del hueso compacto evitando el mencionado *stress shielding* [5, 21, 22, 27, 28, 33, 35]. Estos valores son más cercanos que los de los otros materiales biodegradables como las aleaciones base hierro ( $E \approx 210$  GPa) y zinc ( $E \approx 90$  GPa) [1, 22]. En comparación con los polímeros biodegradables, las aleaciones de magnesio pueden proporcionar una mayor estabilidad y soporte inicial ya que presentan mayor módulo elástico y aproximadamente el doble de resistencia a la tracción que los materiales poliméricos que se usan actualmente como implantes degradables [10, 21, 22, 32, 36].

Además, las aleaciones base Mg, con una densidad de  $1.74\text{--}1.84$  g/cm<sup>3</sup>, son más ligeras que otros metales médicos: aproximadamente 1/3 de las aleaciones de Ti y sólo 1/5 de las aleaciones de acero inoxidable o Cr-Co [1, 10, 22]. Por lo tanto, poseen alta resistencia específica y alta rigidez específica lo que les permite tener una capacidad de carga suficiente para la reparación de fracturas de huesos que soportan peso, sin aflojamiento ni desplazamiento del implante [23, 34–36].

Por último, el magnesio posee buena biocompatibilidad [6, 10, 25, 28, 33, 37]. El Mg es un elemento esencial en el cuerpo humano que participa en numerosos procesos biológicos [21, 25, 33, 35, 37, 38]: es necesario para la incorporación del calcio al hueso [29], es un cofactor de muchas enzimas [23, 28] y estabiliza estructuras de ADN y ARN [23, 28]. Es uno de los cationes ( $Mg^{2+}$ ) más abundantes en el cuerpo y se encuentra presente, principalmente, en los huesos y dientes [1, 6, 21–23, 25]. La demanda diaria de Mg del cuerpo humano es de alrededor de 350 mg /día [1, 6, 37]. Los niveles de Mg en sangre son regulados por el riñón [6, 10]. En el proceso de biodegradación, los productos de corrosión pueden ser absorbidos o metabolizados en forma de  $Mg^{2+}$  y el exceso de partículas metálicas pueden ser digeridas por macrófagos y excretarse de forma segura por la orina [5, 10, 21]. El cuerpo tolera incrementos moderados de su concentración sin efectos nocivos [6, 10, 25]. Según Yuen *et al.* [39], se considera tolerable insertar anualmente implantes degradables de Mg de hasta 73 g en el cuerpo humano.

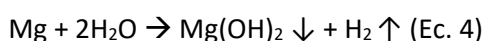
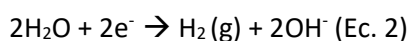
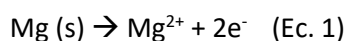
El Mg no sólo es biocompatible sino que también se ha demostrado que sus productos de degradación exhiben gran capacidad para promover la osteointegración<sup>5</sup> y la osteoinducción<sup>6</sup> del hueso, es decir, son bioactivos como lo demuestran numerosos estudios [5, 6, 21–23, 28, 29, 35, 40].

### 2.2.2 Corrosión del Mg

La corrosión metálica es un proceso electroquímico en el que el metal sufre un cambio en su estado de oxidación debido a su interacción con el medio ambiente (un electrolito). Este proceso se produce por transferencia de electrones en la interfaz del electrodo e implica la oxidación de átomos metálicos para formar especies iónicas acompañada de la liberación de electrones (reacción anódica). Los electrones generados deben ser consumidos por otras especies para mantener la neutralidad eléctrica. Por tanto, esta oxidación anódica debe ir acompañada de una reducción en la que una molécula, átomo o ion gana electrones disminuyendo así su estado de oxidación (reacción catódica). Dependiendo del medio ambiente, varias especies diferentes pueden actuar como aceptores de electrones. Sin embargo, las reacciones de reducción primarias en la corrosión son la reacción de desprendimiento de hidrógeno (HER) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) [36].

El Mg es un metal muy activo que se degrada fácilmente en soluciones acuosas [1, 23]. El potencial de reducción estándar del Mg es de -2,37 V (vs. SHE), el más bajo entre los metales ingenieriles [36, 41].

En soluciones neutras o alcalinas la corrosión del magnesio puede describirse mediante las siguientes reacciones químicas [5, 36, 41–44] :



La reacción anódica (Ecuación 1) es la disolución de magnesio y la reacción catódica predominante (Ecuación 2) es la reducción de agua con desprendimiento de hidrógeno gaseoso (HER). Según Song *et al.* y Esmaily *et al.*, puede desprejarse la contribución de la reducción de oxígeno al proceso catódico [36, 45].

Los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  liberados en la Ecuación 1 se combinan con los aniones  $\text{OH}^{-}$  en solución, producidos por la Ecuación 2, para formar hidróxido de magnesio ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) según la Ecuación 3 [41]. La Ecuación 4 es la reacción global, siendo las Ecuaciones 1 - 3 sus pasos elementales: las

---

<sup>5</sup> **Osteointegración**(o osteoconducción): mecanismo en el proceso de regeneración ósea que consta del crecimiento del hueso dañado rellenando las irregularidades de la superficie del implante y los espacios muertos alrededor del mismo. En este caso, el material provee un ambiente apropiado para la fijación de hueso sobre él [6, 152].

<sup>6</sup> **Osteoinducción**: mecanismo en el proceso de regeneración ósea que consta en la formación de hueso nuevo por estímulo directo del material sobre células mesenquimales indiferenciadas a diferenciarse en osteoblastos. Los materiales osteoinductivos pueden hacer crecer hueso en la zona donde normalmente no se encuentra [6, 152].

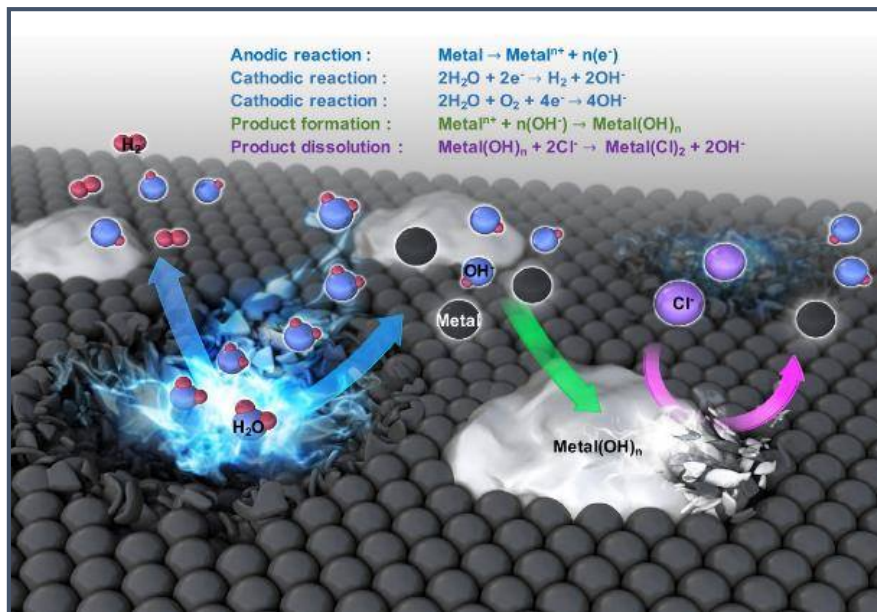
Ecs. 1 y 2 corresponden a reacciones electroquímicas, mientras que la 3 es una reacción química [41]. El  $Mg(OH)_2$  precipita en la superficie metálica formando una capa protectora contra la corrosión en el agua (ver Figura 1.2) [5, 21, 45].

Los fluidos corporales son, básicamente, soluciones acuosas con altas concentraciones de iones cloruro y especies inorgánicas (fosfatos, carbonatos), con un pH entre 7.2 y 7.4 moderado por el sistema  $CO_2/HCO_3^-$  [9, 36]. Esto hace al plasma sanguíneo humano un ambiente agresivo para varios metales y aleaciones [9]. En presencia de iones cloruros, el  $Mg(OH)_2$  reacciona con  $Cl^-$  para formar cloruro de magnesio ( $MgCl_2$ ) altamente soluble, según la reacción (5). La disolución del  $Mg(OH)_2$  deja expuesto el sustrato metálico al ataque del medio corrosivo, acelerando así el proceso de corrosión localizada [5, 23, 36].



Sin embargo, la corrosión localizada en Mg es autolimitante y tiende a extenderse lateralmente y no en profundidad [43]. A medida que el magnesio se corroe, la reacción catódica (Ecuación 3) produce  $OH^-$  que causan un aumento local del pH conduciendo a la deposición de  $Mg(OH)_2$  y una pasivación local [43, 46].

Por otro lado, los fosfatos y carbonatos presentes en el fluido corporal pueden promover la deposición de capas de productos de corrosión protectoras (o parcialmente protectoras) [21, 36].

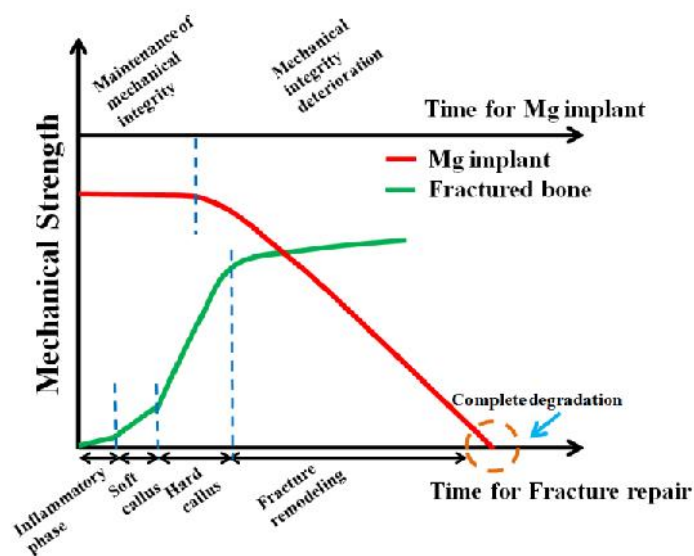


**Figura 1.2** – Esquema de corrosión metálica en contacto con fluidos corporales [21].

La alta velocidad de corrosión que presenta el Mg en el entorno fisiológico lo convierte en un material atractivo para ser usado como implante biodegradable, pero este hecho también constituye su principal limitación para ser aplicado en osteosíntesis.

Cuando se desarrollan dispositivos de Mg para osteosíntesis es esencial que, durante su utilización, los mismos mantengan propiedades mecánicas adecuadas para proporcionar una fijación sostenida hasta que los tejidos óseos dañados recuperen su funcionalidad (ver Figura

1.3) [5, 28, 31]. Es decir, los dispositivos deberían poseer una velocidad de degradación controlada que coincida con la velocidad de formación del tejido óseo [6, 21, 23, 28]. En general, el proceso de sanación del hueso consiste en tres fases: etapa inflamatoria, etapa de reparación y etapa de remodelación. En la fase inflamatoria, el sistema inmunológico del cuerpo responde contra el cuerpo extraño (el implante). En la fase de reparación ocurren los procesos de integración del implante con el hueso nuevo y de regeneración de tejidos. La etapa de remodelación es la que demanda más tiempo en el proceso de sanación. Se necesita escasa degradación entre la 3 y la 16 semana para dar tiempo a la formación del callo óseo [1, 6, 47]. Desafortunadamente, las altas tasas de corrosión del Mg en la etapa inicial de implantación producen la pérdida de resistencia mecánica antes de que se consiga la consolidación ósea [5, 26].



**Figura 1.3** - Comportamiento de degradación deseable de un implante a base de Mg en la reparación de fracturas [5]

Por otro lado, se debe prestar atención a los subproductos de corrosión. Aunque el  $Mg^{2+}$  podría actuar favorablemente, los otros subproductos, como el hidrógeno y los  $OH^-$ , no son fisiológicamente favorables en el cuerpo humano [37].

Según la Ecuación 2 se genera una molécula de hidrógeno por cada átomo de Mg corroído, por lo que la evolución de  $H_2$  gaseoso está determinada por la velocidad de corrosión. Si la generación de gas  $H_2$  es suficientemente lenta, el gas puede ser transportado lejos del lugar de su generación y ser absorbido fácilmente por el tejido circundante [36, 48]. En cambio, cuando la degradación es demasiado rápida, grandes cantidades de hidrógeno se acumulan como burbujas de gas subcutáneas alrededor del foco de fractura [6, 32, 49]. Si bien Witte et al. [32] no percibieron ningún efecto nocivo de estas burbujas de gas en sus estudios, existe la posibilidad de que su acumulación provoque necrosis del tejido circundante, inflamación aguda y dolor en los pacientes [6, 35, 37], por lo que debe tratar de controlarse su evolución. Song [50] postuló, a partir de información obtenida de estudios *in vivo*, que una tasa de liberación de

hidrógeno de 0,01 mL/cm<sup>2</sup> por día podría ser tolerada por el cuerpo humano y no representaría una amenaza seria.

De la reducción del agua también se forma OH<sup>-</sup> (Ecuación 2), lo que indica que si se implanta un componente de magnesio en el cuerpo humano, dará lugar a un aumento local en el valor del pH del fluido corporal adyacente al implante de magnesio [36, 37]. Según Li *et al.*, esta alcalinización podría influir desfavorablemente en la viabilidad de las células afectando notoriamente el proceso de curación [10, 35].

Por lo tanto, para que el Mg pueda ser usado como biomaterial existe la necesidad de controlar la velocidad de corrosión, principalmente en las etapas tempranas de implantación [1, 10, 22]. Las estrategias para aumentar su resistencia a la corrosión pueden ser diversas e incluyen: control de la microestructura (tamaño de grano, impurezas, etc.) [29, 35, 51], aleación con otros elementos [21, 22, 28, 29, 36, 37, 51], y tratamientos de modificación superficial [6, 22, 26–29, 35–37, 52].

### 2.2.3 Aleaciones AZ31 y AZ91

Los sustratos biodegradables basados en Mg se pueden dividir en cuatro grupos principales: (a) Mg puro; (b) aleaciones que contienen Al (AZ91, AZ31, LAE422, AM60, etc.); (c) aleaciones que contienen tierras raras (AE21, WE43, etc.) y (d) aleaciones libres de Al (WE43; MgCa 0,8; MgZn6; etc.) [1]. En el presente trabajo, se utilizan dos aleaciones de magnesio comerciales del grupo (b) conocidas como AZ31 y AZ91. Las letras indican sus dos aleantes principales: aluminio (A) y zinc (Z), mientras que los números indican la cantidad presente de cada uno de estos aleantes. AZ31 contiene aproximadamente 3% de Al y 1% de Zn mientras que AZ91 posee 9% de Al y 1% de Zn (todos porcentajes en peso).

Estas aleaciones presentan una microestructura mayoritariamente compuesta por fase  $\alpha$  (solución sólida a base de Mg) y pueden contener fase  $\beta$  (intermetálico Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) e inclusiones (generalmente del sistema Mn-Al) [1, 36, 45].

El aluminio es uno de los elementos de aleación más comunes en las aleaciones de magnesio [44, 51, 53]. El Al se agrega con los objetivos de incrementar la resistencia mecánica de la aleación mediante endurecimiento por solución sólida y por precipitación; mejorar la ductilidad y aumentar la colabilidad durante el procesamiento [1, 21, 36, 54]. Además, en general, mejora la resistencia a la corrosión al actuar como elemento pasivante [21, 44, 51, 55]. El aluminio dentro de la aleación puede encontrarse tanto en solución sólida en la matriz  $\alpha$ , como en forma de precipitado en la fase  $\beta$  (Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>) [1, 51]. En ambas formas puede disminuir la velocidad de corrosión de la aleación, esto dependerá fuertemente de la proporción, tamaño y distribución de cada fase [44, 51, 53].

El zinc se agrega para reducir los efectos nocivos de las impurezas que pueden estar presentes en la aleación. El hierro (Fe), el níquel (Ni) y el cobre (Cu) son extremadamente perjudiciales porque tienen límites bajos de solubilidad en sólidos y proporcionan sitios catódicos activos que conducen a la corrosión galvánica y aumentan las tasas de corrosión [36, 51, 55]. El Zn tiene la capacidad de transformar tales impurezas en compuestos intermetálicos inofensivos [1, 22, 51,

55]. Además, la adición de Zn está asociada con el refinamiento del grano y la formación de fases secundarias, lo que también mejora la resistencia mecánica de las aleaciones de Mg [1, 22]. El Zn también se encuentra presente en solución sólida en  $\alpha$  y, de existir, en  $\beta$  [45].

Generalmente, se agregan pequeños contenidos de manganeso a estas aleaciones para mejorar su resistencia a la corrosión ya que el Mn, al igual que el Zn, puede secuestrar impurezas perjudiciales en intermetálicos como el Al-Mn-Fe [1, 50, 51, 55, 56]. Además, puede provocar la disminución del tamaño del grano mejorando la resistencia de las aleaciones [1].

Cuando se usan aleantes, es necesario tener en cuenta su efecto en los sistemas biológicos. El Al es un elemento potencialmente neurotóxico en humanos y animales y se lo relaciona con la enfermedad de Alzheimer y la demencia [23, 50]. Sin embargo, esto está en discusión y distintos investigadores argumentan que la cantidad de aluminio liberada de estas aleaciones está muy por debajo de los límites de ingesta semanal permitida y puede ser eficientemente eliminada del cuerpo sin efectos perjudiciales [6, 21]. El Zn es uno de los elementos nutritivos más esenciales del cuerpo humano y está presente en los músculos y huesos [6, 22, 23, 50]. Mientras que el Mn también es esencial y tolerable en el cuerpo humano [6, 50].

Para las aleaciones de Mg, el mecanismo de corrosión es más complicado que para el Mg puro debido a su microestructura multifásica. Sin embargo, no importa cuán complicada sea la interacción entre esos componentes microestructurales en una aleación, la matriz (fase  $\alpha$ ) siempre se corroe preferentemente debido a su potencial de corrosión muy negativo [24]. Se ha demostrado que la fase  $\alpha$  de las aleaciones AZ tiene el mismo mecanismo de reacción a la corrosión que el magnesio puro, es decir que, al menos, la disolución del Mg elemental en la matriz  $\alpha$  debe seguir la Ecuación 1 [45]. Para la fase  $\alpha$  donde los elementos de aleación están en solución sólida se espera una mejora en la corrosión ya que se forma una película pasiva más estable basada en un óxido de Al en lugar del óxido/hidróxido a base de Mg formado en las aleaciones a base de Mg convencionales [57].

Los otros componentes suelen actuar como cátodos de la fase  $\alpha$  o como barreras anticorrosivas que son inertes al proceso de corrosión. El comportamiento a la corrosión de la fase  $\beta$  depende en gran medida de su fracción volumétrica y distribución. Si la fase  $\beta$  está presente en la matriz  $\alpha$  como precipitados intergranulares con una pequeña fracción de volumen, entonces la fase  $\beta$  actúa principalmente como un cátodo galvánico y acelera la corrosión de la matriz  $\alpha$  [56]. Si la fracción  $\beta$  es alta, y se distribuye en una red continua sobre la matriz, la fase  $\beta$  actúa principalmente como una barrera (debido a su comportamiento pasivo en un amplio rango de pH) y disminuye la corrosión de estas aleaciones [24, 44, 51, 55].

#### **2.2.4 Modificación superficial de aleaciones de Mg**

Con el fin de mejorar de manera eficiente la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Mg en la etapa inicial de implantación en un entorno fisiológico, y, en lo posible, mejorar su bioactividad, se recurre a distintas modificaciones superficiales. Para proporcionar una protección adecuada, el recubrimiento debe ser uniforme, adhesivo y resistente a la corrosión; además de ser biocompatible [6, 26, 33, 52, 58].

En función de si se genera o no una nueva fase en la superficie de las aleaciones de Mg, los métodos de modificación superficial se pueden clasificar en tres categorías: modificaciones químicas, modificaciones físicas o una combinación de estos dos métodos [59–61].

Las modificaciones químicas se definen como nuevas fases inorgánicas que cubren la superficie de las aleaciones de Mg, las cuales se generan *in situ* a través de reacciones químicas o electroquímicas entre el sustrato metálico y un medio externo. Estas modificaciones también se conocen como recubrimientos de conversión. Los recubrimientos de conversión protegen el sustrato de la corrosión actuando como una barrera aislante de baja solubilidad que reduce eficazmente el área de contacto entre la superficie del sustrato y el medio [5, 60]. Las modificaciones químicas generalmente incluyen grabado ácido, cromado, fosfatado, tratamiento térmico en medio alcalino, tratamiento con fluoruros, oxidación anódica (o anodizado), oxidación por microarco (MAO) y galvanizado [2, 23, 51, 58–61].

A diferencia de los métodos químicos, en las modificaciones físicas no se forman enlaces químicos. Estas modificaciones implican la deposición controlada de recubrimientos de película delgada y tienen como objetivo ofrecer una barrera física para mejorar la resistencia a la corrosión de los sustratos de magnesio. Estas modificaciones también se conocen como recubrimientos de deposición. Las modificaciones físicas se pueden realizar mediante la deposición de recubrimientos de apatita, recubrimientos de polímeros, procesamiento de superficies con rayos láser o recubrimientos por pulverización en frío, deposición química en fase vapor (CVD) y deposición física en fase vapor (PVD) [2, 58, 59, 61].

En todas las modificaciones de la superficie, la limpieza y el pre-tratamiento de la muestra son cruciales para obtener una buena capa de recubrimiento de conversión o deposición [2, 60].

En este trabajo se utilizarán modificaciones químicas: conversiones químicas y conversiones electroquímicas a través del anodizado.

Las modificaciones de conversión química implican el desarrollo de capas delgadas *in situ* por simple inmersión mediante la reacción química entre las aleaciones de Mg y el agente de tratamiento. Estas capas generalmente muestran, además de óxido de magnesio e hidróxido de magnesio, mezclas de otros óxidos e hidróxidos metálicos, que surgen de los iones disueltos en el electrolito, los cuales ofrecen una protección inicial contra la corrosión [2, 26, 62].

El tratamiento de anodizado es uno de los métodos preferidos para las aleaciones de magnesio ya que conduce a recubrimientos más protectores a la corrosión que los procesos de conversión química [51, 60, 61, 63–66]. El anodizado es un proceso electrolítico que produce una película de óxido estable de espesor variable sobre el sustrato metálico. El proceso se realiza en una celda con un electrolito, un ánodo (metal a anodizar) y un cátodo (contraelectrodo). Mediante una fuente se aplica corriente directa a la celda lo que provoca el crecimiento de una capa de óxido en la superficie del metal. Este proceso puede realizarse a corriente o voltaje constante [25, 51, 59, 61]. Los recubrimientos producidos por anodizado tienen una morfología porosa y una composición similar a la cerámica que es químicamente estable [61]. Estas propiedades le confieren a la superficie buena resistencia a la corrosión, buenas características de adhesión y

excelente resistencia al desgaste y a la abrasión en comparación al metal desnudo [2, 25, 51, 60, 61]. Varios investigadores reportaron que el rendimiento del anodizado en Mg y sus aleaciones depende de parámetros clave del proceso como: composición electrolítica de la solución, voltaje (o corriente) constante aplicada, duración y temperatura [2, 25].

#### 2.2.4.1 Antecedentes en la investigación

En los últimos años el comportamiento a la corrosión de las aleaciones AZ, particularmente AZ31 y AZ91, ha sido ampliamente estudiado por diversos autores, tanto *in vitro* (SBF, NaCl, Hanks', Ringer, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [37, 46, 53, 55, 56, 67–70] como *in vivo* [6, 23, 71], para el desarrollo de implantes ortopédicos biodegradables. Para estas aleaciones estudiadas *in vitro* se obtuvieron tasas de corrosión más bajas que las del Mg puro comercial [37, 56, 68].

En la literatura, se han logrado mejoras en la resistencia a la corrosión y bioactividad (aceleración en la deposición de HAC) de estas aleaciones comerciales de Mg usando varias modificaciones químicas en la superficie. Xin *et al.* (2009) depositaron un recubrimiento de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) sobre AZ91 usando deposición por pulverización catódica de magnetrón y lograron una superficie resistente a la corrosión y con bioactividad deseable (en SBF a temperatura ambiente) [52]. Zeng *et al.* (2007) estudiaron el comportamiento de AZ31 en NaCl al 0,9% a 37°C luego de realizar un recubrimiento con fluoruros y encontraron que la película delgada de MgF<sub>2</sub> sobre la aleación AZ31 mejora ligeramente la resistencia a la corrosión en esa solución [70]. Urraca (2015) modificó la aleación AZ31 mediante conversión química con ácido fluorhídrico al 48% a temperatura ambiente, obteniendo un recubrimiento cerámico uniforme de fluoruro de Mg que se estudió en DMEN e *in vivo* [6]. Aparicio *et al.* (2019) estudiaron recubrimientos sol - gel sobre AZ31 en solución de NaCl a temperatura ambiente [72]. Tan *et al.* (2014) estudiaron la aleación AZ31 con un recubrimiento realizado por inmersión a temperatura en silicatos (120 h a 60°C) en solución de Hanks' a 37°C y notaron que tuvo una tasa de degradación menor y mejores propiedades biológicas que la aleación no modificada [73]. Córdoba *et al.* (2019) estudiaron una bicapa de silano-TiO<sub>2</sub>/colágeno (recubrimiento sol-gel) sobre AZ31 en SBF a 37°C [74]. Nazeer *et al.* (2019) estudiaron un recubrimiento de nanocompuesto de poli(metacrilato de butilo)/óxido de grafeno/TiO<sub>2</sub> sobre la aleación AZ31 en solución de cloruros (NaCl 3,5%) [54].

La anodización de aleaciones de magnesio ha sido objeto de una extensa investigación. Anteriormente se han empleado electrolitos que consisten principalmente en una solución que contiene ácido crómico y fluoruros. Desde hace varios años se buscan nuevos electrolitos libres de cromo y flúor para anodizar aleaciones de magnesio con el objetivo de disminuir el impacto ambiental y los riesgos para la salud [75]. Francis *et al.* (2015) modificaron la aleación AZ91 por tratamiento de anodizado en solución alcalina de silicatos y C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NaO<sub>3</sub> a distintos voltajes y estudiaron su comportamiento en SBF a 37°C [76]. Fukuda *et al.* (2004) modificaron la aleación AZ91 por anodizado en solución de KOH 3 mol/L con y sin adición de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0.5–5 mol/L y evaluaron los recubrimientos en 0,1 mol/L KCl a 30°C, encontrando que los films formados con Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a 4 V fueron más uniformes y gruesos que los formados sin el aditivo [75]. Song *et al.*



estudiaron en SBF a 37°C el comportamiento a la corrosión de AZ91 anodizado en una solución conteniendo silicatos e hidróxido de potasio [37, 50]. Chai *et al.* (2008) estudiaron el anodizado como técnica para formar películas protectoras sobre aleaciones de Mg probando distintos aditivos en soluciones alcalinas. Ellos llegaron a la conclusión de que la adición de silicato de sodio fue el aditivo más favorable con el cual se obtuvo una película con la resistencia a la corrosión más fuerte al ensayar en solución de NaCl y Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> a 25°C [66]. Además, según Hing *et al.* la presencia de Si contribuye a una mayor bioactividad *in vitro* y podría ser beneficioso administrar niveles controlados de Si en el sitio de una herida para facilitar la reparación ósea [77].

Zhang *et al.* (2007) estudiaron en solución de *Hanks'* a 37,5°C la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91 con y sin recubrimiento MAO y encontraron que luego de 21 días la pérdida de peso promedio de la aleación de Mg AZ91 tratada fue 15 veces menor que la de la aleación sin tratar [78]. Zeng *et al.* (2007) investigaron el comportamiento electroquímico de la aleación AZ91 con oxidación por microarco en *Hanks'* a 37°C y hallaron que el recubrimiento MAO reduce la velocidad de corrosión en dicha solución [70]. Ling-ling *et al.* estudiaron el comportamiento a la corrosión en solución NaCl 3,5% de la aleación AZ91 anodizada en una solución alcalina con silicatos, obteniendo un film resistente a la corrosión [65]. Salami *et al.* (2014) estudiaron el comportamiento a la corrosión en SBF a 37°C de la aleación AZ31 con un revestimiento anodizado realizado por el proceso MAO a corriente constante en solución alcalina con diferentes concentraciones de silicatos [25]. Veys-Renaux *et al.* (2014) estudiaron en “agua ASTM” recubrimientos anodizados sobre la aleación AZ91 realizados en solución KOH 3 mol/L con adición de fluoruros (KF 0,5 mol/L) o silicatos (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0,5 mol/L) y hallaron que la película formada en el medio con silicatos proporciona la mejor resistencia a la corrosión [64]. Joni *et al.* (2016) utilizaron como electrolito KOH (en diferentes concentraciones) con aditivos de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> para realizar el proceso de anodizado por MAO sobre la aleación AZ31 y ensayaron en solución de NaOH 0,01 mol/L a 25°C obteniendo como resultado que el proceso MAO mejoró significativamente el comportamiento electroquímico de la aleación y que el aditivo de tipo silicato (especialmente el silicato de sodio) es un gran inhibidor de la corrosión de las aleaciones de Mg [79]. Barchiche *et al.* (2007) estudiaron en “agua ASTM” recubrimientos formados sobre la aleación AZ91 por el proceso de anodización por plasma en solución de KOH [80].

De los trabajos nombrados, sólo pocos trabajos ensayan a temperatura corporal [25, 50, 70, 73, 74, 76, 78].

Debido a la amplia variación de las técnicas y los parámetros asociados (temperatura, composición y concentración de electrolitos) utilizados para el estudio de la corrosión, es difícil comparar y evaluar el rendimiento de los recubrimientos. Todavía existe la necesidad de continuar investigando, sobre todo realizando ensayos a temperatura corporal y teniendo en cuenta el proceso de esterilizado en los mismos, para lograr el uso de aleaciones base Mg como biomateriales en la industria ortopédica.

Con el objetivo de solucionar los problemas antes mencionados, en este trabajo se busca aumentar la resistencia a la corrosión en las primeras etapas de dos aleaciones de Mg (AZ31 y

AZ91) a partir de diferentes modificaciones superficiales, teniendo en cuenta el proceso de esterilizado. Se utilizarán modificaciones químicas por simple inmersión y conversiones electroquímicas a través del anodizado, en medios alcalinos (KOH y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-KOH}$ ). Tanto los elementos de metales alcalinos (por ejemplo: K, Na y Ca) como una pequeña cantidad de Si pueden ser tolerados en el cuerpo humano [37, 50].

Además, debido a la funcionalización propuesta, se espera lograr superficies bioactivas que ayuden a acelerar la osteointegración y osteoinducción en su posible aplicación como implantes.

## 2.3 Técnicas experimentales utilizadas

El estudio de materiales exige la utilización de un conjunto de técnicas experimentales de caracterización complementarias entre sí que permitan brindar información global sobre el sistema en estudio.

A continuación se resumen cada una de las técnicas de caracterización utilizadas durante la realización de este trabajo.

### 2.3.1 Microscopía óptica

El microscopio óptico se puede definir como un instrumento que permite observar en un tamaño aumentado elementos que son imperceptibles a simple vista. Es el tipo más básico de microscopio y su funcionamiento está basado en el uso de luz visible y un conjunto de lentes para aumentar la imagen de una muestra.

El principio de funcionamiento de este microscopio se basa en la propiedad de algunos materiales para cambiar la dirección de los rayos de luz. La muestra se coloca en una platina cuya posición se puede regular. La fuente (o foco) emite rayos de luz que atraviesan el condensador el cual focaliza el haz hacia la muestra. Una vez que la luz ha atravesado la muestra, las lentes son las encargadas de desviar esta luz de forma correcta para generar la imagen aumentada. Algunas de estas lentes están montadas en el objetivo del microscopio y otras en el ocular (Figura 1.4A). En primer lugar, las lentes del objetivo generan una imagen real aumentada de la muestra. Esta imagen real es a continuación ampliada mediante las lentes del ocular dando lugar a una imagen virtual de tamaño superior a la muestra original [81] (Figura 1.4B).

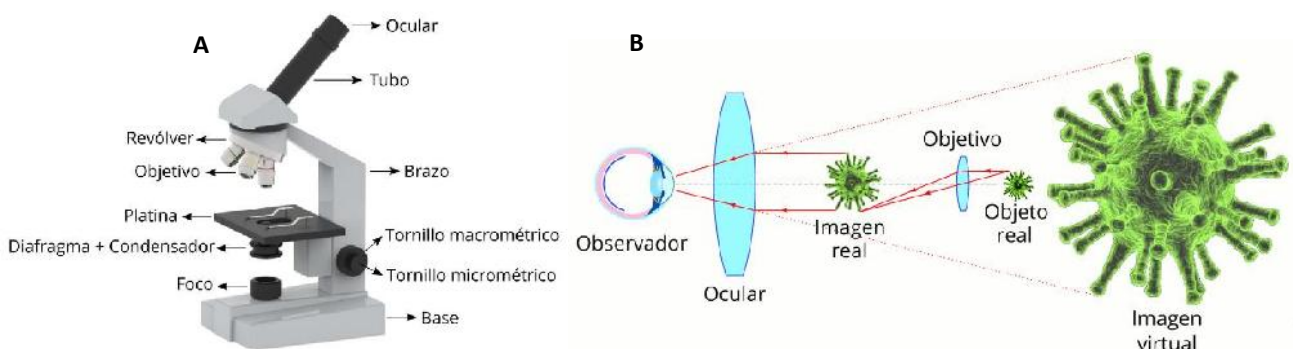


Figura 1.4 - Microscopio óptico: A) partes, B) principio de funcionamiento [81]

### 2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

En el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) se utiliza, en lugar de un haz de luz, un haz de electrones de alta energía como fuente de radiación [82].

La técnica consiste en acelerar un haz de electrones mediante una gran diferencia de potencial (5 - 30 kV) en una columna de alto vacío. Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra analizada. Un sistema de bobinas desvía este haz de tal manera que una pequeña zona de la superficie de la muestra es explorada línea por línea. Como resultado de la interacción entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra se desprenden de la superficie electrones secundarios. Estos electrones son recogidos por un detector permitiendo reconstruir la imagen de la muestra en un monitor. El contraste que se obtiene en la micrografía proviene de las variaciones en la topografía de la muestra: más electrones secundarios pueden ser colectados de una saliente o escalón de la muestra que de una depresión o cavidad por lo que las salientes aparecen más brillantes que las depresiones, hecho que hace que la interpretación de las micrografías sea inmediata [82, 83].

Para utilizar esta técnica es necesario asegurar que las muestras estén limpias y secas; sean resistentes al alto vacío y buenas conductoras eléctricas. Por lo cual, para observar un material no conductor las muestras se recubren con una delgada capa metálica, generalmente de oro [82].

Es una técnica muy útil en la caracterización superficial de materiales porque permite observar todo tipo de superficies con una gran profundidad de campo brindando imágenes en escala de grises de alta resolución.

### 2.3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona, en pocos segundos, información química y estructural de casi cualquier compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Se trata de una técnica de análisis no destructiva (no produce ninguna alteración de la superficie analizada) que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial [84].

La técnica de espectroscopía Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromático de frecuencia  $\nu_0$  sobre un material y examinar la luz dispersada al interactuar con la materia. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente (dispersión Rayleigh) y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Sin embargo, una fracción muy pequeña de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia (dispersión Raman). Estos cambios de frecuencia (o energía) son característicos de la naturaleza química y el estado físico del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente, y son los que proporcionan información sobre la composición molecular de la muestra [84, 85].

Los iones y átomos enlazados químicamente, para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. A cada uno de estos

movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponde un valor determinado de energía molecular. La dispersión Raman se debe a que algunos fotones al chocar intercambian parte de su energía con el material. En los puntos donde el fotón pierde energía, la dispersión se denomina dispersión Raman Stokes; en aquellos donde obtiene energía, la dispersión se denomina dispersión Raman anti-Stokes. Rara vez se usa la luz anti-Stokes Raman ya que es menos intensa que la de Stokes, aunque representa una información vibracional (o rotacional) equivalente del material [84, 85].

Los resultados de la medición de estos fenómenos se representan gráficamente como espectros Raman. En el eje x del espectro se representa la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser ( $\nu - \nu_0$ ) en número de ondas por cm ( $\text{cm}^{-1}$ ), ya que es el cambio en la frecuencia del fotón lo que interesa. En el eje y se representa la intensidad de la luz dispersada para cada energía/frecuencia [85].

Un espectro Raman, por lo tanto, está formado por una serie de desplazamientos Raman característicos, cada uno de ellos asociado con un modo vibracional (o rotacional). Así, el espectro es único para cada material y permite identificarlo. Es importante señalar que, a pesar de que sería interesante entender por completo los modos vibracionales, rara vez ocurre [85].

La espectroscopía Raman es una de las técnicas superficiales que más se utiliza para estudiar la presencia y composición de diferentes depósitos o productos del proceso de corrosión sobre un sustrato. Por ejemplo, es muy valiosa en la caracterización *in vitro* de biomateriales para determinar la formación de capas de hidroxiapatita carbonatada (HAC) biológicamente activa en las superficies de las muestras luego de ser sumergidas en SBF [13].

### 2.3.4 Rugosidad superficial

Las superficies reales, por más perfectas que sean, presentan particularidades producto del método empleado para su obtención. Dichas particularidades espaciadas de manera regular o irregular tienden a formar un patrón o textura en toda su extensión. En dicha textura superficial, conocida también como topografía, se pueden distinguir dos componentes distintos que se encuentran superpuestos: rugosidad y ondulación. La rugosidad, o textura primaria, está formada por los surcos que dejan los agentes que atacan la superficie en el proceso de mecanizado (herramientas, partículas abrasivas, acción química, etc.). Mientras que la ondulación, o textura secundaria, hace referencia al conjunto de irregularidades repetidas en ondas de paso mayores que provienen de diferencias en los movimientos de la máquina-herramienta, deformaciones por tratamiento térmico, tensiones residuales de forja o fundición, etc. [86]. En la Figura 1.5 se puede ver claramente la diferencia entre estos dos conceptos.

- 1- Extensión de rugosidad.
- 2- Extensión de ondulación.
- 3- Orientación de los surcos.
- 4- Amplitud de ondulación.
- 5- Amplitud de rugosidad (Altura pico-valle).

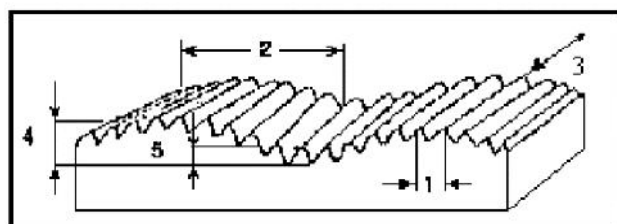
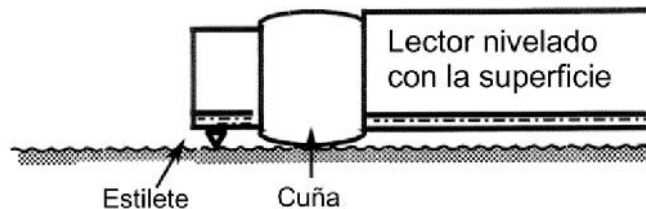


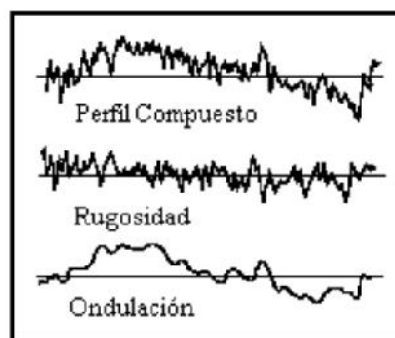
Figura 1.5 - Perfil superficial: rugosidad y ondulación [86].

La topografía de una superficie se puede determinar utilizando un rugosímetro o perfilómetro de contacto. El principio de funcionamiento de este instrumento consiste en medir el desplazamiento vertical que se produce en el estilete (palpador con una punta cónica) mientras se realiza un barrido lineal a velocidad constante sobre la superficie de la muestra (Figura 1.6). Mediante un transductor estos desplazamientos se convierten en señales eléctricas que son amplificadas y transmitidas a un monitor.



**Figura 1.6** - Principio de funcionamiento [87].

En la medición que realiza el equipo, el perfil de rugosidad está superpuesto al perfil de ondulación (perfil compuesto), por lo tanto, se necesita un sistema que permita excluir a este último para obtener el perfil de rugosidad propiamente dicho (Figura 1.7) [86].



**Figura 1.7** - Resultados obtenidos de la medición [86]

Además de los perfiles, el rugosímetro provee información cuantitativa de las características superficiales del material a través de definiciones abstractas (basadas en una línea de referencia que existe solamente en teoría). Una de las líneas de referencia utilizadas es la Línea Media (M), que se define como la línea localizada en la parte media del perfil de rugosidad, de modo que la suma de las áreas por encima y por debajo de ella sean exactamente iguales [86].

Estos parámetros de rugosidad, basados en la línea media "M", suelen separarse en tres tipos básicos: los que miden la profundidad de la rugosidad (de amplitud), los que miden las características horizontales de las desviaciones de la superficie (de espaciado) y los híbridos. Los más utilizados en la medición de rugosidad son los parámetros de amplitud Ra (rugosidad media aritmética) y Rz (rugosidad media) [86, 87].

Casi todos los parámetros se definen evaluando una longitud de corte o de muestreo (*cut off*) seleccionada por el usuario en base al proceso de acabado empleado y a la rugosidad esperada, normalizada según ISO 4288. El *cut off* es el filtro utilizado por el software para separar el perfil

de rugosidad (extensión < *cut off*) del de ondulación (extensión > *cut off*), ver Figura 1.5 [86, 87]. La longitud de evaluación puede contener una o más longitudes de muestreo. Según la norma ISO 4288, para evaluar la rugosidad de una superficie la longitud de evaluación debe ser cinco veces la longitud de muestreo y la longitud total de recorrido del palpador debe ser seis veces la longitud de muestreo para no tener en cuenta dentro de la longitud de evaluación los extremos del recorrido, donde se produce la aceleración y desaceleración del palpador [86, 87].

Ra es el parámetro de rugosidad universalmente reconocido y el más utilizado. Está definido como la media aritmética de la suma de los valores absolutos de las ordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en relación a la Línea Media dentro de la longitud de medición Lm (Ecuación 6), como se muestra en la Figura 1.8 [86, 87].

$$Ra = \frac{1}{Lm} \int_0^{Lm} |y| dx \quad (\text{Ec. 6})$$

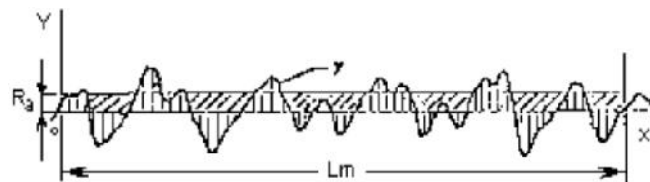


Figura 1.8 - Definición del parámetro Ra [86].

El parámetro Ra es muy utilizado cuando es necesario un control rápido de la rugosidad dada su facilidad de obtención. Sin embargo, este parámetro presenta algunas desventajas. Como el valor de Ra representa la media de la rugosidad, un pico o valle no típico en una superficie, alteraría el valor de la medida, no representando fielmente el valor medio de la rugosidad. Además, el valor de Ra no define la forma de la irregularidad de un perfil, por lo que se pueden obtener valores de Ra prácticamente iguales para superficies con procesos de acabado diferentes [86]. Es por ello que se suelen utilizar junto a otros parámetros complementarios.

La rugosidad parcial Z es igual a la suma de las ordenadas (en valor absoluto) de los puntos más alejados de la línea media dentro de cada longitud de corte (Figura 1.9). Es decir, Z corresponde a la distancia entre los puntos máximo y mínimo del perfil dentro del recorrido correspondiente a cada longitud de corte (Le). Entonces, para cada longitud de corte hay una rugosidad parcial Zi.

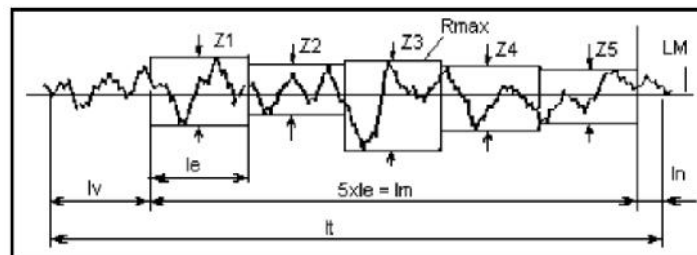


Figura 1.9 - Definición de los parámetros Zi y Rz [86].

La rugosidad media  $R_z$ , según norma DIN 4768, es la media aritmética de los valores de rugosidad parcial  $Z_i$  correspondientes a cada longitud de muestreo que compone la longitud de medición (Ecuación 7) [86].

$$R_z = \frac{1}{5} (Z_1 + Z_2 + Z_3 + Z_4 + Z_5) \quad (\text{Ec. 7})$$

Además, se define la rugosidad máxima  $R_{\text{máx}}$  como la mayor de las rugosidades parciales  $Z_i$  en la longitud de medición  $L_m$ . En el caso de la Figura 1.9,  $R_{\text{máx}}$  corresponde a  $Z_3$ .

En lo que respecta a este trabajo, es muy importante tener conocimiento sobre la rugosidad de la superficie en estudio ya que varias investigaciones han demostrado que ésta influye en el comportamiento celular, en la adhesión de bacterias y en la velocidad y la calidad de formación de nuevos tejidos en contacto estrecho con el implante [9, 88, 89].

Generalmente, se prefieren superficies rugosas (mayor  $R_a$ ) frente a superficies lisas debido a que poseen mayor área superficial lo cual mejora el anclaje entre la superficie del implante y el hueso así como la adhesión de moléculas específicas y células. Sin embargo, una mayor rugosidad también puede producir aumento de peri-implantitis (procesos inflamatorios indeseados) y mayor liberación de iones al entorno biológico [90, 91].

La altura del perfil de rugosidad juega un papel muy importante. Perfiles en el orden de los micrones son muy buscados. Es por esto que se han desarrollado varias técnicas de modificación de superficie para obtener esta escala micro, entre ellas la técnica de anodizado [9]. Se ha demostrado que, en este rango de rugosidad, se maximiza el anclaje y se mejora la proliferación y diferenciación de células osteoblásticas [89].

Por otra parte, los perfiles del orden de los nanómetros también son importantes ya que, al aumentar la energía superficial, mejoran la adsorción de determinadas proteínas y la adhesión de células, incrementando la velocidad en los procesos de osteointegración [90, 91].

Aún no hay un consenso general sobre cuál es la mejor rugosidad y se suele buscar superficies con una combinación de zonas con rugosidad micrométrica y nanométrica que conduzcan a la diferenciación osteoblástica y, por ende, a largo plazo a la osteointegración del material propuesto al ser implantado en el cuerpo humano [9].

### 2.3.5 Técnicas electroquímicas

El potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés: *open circuit potential*) es el potencial mixto, también conocido como potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ), que toma el metal en un electrolito en ausencia de polarización. El valor de la corriente anódica o catódica en OCP se denomina corriente de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ). Si se pudiera medir  $I_{\text{corr}}$ , se usaría para calcular la tasa de corrosión del metal. Desafortunadamente,  $I_{\text{corr}}$  no puede medirse directamente ya que las corrientes asociadas a las reacciones anódicas y catódicas que coexisten en la superficie del metal al OCP son exactamente iguales en magnitud pero de sentido inverso, por lo que no hay una corriente neta. Sin embargo,  $I_{\text{corr}}$  puede estimarse mediante técnicas electroquímicas [92, 93].

Para estudiar el comportamiento a la corrosión de un implante *in vitro* se utilizan técnicas de caracterización electroquímicas que permiten evaluar de forma acelerada la respuesta del material en un entorno fisiológico. Para modelar el sistema, se coloca una muestra metálica con un área superficial determinada (electrodo de trabajo) en una celda con otros dos electrodos (electrodo de referencia y contraelectrodo) que contiene un electrolito que simula la temperatura (37°C), el pH y los iones inorgánicos presentes en el plasma sanguíneo. Las mediciones se realizan en general en una “unidad de medición electroquímica” que puede constar de una parte que mide ensayos de corriente continua y otra de corriente alterna. En cualquier caso, por medio de este equipo se puede cambiar el potencial de la muestra metálica en solución de manera controlada y registrar la corriente que fluye a medida que se polariza la muestra. La respuesta obtenida sirve para desarrollar un modelo del comportamiento de la muestra a la corrosión [92].

En este trabajo, para analizar cómo se comportan las aleaciones modificadas a 37°C a distintos tiempos de inmersión en SBF, se emplearon tres técnicas electroquímicas: ensayos de resistencia a la polarización, ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica y curvas de polarización potenciodinámica.

### 2.3.5.1 Resistencia a la polarización

El ensayo de resistencia a la polarización es un ensayo no destructivo en el cual se registra la corriente a medida que varía el voltaje en un pequeño intervalo de potencial alrededor del OCP (generalmente  $\pm 15$  mV). En estos pequeños sobrepotenciales existe una relación lineal entre el potencial y la corriente. El ajuste numérico de la pendiente proporciona un valor conocido como resistencia de polarización ( $R_p$ ), como muestra la Figura 1.10 [92, 93].

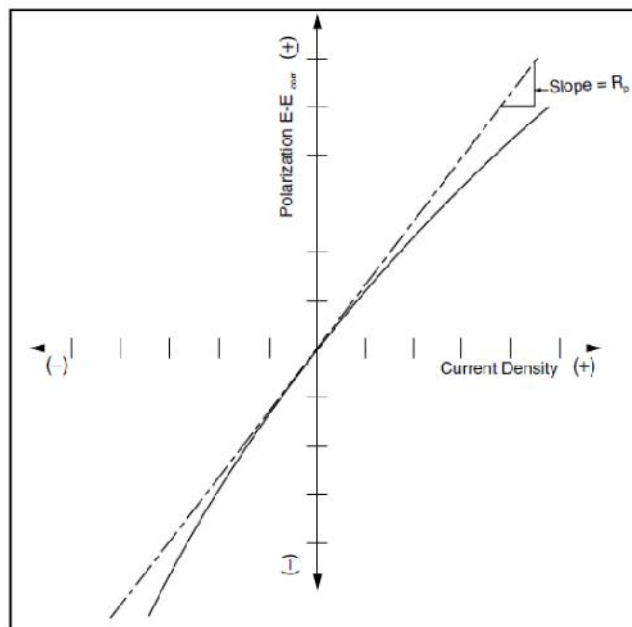


Figura 1.10 - Gráfico esquemático de un ensayo de resistencia a la polarización [94].



El valor de  $R_p$  se puede combinar con los coeficientes  $\beta$  para obtener una estimación de la densidad de corriente de corrosión ( $j_{corr} = I_{corr}/\text{área}$ ) por medio de la ecuación de Stern-Geary (Ecuación 8), donde  $\beta_i$  representa la pendiente de Tafel anódica o catódica, como se explicará en el Punto 2.3.5.3.

$$j_{corr} = \frac{(\beta_a \beta_c)}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{R_p} \quad (Ec. 8)$$

Sin embargo, los resultados obtenidos del ensayo de resistencia a la polarización no proporcionan ninguna información sobre los valores de los coeficientes  $\beta$ . Por lo tanto, para usar la Ecuación 8, deben proporcionarse valores de  $\beta_a$  y  $\beta_c$ . Estos se pueden obtener experimentalmente a través de la extrapolación de Tafel, estimar a partir de la experiencia con el sistema que se está probando [92] o suponer iguales a 0,12 V ( $B=26$  mV), obteniéndose la velocidad de corrosión con un error máximo de un factor 2 [93].

Sólo en los casos en que la corrosión es generalizada se puede calcular la velocidad de corrosión instantánea en mm por año mediante la Ecuación 9 [93].

$$V_{corr} [\text{mm/año}] = \frac{0.00327 j_{corr} W_{equiv}}{\rho} \quad (Ec. 9)$$

donde  $W_{equiv}$  es el peso atómico dividido el número de equivalentes intercambiados,  $j_{corr}$  es la densidad de corriente en  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  y  $\rho$  es la densidad en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [93]. Si ocurre corrosión localizada este cálculo no es válido ya que se estaría subestimando la velocidad de corrosión.

### 2.3.5.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica no destructiva en la cual, generalmente, se aplica una excitación de potencial sinusoidal (Ecuación 10) al electrodo de trabajo y se registra una señal de corriente alterna como respuesta (Ecuación 11) [95]. Como la excitación es pequeña (unos pocos mV alrededor del OCP) la respuesta de corriente obtenida es lineal: una senoide a la misma frecuencia pero desplazada en fase [95]. Esta excitación multifrecuencia permite la medición de varios fenómenos superficiales que tienen lugar a diferentes velocidades [96].

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (Ec. 10)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \quad (Ec. 11)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (Ec. 12)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $E_0$  e  $I_0$  son las amplitudes de las señales de potencial y corriente,  $\omega$  es la frecuencia radial [ $\text{rad/s}$ ],  $f$  es la frecuencia en Hertz [ $\text{s}^{-1}$ ] y  $\theta$  es el ángulo de fase entre  $E(t)$  y  $I(t)$ .

El equipo procesa las mediciones de potencial  $E(t)$  y corriente  $I(t)$  en el tiempo dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada (espectro de impedancias). La impedancia es el término utilizado en circuitos de corriente alterna que equivale a la resistencia eléctrica en corriente continua, es decir, es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica pero, en este caso, depende de la frecuencia de la señal aplicada. Así, una expresión equivalente a la Ley de Ohm permite calcular la impedancia del sistema a cada frecuencia (Ecuación 13).

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \theta)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \theta)} \quad (\text{Ec. 13})$$

Por lo tanto, la impedancia queda expresada en términos de una magnitud  $Z_0$  y un ángulo de fase  $\theta$  [95]. El desarrollo matemático de la teoría que fundamenta la técnica de EIS (no se incluye en este trabajo pero puede encontrarse en bibliografía específica [95, 97]) permite expresar la impedancia de un sistema en términos de una componente real y una componente imaginaria (Ecuación 14).

$$Z(\omega) = Z_0 \exp(j\theta) = Z_0 (\cos\theta + j\sin\theta) \quad (\text{Ec. 14})$$

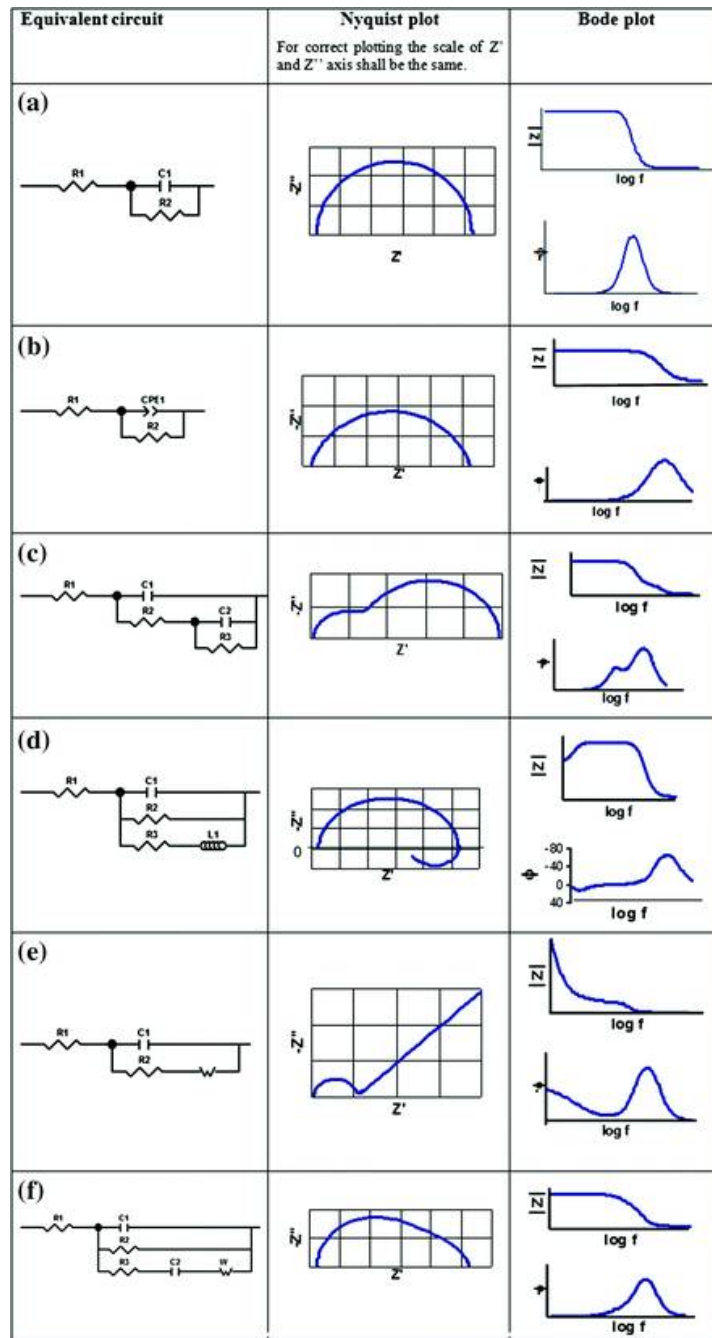
Existen dos formas de representar los resultados obtenidos por EIS: diagrama de Nyquist y diagramas de Bode. En el diagrama de Nyquist se representa el negativo de la componente imaginaria de la impedancia total ( $-Z''$ ) en función de la componente real de la impedancia total ( $Z'$ ). Cada punto del diagrama de Nyquist es la impedancia a una frecuencia (frecuencia creciente en el sentido contrario a las agujas del reloj) y puede representarse como un vector de longitud  $|Z|$  y un ángulo de fase entre este vector y el eje x (Ecuaciones 15 y 16). En los diagramas de Bode se representan el módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\theta$  en función del logaritmo de la frecuencia ( $|Z|$  vs  $\log f$  y  $\theta$  vs  $\log f$ ) [95, 98]. En la Figura 1.11 se presentan ejemplos de dichos diagramas.

$$|Z| = Z_0 = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \quad (\text{Ec. 15})$$

$$\tan \theta = -Z''/Z' \quad (\text{Ec. 16})$$

La EIS brinda información acerca de las características de las películas (óxidos o recubrimientos) formadas sobre la superficie del material en estudio y permite evaluar su respuesta a la corrosión en un determinado medio a través del tiempo.

Los espectros de impedancia obtenidos suelen ser interpretados mediante circuitos eléctricos equivalentes compuestos por elementos tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc. (Figura 1.11). El ajuste de dichos circuitos a los datos experimentales permite obtener valores de los parámetros que caracterizan las películas, los cuales pueden ser utilizados para obtener información tanto de velocidades como de mecanismos de corrosión del sistema [95, 98].



**Figura 1.11** – Circuitos eléctricos equivalentes utilizados para los distintos diagramas

Pueden existir varios circuitos eléctricos que ajusten con la misma exactitud a los datos experimentales del sistema bajo estudio. De todas las combinaciones de elementos posibles, se selecciona la más simple que permita explicar el paso de corriente existente desde el electrolito hacia el metal base manteniendo un correlato entre los componentes del circuito y los parámetros físicos del sistema en estudio [95]. Por ejemplo, la mayoría de los modelos poseen una resistencia en serie que se relaciona a la resistencia del electrolito de la celda medida a altas frecuencias.

La impedancia de los componentes eléctricos básicos de un circuito estándar se lista en la Tabla 1.1 [95].

Componente	Impedancia
Resistor	$Z = R$
Inductor	$Z = j\omega L$
Capacitor	$Z = 1/j\omega C$

**Tabla 1.1** - Impedancia de elementos eléctricos comunes [95]

La impedancia de una resistencia es real e independiente de la frecuencia. Los inductores tienen solo un componente de impedancia imaginaria dependiente de la frecuencia: la impedancia de un inductor aumenta a medida que aumenta la frecuencia. Como resultado, la corriente a través de un inductor tiene un desfase de  $-90^\circ$  con respecto al voltaje. Los capacitores también poseen solo un componente de impedancia imaginario pero la impedancia de un capacitor disminuye a medida que aumenta la frecuencia y la corriente a través de un capacitor tiene un desfase de  $90^\circ$  con respecto al voltaje [95].

Generalmente, la respuesta obtenida en EIS no es puramente capacitiva (los ángulos de fase son distintos de  $90^\circ$ ). En estos casos, se utilizan elementos de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) que representan capacitores no ideales [99]. La impedancia para el elemento CPE, llamada  $Z_{CPE}$ , puede escribirse como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (\text{Ec. 17})$$

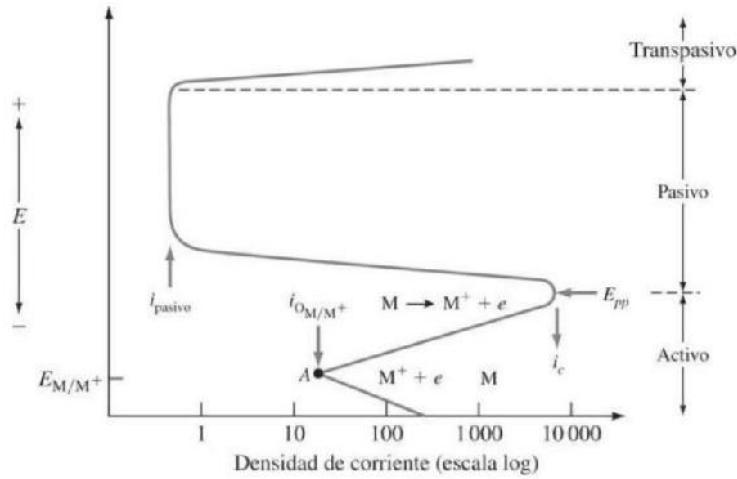
donde  $Q$  (pseudocapacitancia) y  $\alpha$  son los parámetros del CPE, independientes de la frecuencia. Cuando  $\alpha=1$ ,  $Q$  tiene unidades de capacitancia ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s} = \text{Fcm}^{-2}$ ) y representa la capacitancia  $C$  de un capacitor ideal. Cuando  $\alpha < 1$ , el parámetro  $Q$  (con unidades  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^\alpha$ ) no puede representar la capacitancia pero puede relacionarse con la capacidad efectiva ( $C_{eff}$ ) del recubrimiento analizado a través de distintos modelos matemáticos como el de Brug o el de Hsu y Mansfeld [100–102]. El comportamiento no ideal del sistema se relaciona con una distribución de capacitancias en la película y suele atribuirse a heterogeneidades de la superficie (rugosidad superficial, porosidad del electrodo, variaciones en la composición del óxido) así como a la distribución no uniforme de corriente y/o potencial a lo largo de la superficie del electrodo [99, 100, 103].

El ensayo de EIS se trata de un ensayo no destructivo cuando se lleva a cabo en el entorno del OCP. Para realizar este ensayo es fundamental que el OCP se encuentre estabilizado en el tiempo.

### 2.3.5.3 Curvas de polarización

Es un ensayo destructivo para la muestra en el cual se realiza un barrido lineal de potencial desde un valor inicial hasta un valor prefijado, donde generalmente el barrido se invierte. Para obtener las curvas de polarización se aplica sobre el electrodo de trabajo un sobrepotencial positivo (polarización anódica, se remueven electrones) o negativo (polarización catódica, se suministran electrones) respecto del OCP y se registran las corrientes medidas para el sistema. A partir de los datos obtenidos, se grafica el potencial “E” (V) en función del logaritmo de la densidad de corriente “j” ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) [93].

Las curvas de polarización proporcionan información sobre los procesos de activación, pasivación y picado así como de los procesos de reducción que pueden estar ocurriendo sobre un material (Figura 1.12). Estas curvas se utilizan en general para evaluar la velocidad de corrosión a través de la extrapolación de Tafel.



**Figura 1.12** – Gráfico esquemático de las curvas de polarización de un metal M

Las ecuaciones de Tafel para las reacciones anódicas y catódicas se obtienen a partir de la ecuación de Butler-Volmer (Ecuación 18).

$$I = I_a - I_c = I_{corr} \left[ e^{\frac{2.303(E-OCP)}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.303(E-OCP)}{\beta_c}} \right] \quad (\text{Ec. 18})$$

En el OCP, los términos exponenciales son iguales a uno y la corriente medida es cero. Al polarizar la muestra, las reacciones anódica y catódica ya no están equilibradas y fluye una corriente neta. Cerca del OCP ambos términos exponenciales contribuyen a la corriente total. Pero si se polariza lejos del OCP, un término exponencial predomina y el otro puede ser ignorado. Cuando esto ocurre, el gráfico de potencial en función del logaritmo de densidad de corriente se vuelve una línea recta, como se muestra en la Figura 1.13. Si aplicamos un gran sobrepotencial positivo ( $E \gg OCP$ ) la corriente de la reacción catódica se vuelve insignificante y la corriente medida es corresponde sólo a la reacción anódica, obteniéndose la Ecuación 19. Por el contrario, al aplicar un gran sobrepotencial negativo ( $E \ll OCP$ ), la corriente catódica domina la corriente de la celda (Ecuación 20) [92, 93].

$$\text{si } E \gg OCP: I = I_a = I_{corr} e^{\frac{2.303(E-OCP)}{\beta_a}} \quad (\text{Ec. 19})$$

$$\text{si } E \ll OCP: I = I_c = -I_{corr} e^{\frac{-2.303(E-OCP)}{\beta_c}} \quad (\text{Ec. 20})$$

donde  $I$  es la corriente medida de la celda [A],  $E$  es el potencial del electrodo [V],  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las constantes Tafel anódica y catódica, respectivamente, en [V/dec].

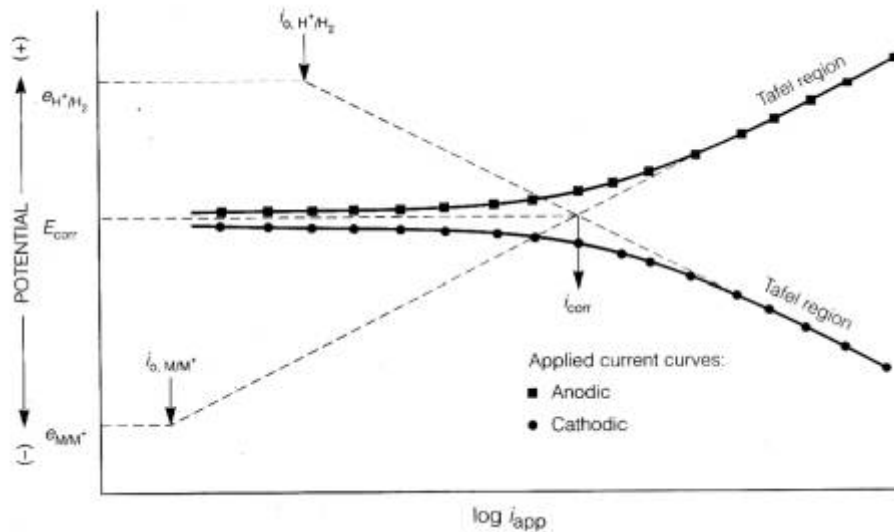


Figura 1.13 – Extrapolación de Tafel [93]

Este modelo asume que cada curva corresponde a una única reacción y las reacciones están controladas sólo por activación (transferencia de electrones en la superficie metálica) [36]. Una curva que se vuelve lineal a ambos lados del OCP, como la de la Figura 13, es indicativa de un sistema controlado por activación. Además, para utilizar la extrapolación de Tafel, se debe alcanzar un potencial estable y la curva debe presentar como mínimo una década de linealidad [92, 93].

### 2.3.6 Procesamiento digital de imágenes

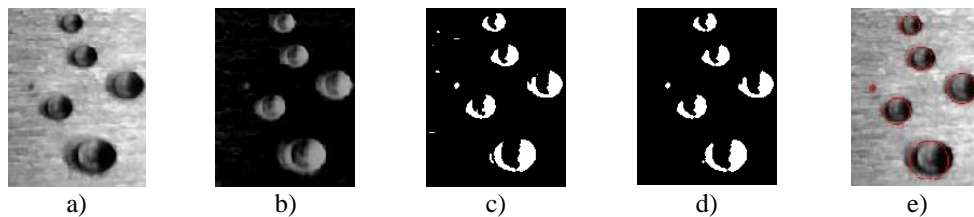
Una forma de determinar la velocidad de corrosión de las aleaciones de magnesio es a través de la cuantificación del hidrógeno generado en la reacción catódica (reducción del agua). La evolución de un mol de gas hidrógeno corresponde a la disolución de un mol de magnesio, por lo tanto, medir el volumen de hidrógeno desprendido es equivalente a medir la pérdida de peso del magnesio en solución [45].

Existen varios métodos en bibliografía [33, 42, 45, 56, 104–106] para medir el desprendimiento de hidrógeno durante la corrosión del magnesio. Algunos consisten en recolectar con la ayuda de un embudo y una bureta el gas liberado durante la reacción y medir su volumen. Otros se basan en medir durante la corrosión de la muestra la fuerza hidrostática generada por el hidrógeno desprendido al ser capturado.

En el presente trabajo, se propone utilizar un método planteado por Buchelly *et al.* el cual se basa en obtener imágenes en tiempo real de la superficie de la muestra en solución y posteriormente, evaluar cuadro por cuadro para determinar la cantidad de hidrógeno liberado a partir de herramientas de procesamiento digital de imágenes [107].

Los primeros segundos de inmersión son los más críticos en cuanto al volumen de hidrógeno liberado [5, 21, 46, 108], es por eso que se debe filmar la superficie del material al momento de su inmersión en SBF utilizando una cámara de microscopía óptica. Posteriormente, cada cuadro

del video es procesado. Se detectan las burbujas de gas en la región de interés utilizando la biblioteca *OpenCV* en el entorno de desarrollo integrado de *NetBeans*. El procesamiento para la detección de burbujas (Figura 1.14) incluye: (a) conversión de las imágenes originales a escala de grises, (b) mejoramiento de las sombras introducidas en las burbujas durante la filmación y obtención de una imagen suavizada, (c) aplicación de un umbral y obtención de una imagen binaria, (d) aplicación de filtros morfológicos binarios y (e) estimación del centro y radio de cada burbuja asumiendo una forma esférica para todas las burbujas. Los procedimientos detallados para la medición se pueden encontrar en el trabajo de Buchelly *et al.* [107].



**Figura 1.14** - Procedimiento de detección y medición de burbujas: a) conversión a escala de grises, b) mejora de la sombra de las burbujas, c) umbral adaptado, d) filtro morfológico y remoción de ruido, e) aproximación a la forma de las burbujas por medio de círculos [107]

Por último, se realiza el análisis de los datos. La reacción química genera burbujas de gas a lo largo de toda la superficie, las cuales crecen hasta que se desprenden para elevarse en dirección vertical. Sólo se analiza la región rectangular de la imagen tomada, por lo que algunas burbujas son generadas en dicho lugar mientras que otras provienen desde regiones diferentes.

A continuación, se definen los parámetros utilizados para analizar la generación de  $H_2$  en la región rectangular seleccionada:

- **Volumen de gas instantáneo ( $v_k$ ):** volumen de gas presente en la región seleccionada en cada cuadro de video. Se determina como la suma de los volúmenes individuales de cada burbuja:  $v_k = \sum_{i=1}^{n_k} \frac{4}{3} \pi r_i^3$  (Ec. 21) donde el índice  $k$  corresponde al cuadro en la secuencia de vídeo, es decir,  $k = 0, 1, \dots, N-1$ ;  $n_k$  es el recuento de burbujas en el  $k$ -ésimo cuadro y  $N$  es el recuento de cuadros del archivo de video.
- **Tasa de liberación instantánea (ILR $_k$ ):** representa la tasa de producción de gas en una porción de la superficie del material en un intervalo de tiempo infinitesimal (período de muestreo  $\Delta t$  del vídeo).

$$\text{Se puede aproximar como: } ILR_k = \begin{cases} -\left(\frac{v_k - v_{k-1}}{\Delta t}\right) & \text{si } v_k < v_{k-1} \\ 0 & \text{si } v_k \geq v_{k-1} \end{cases} \text{ (Ec. 22)}$$

Este parámetro corresponde al volumen de burbujas que deja de estar en el área en estudio con respecto al tiempo anterior. La ILR es positiva cuando el volumen de gas que deja la región rectangular en un intervalo es mayor que el volumen retenido por la superficie. El valor nulo en la Ecuación 22 es usado para evitar tasas de generación negativas que pueden aparecer debido a la naturaleza ruidosa de la señal de  $v_k$ .

- Volumen total producido ( $V_k$ ): Es el volumen de liberación acumulado hasta el instante  $k$  que resulta de la integración temporal de la tasa de liberación instantánea. Se propone una aproximación discreta de este valor como  $V_k = \sum_{n=0}^k ILLR_n$  (Ec. 23)

Así, se calcula el volumen instantáneo, se aproxima la tasa de liberación instantánea y se estima el volumen de gas generado hasta un instante de tiempo dado. Las Ecuaciones 22 y 23 pueden considerarse como una buena aproximación para el cálculo de la generación de gas en la región rectangular seleccionada teniendo en cuenta que las burbujas que provienen de diferentes regiones en el material dejarán la región de interés en unos pocos cuadros más adelante.

La estimación de la tasa de generación de gas es una tarea desafiante debido a algunos factores que dificultan el registro de las burbujas: la detección de burbujas debe ser hecha con condiciones de iluminación apropiadas para evitar falsos positivos o falsos negativos; hay burbujas en movimiento que provienen de otras regiones y las burbujas muestran una alta velocidad de ascenso.



### 3 MATERIALES Y MÉTODOS

Para modificar la superficie de dos aleaciones de magnesio (AZ31 y AZ91) se utilizaron tanto métodos químicos como electroquímicos, para los cuales se prepararon diferentes soluciones de trabajo. Los métodos químicos refieren a la inmersión en solución de hidróxido de potasio o en solución de silicato de sodio en hidróxido de potasio. En cambio, los métodos electroquímicos consisten en el anodizado del material en solución de hidróxido de potasio a diferentes concentraciones (0,1 mol/L y 5 mol/L). Además, se estudió cada aleación sin modificación superficial para obtener un punto de comparación (control). Por lo tanto, en el proyecto se analizaron cinco condiciones superficiales diferentes.

Los ensayos se realizaron en dos condiciones: a tiempo cero (previo a la inmersión en la solución de ensayo) y luego de una semana de inmersión en fluido corporal simulado (SBF, del inglés *simulated body fluid*), para estudiar la evolución de los sistemas en el tiempo. Cabe destacar que la condición “tiempo cero, 0d” para los ensayos de superficie se refiere al momento inmediatamente después de que la muestra sea modificada superficialmente, sin inmersión en SBF; mientras que para los ensayos electroquímicos “tiempo cero, 0d” implica la inmersión en la SBF sólo durante un determinado tiempo de estabilización correspondiente al ensayo a realizar.

En este capítulo se explican todos los materiales, así como también los métodos, utilizados para la preparación de las muestras y la realización de ensayos.

#### 3.1 Materiales

##### 3.1.1 Sustratos

Para llevar adelante este estudio se utilizaron dos aleaciones de magnesio como sustratos: AZ31 (Dugopa S.A., España) y AZ91 (MagIC, Alemania) cuyas composiciones químicas se detallan en la Tabla 3.1. Es importante destacar que se desconoce el procesamiento y la historia térmica de la aleación AZ31 empleada mientras que se sabe que la aleación AZ91 se obtuvo por extrusión.

Aleación	Denominación técnica según ASTM B951-11	Composición química (valores en % p/p)						Proveedor	Espesor de lámina (mm)
		Mg	Al	Zn	Mn	Ni	Fe		
<b>AZ31</b>	AZ31B	95,800	3,000	1,000	0,200	-	-	Dugopa S.A., España	3,2
<b>AZ91</b>	AZ91D	89,663	9,000	1,000	0,330	0,002	0,005	MagIC - Magnesium Innovations Center, Alemania	3,1

**Tabla 3.1** - Composición química y características de las aleaciones utilizadas

### 3.1.2 Soluciones utilizadas

Durante todo el trabajo se utilizaron cuatro soluciones diferentes: solución de KOH 0,1 mol/L (KOH, Biopack), solución de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,1 mol/L ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Biopack) en KOH 0,1 mol/L, solución de KOH 5 mol/L y solución simulada de fluido biológico (SBF). Las dos primeras se utilizaron en los tratamientos químicos, mientras que ambas soluciones de KOH se utilizaron para el tratamiento de anodizado en dos concentraciones diferentes (0,1 mol/L y 5 mol/L). La disolución del KOH en  $\text{H}_2\text{O}$  es muy exotérmica. En el caso de la preparación de la solución KOH 0,1 mol/L no hubo inconvenientes relacionados, sin embargo, la solución 5 mol/L se debió preparar sobre un baño de hielo.

Por último, se utilizó SBF para estudiar el comportamiento *in vitro* de las aleaciones tratadas. La preparación de SBF se realizó según la versión de Kokubo revisada [14]. Esta solución consiste en una solución acelular con una concentración de iones similar a la del plasma humano (Tabla 3.2).

	Ion concentration (mM)							
	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
Human blood plasma	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
Original SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0	0
Corrected SBF (c-SBF)	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Revised SBF (r-SBF)	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5
Newly improved SBF (n-SBF)	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5

**Tabla 3.2** - Concentración de iones en diferentes SBFs y en el plasma humano [14]

Para preparar 1 litro de solución SBF, se colocó  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada en un vaso de precipitados y se agregó 1 mL de HCl concentrado. Luego, mientras la solución se agitaba con un buzo magnético a temperatura ambiente, se fueron agregando en orden las siguientes cantidades de reactivos: 8,053 g de NaCl (Cicarelli); 0,224 g de KCl (Riedel-de Haen); 0,278 g de  $\text{CaCl}_2$  anhidro (Cicarelli); 0,305 g de  $\text{Mg} \cdot \text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck); 0,174 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Biopack); 0,353 g de  $\text{NaHCO}_3$  (J.T. Baker) y 6,057 g de TRIS-(hidroximetil)-aminometano (Aldrich). Por último, se ajustó el pH agregando de a poco HCl concentrado con ayuda un pHmetro (Orion, Singapur) hasta obtener un pH final entre 7,35-7,25 a temperatura ambiente. La solución se embotelló y se conservó en frío hasta su uso.

En cada tarea realizada durante el desarrollo del proyecto se respetaron las normas de seguridad y protección requeridas para la manipulación de las soluciones utilizadas.

### 3.2 Modificación superficial de las muestras

Se prepararon sustratos de ambas aleaciones los cuales se modificaron superficialmente para posteriormente ser ensayados tanto superficial como electroquímicamente. Todas las muestras fueron esterilizadas a  $180^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire durante 60 minutos previamente a ser evaluadas.

Se realizaron 4 modificaciones superficiales:

- Inmersión en solución KOH

- Inmersión en solución KOH con silicatos
- Anodizado a 5 V en KOH 0,1 mol/L
- Anodizado a 5 V en KOH 5 mol/L

### 3.2.1 Preparación del sustrato

Las planchas de AZ31 (espesor = 3,2 mm) y AZ91 (espesor = 3,1 mm) se cortaron en rectángulos de aproximadamente 30 x 15 mm. A estos rectángulos se les realizó un orificio en un extremo para que resulten más fáciles de manipular al momento de realizar los tratamientos superficiales en las diferentes soluciones empleadas (Figura 3.1).



**Figura 3.1** - Geometría de las probetas utilizadas

Todas las muestras se pulieron con lijas de SiC al agua hasta granulometría 600, siguiendo un mismo protocolo para lograr una superficie homogénea y repetitiva como muestra la Figura 3.2. Una vez que se vio a ojo desnudo que la superficie estaba pareja, se verificó en un microscopio óptico (Olympus Tokio, Japón) que todas las líneas de pulido se encontraran en la misma dirección.



**Figura 3.2** - Muestra *as received* (izq.) y muestra luego del pulido (der.)

Para realizar el pulido se debió tomar una solución de compromiso entre no usar agua y la posibilidad de que quedaran granos del abrasivo en la muestra o usar agua y que el Mg reaccione con la misma y se empiece a corroer. Finalmente, se optó por emplear agua en cantidades mínimas durante el pulido.

Luego del pulido, todas las muestras se limpiaron por inmersión en alcohol isopropílico en un equipo de ultrasonido marca Cole-Parmer (USA) por 10 minutos.

### 3.2.2 Tratamientos superficiales

Como ya se expresa más arriba, se estudiaron 5 condiciones superficiales: 2 tratamientos químicos, 2 tratamientos electroquímicos y la condición “control”. En un comienzo se llevaron adelante los tratamientos químicos sobre las dos aleaciones AZ31 y AZ91; sin embargo, frente a los resultados obtenidos para la aleación AZ31 (ver Capítulo 4), se decidió llevar adelante la modificación superficial por la técnica electroquímica de anodizado sólo sobre la aleación AZ91 debido a su respuesta prometedora frente a las modificaciones químicas. En la Tabla 3.3 se resumen las condiciones utilizadas para cada aleación así como los ensayos realizados para cada condición.

Aleación	Tiempo de inmersión en SBF a 37°	Condición superficial	Nomenclatura utilizada	Ensayo	Cantidad de muestras
AZ31	0 días (sin inmersión)	Aleación desnuda	AZ31 control 0d	E	7
				S	2
		Tratamiento en KOH 0,1 mol/L Tratamiento en SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,1 mol/L en KOH 0,1 mol/L	AZ31 silic 0d	E	3
				S	2
				E	5
				S	2
	7 días	Aleación desnuda Tratamiento en KOH 0,1 mol/L Tratamiento en SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,1 mol/L en KOH 0,1 mol/L	AZ31 control 7d AZ31 KOH 7d AZ31 silic 7d	S	2
				S	2
				S	2
AZ91	0 días (sin inmersión)	Aleación desnuda	AZ91 control 0d	E	6
				S	2
				I	1
		Tratamiento en KOH 0,1 mol/L Tratamiento en SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,1 mol/L en KOH 0,1 mol/L	AZ91 KOH 0d AZ91 silic 0d	E	4
				S	2
				I	1
				E	4
				S	2
				I	1
		Anodizado en KOH 0,1 mol/L	AZ91 anod0.1 0d	E	4
				S	2
				I	1
	Anodizado en KOH 5 mol/L	AZ91 anod5 0d	E	2	
			S	2	
			I	1	
	7 días	Aleación desnuda	AZ91 control 7d	E	3
				S	2
				E	3
				S	2
				E	3
				S	2
Tratamiento en KOH 0,1 mol/L Tratamiento en SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0,1 mol/L en KOH 0,1 mol/L		AZ91 silic 7d	E	3	
			S	2	
			E	3	
Anodizado en KOH 0,1 mol/L	AZ91 anod0.1 7d	S	2		
		E	3		
Anodizado en KOH 5 mol/L	AZ91 anod5 7d	E	2		
		S	2		

**Tabla 3.3** - Resumen de condiciones y nomenclatura utilizadas. “Ensayo” refiere al tipo de caracterización realizada sobre la muestra: S = superficial (Punto 3.5.1); E = electroquímica (Punto 3.5.2); I = imágenes (Punto 3.5.3)

Cabe destacar en este punto que **todas** las muestras, control y tratadas, fueron sometidas a un tratamiento en estufa a 180°C por 1 hs para simular el proceso de esterilización de los materiales previos a la implantación. En la Tabla 3.3 también se define la nomenclatura que se usó durante todo el trabajo.

### 3.2.2.1 Condición “control”

Esta condición no es un tratamiento superficial en sí, sino que corresponde a la superficie del magnesio “desnuda”, sin modificar, que se utilizó como punto de comparación. Será referida durante el presente trabajo como “control”.

### 3.2.2.2 Condición “KOH”

Para lograr la condición “KOH” se sumergieron las muestras de las aleaciones AZ31 y AZ91 en KOH 0,1 mol/L por 19 hs (*overnight*). Se usaron frascos de vidrio con tapas plásticas como los de la Figura 3.3 que se rellenaron con 75 mL de la solución correspondiente. Las muestras a tratar se sujetaron de las tapas con ayuda de hilo de *nylon*, quedando sumergidas en la solución hasta el día siguiente.

### 3.2.2.3 Condición “silic”

Para lograr la condición “silic” se sumergieron las muestras de las aleaciones AZ31 y AZ91 en la solución  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  0,1 mol/L en KOH 0,1 mol/L por 19 hs (*overnight*). Se usaron frascos de vidrio con tapas plásticas que se rellenaron con 75 mL de la solución mencionada y se sujetaron de la misma manera que para la condición anterior, mostrada en la Figura 3.3.

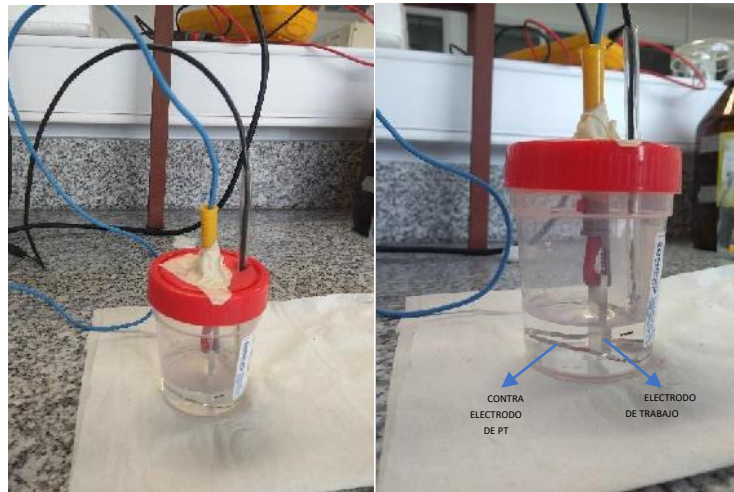


**Figura 3.3** - Incubación *overnight* para realizar tratamiento superficial químico

### 3.2.2.4 Condición “anod0.1”

Para obtener superficies con la condición “anod0.1” las muestras de AZ91 se anodizaron en una solución KOH 0,1 mol/L. Para anodizar se utilizó una fuente de alimentación Consort modelo EV231 (Bélgica) y una celda de polipropileno de dos electrodos como la que se muestra en la Figura 3.4, donde el electrodo de trabajo correspondía a la aleación de Mg a tratar (AZ91) y el contra electrodo a un alambre de platino. Se acomodó la muestra con ayuda de un cocodrilo de

manera tal que no haya contacto entre ésta y el contra electrodo ni entre el cocodrilo que la sujetaba y la solución.



**Figura 3.4** - Celda de dos electrodos utilizada para realizar los anodizados

Se anodizó utilizando el siguiente *set up* (parámetros definidos en trabajos previos realizados en el grupo de trabajo):

- voltaje= 5 V
- tiempo= 40'
- potencia= 50 W
- corriente= 800 A

Luego del anodizado, las muestras se dejaron secar al aire previo a someterlas al proceso de esterilizado.

### **3.2.2.5 Condición “anod5”**

Para obtener la condición “anod5” se procedió de igual forma que en el apartado 3.2.2.4 pero utilizando la solución KOH 5 mol/L.

## **3.3 Esterilizado**

La esterilización de los implantes previo a su utilización es indispensable y obligatoria para disminuir el riesgo de infección en los pacientes [109]. Luego de los tratamientos superficiales, todas las muestras (incluso las “control”) fueron esterilizadas en un horno (San Jor, Argentina).

El proceso de esterilizado consistió en poner las muestras sobre un ladrillo refractario e introducirlas dentro del horno a  $180 \pm 5^\circ\text{C}$  durante una hora. Luego, las muestras se retiraron del horno, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente y se conservaron en sílica gel hasta su posterior caracterización.

El magnesio y sus aleaciones presentan temperaturas de fusión muy bajas: en el rango de 605 - 630°C para AZ31 y de 470 - 595°C para AZ91 [110, 111]. Por lo tanto, al introducir las piezas en el horno a 180°C se las somete a aproximadamente un tercio de su temperatura de fusión. Según Kamado *et al.*, la estructura de grano de las aleaciones de magnesio se ve afectada a

temperaturas alrededor de los 200°C, a las cuales se inician los procesos de recristalización [109]. Teniendo en cuenta la temperatura a la que se somete el material al esterilizarlo, es posible que se generen cambios sobre el mismo que podrían modificar la resistencia mecánica y/o en la resistencia a la corrosión de las aleaciones. Por lo tanto, el proceso de esterilización es un paso que debe tenerse en cuenta en el estudio de estos materiales.

### **3.4 Inmersión en SBF para ensayos *in vitro***

Para simular el comportamiento del implante en el cuerpo humano, algunas de las muestras (ver Tabla 3.3) se sometieron a un paso adicional: inmersión en SBF a 37°C durante 7 días (ensayo *in vitro*). Así, se obtuvieron dos variables más: muestras a tiempo 0 y muestras a tiempo 7 días de inmersión.

Ambas aleaciones se caracterizaron superficialmente sin inmersión y luego de una semana de inmersión en SBF. Sin embargo, como ya se mencionó antes, la caracterización electroquímica sobre la aleación AZ31 modificada químicamente (tratamientos en KOH y silicatos) no mostró mejoras respecto al control; por lo que sólo la aleación AZ91 se caracterizó electroquímicamente luego de inmersión en SBF (ver Tabla 3.3 en 3.2.2).

Se utilizaron frascos de vidrio con tapas plásticas y un sistema de sujeción como el mostrado en la Figura 3.3 para llevar a cabo los ensayos de inmersión. Las muestras se conservaron en estufa (San Jor, Argentina) a 37°C por 7 días.

Para determinar el volumen de SBF a utilizar se siguió el protocolo establecido por Kokubo [14] en el cual se especifica el volumen necesario de SBF por cada mm<sup>2</sup> de muestra según:  $V_s = S_a/10$  (donde  $V_s$  es el volumen de SBF en mL y  $S_a$  es el área aparente de la muestra en mm<sup>2</sup>). Las muestras presentan un área superficial aproximada de 1180 mm<sup>2</sup>. Teniendo en cuenta que se sumerge como máximo aproximadamente el 80% de la muestra se utilizó un volumen de SBF de 95 mL por frasco.

El pH de la solución se controló diariamente con un pHmetro (Orion, Singapur). Con el pasar de los días la solución se tornó alcalina debido a los productos de corrosión generados *in situ*. A diferencia de lo que ocurre en un modelo real biológico, en este ensayo llevado a cabo en el laboratorio no hay recirculación de la solución, motivo por el cual y para poder hacer una aproximación, se renovó la solución de SBF en la mitad de la inmersión según lo recomendado por el trabajo de Bornapour *et al.* [108].

### **3.5 Caracterización de los recubrimientos**

#### **3.5.1 Caracterización superficial**

Se caracterizó la superficie de ambas aleaciones (AZ31 y AZ91) para todas las condiciones, a tiempo 0 y 7 días de inmersión, utilizando diferentes técnicas: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman. Además, se estudió la rugosidad de la superficie.

### 3.5.1.1 Microscopía óptica

Se tomaron fotos de la superficie de ambas aleaciones en las distintas condiciones utilizando un microscopio óptico (Leica, Alemania) con cámara adosada (Figura 3.5). Se hicieron capturas a 100x de las zonas más representativas de toda la muestra.



Figura 3.5 - Microscopio óptico Leica

### 3.5.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se tomaron imágenes de todas las condiciones ensayadas sólo para la aleación AZ91 con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6460LV (Japón).

Previamente se metalizaron todas las muestras anodizadas, tanto a tiempo 0 como a 7 días de inmersión; así como también se decidió metalizar el control y las muestras tratadas químicamente que fueron sumergidas durante 7 días en SBF con el fin de asegurar la conducción a pesar de los productos de corrosión formados.

### 3.5.1.3 Espectroscopía Raman

Los ensayos de espectroscopía Raman se realizaron con un equipo inViaReflex confocal (Renishaw RM 2000, UK) como el de la Figura 3.6. Se utilizó un láser de 785 nm, con una lente objetivo de 50x y los siguientes parámetros:

- potencia láser = 5%
- tiempo de exposición = 30''
- acumulaciones= 5
- rango de barrido= 250 – 1600  $\text{cm}^{-1}$

Se analizaron todas las condiciones ensayadas para las dos aleaciones AZ31 y AZ91. Para cada muestra se realizó el barrido en 3 puntos distintos.





Figura 3.6 - Microscopio Raman (Renishaw RM 2000, UK)

#### 3.5.1.4 Rugosidad superficial

Se midió la rugosidad de la aleación AZ91 sin y con tratamiento superficial (químico y electroquímico). Las muestras a analizar se pegaron con cinta bifaz a una superficie horizontal para asegurar que éstas permanecieran fijas durante la medición. Se registró el perfil de rugosidad utilizando un rugosímetro Surtronic 3+ marca Taylor Hobson (UK) y el *software* TalyMap Gold para el procesamiento de los datos. Se realizó un barrido lineal de 4 mm de longitud en dirección perpendicular a las líneas de pulido, como se muestra en la Figura 3.7. Se utilizó una longitud de muestreo (*cut off*) de 0,8 mm.

Además, se obtuvieron los perfiles de rugosidad de las muestras de AZ91 con 7 días de inmersión en SBF pero en este caso sólo se midieron las muestras tratadas electroquímicamente (anodizadas). En los demás casos, los productos de corrosión formados durante la inmersión no permitieron realizar una correcta medición.



Figura 3.7 – Medida de rugosidad

Para cada condición se realizaron 3 mediciones en distintos puntos de las muestras. Luego, en cada caso se determinaron los parámetros Ra y Rz calculando el promedio y la desviación estándar de los valores medidos.

### 3.5.2 Caracterización electroquímica

Se determinó el comportamiento electroquímico de las aleaciones AZ31 y AZ91 en SBF a 37°C por medio de ensayo de resistencia a la polarización, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y a través de curvas de polarización. Los ensayos en AZ91 se realizaron tanto a tiempo 0 como a 7 días de inmersión para poder evaluar la evolución de las modificaciones superficiales (ver Tabla 3.3 en 3.2.2).

La caracterización comprendió una serie de ensayos realizados uno a continuación del otro en una unidad de medición electroquímica Solartron 1280 (UK). Las condiciones utilizadas para cada ensayo se especifican en el apartado 3.5.2.2 (Ensayos electroquímicos). Una vez realizados todos los ensayos, se efectuó el ajuste y análisis de los datos obtenidos (ver Capítulo 4).

Para la realización de estos ensayos fue indispensable contar con una celda en la cual se pudiera tener una temperatura controlada durante el ensayo que simule las condiciones de operación del material en un entorno biológico. Por lo tanto, se diseñó y construyó una celda de tres electrodos calefaccionada para realizar las medidas electroquímicas a una temperatura controlada.

#### 3.5.2.1 Diseño de celda electroquímica

Para el diseño de la celda se tuvieron en cuenta los siguientes requerimientos experimentales: temperatura controlada durante el ensayo y posicionamiento unívoco de los electrodos para no introducir una variable adicional en los resultados. Para el primer requisito se esbozó una celda electroquímica donde se utilizó un doble cilindro concéntrico conectado a un baño termostático con una tapa inferior ciega sobre la cual se apoya y una tapa superior con seis orificios (para los tres electrodos, el termómetro y las mangueras para entrada y salida de gases). El cilindro exterior debió contar con dos aberturas que se conecten con mangueras a un baño termostático para permitir la circulación de agua caliente y así calentar la solución (electrolito) que se encuentra en el cilindro interior. Los cilindros se pegaron a la tapa inferior mientras que la tapa superior se ajustó en unas varillas roscadas con tuercas mariposa. En todas las uniones se debieron usar arandelas de goma (*O-rings*) para asegurar el correcto sellado y evitar filtraciones. Para el segundo requisito, se decidió realizar una tapa con lugares fijos para cada uno de los electrodos, de modo que siempre se encuentren a la misma distancia. Además, se creyó conveniente agregar un orificio para poder introducir un termómetro y verificar que la temperatura de trabajo sea la adecuada, y otros dos pequeños orificios para trabajar en atmósfera controlada si fuera necesario.

Luego, teniendo en cuenta el tamaño de los electrodos a utilizar y el volumen de solución necesaria para realizar los ensayos (en este caso SBF), se decidieron las dimensiones de la celda. Con un software de diseño asistido por computadora se dibujaron los planos de todas las piezas constituyentes junto con su proyección 3D, los cuales se muestran en el Anexo.

Se eligieron los materiales para construir la celda. Se decidió usar acrílico (PMMA) para el cilindro exterior debido a su transparencia, costo y buena maquinabilidad. La transparencia es de gran ayuda ya que permite observar hacia adentro si todo está correctamente armado y lo que está pasando durante el ensayo. Para el interior (donde va la solución con la cual se realiza

el ensayo de corrosión) se utilizó vidrio ya que es resistente a la mayoría de las sustancias, es fácil de limpiar y tiene una mejor conductividad térmica que el acrílico. Para las tapas se utilizó Grilon®, nombre comercial para el termoplástico obtenido a partir de poliamida 6, que presenta muy buena maquinabilidad, buena resistencia a los agentes químicos y es muy inerte. Los tres materiales elegidos son adecuados para la temperatura de trabajo (37°C).

El cilindro de vidrio se hizo en el Taller de Vitroplastía del INTEMA. Los demás materiales se compraron a diversos proveedores. Los materiales utilizados se listan en el Anexo.

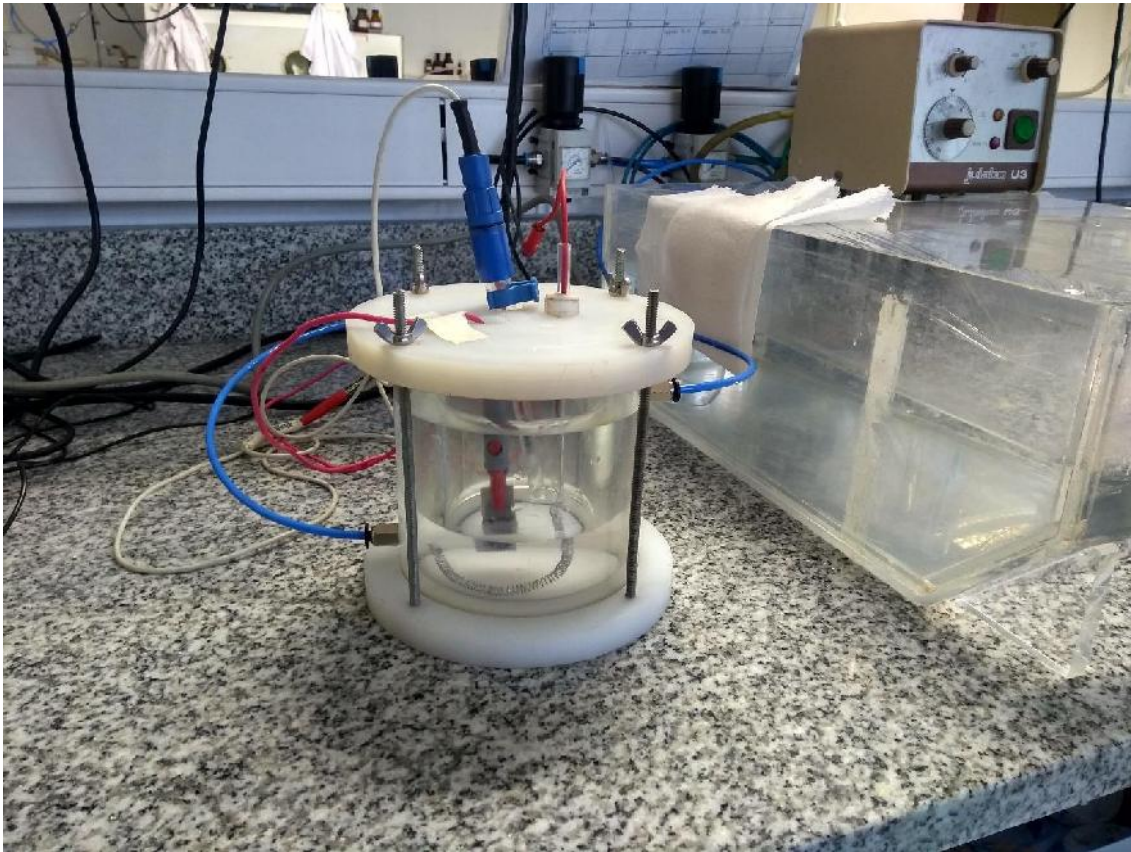
Una vez que se obtuvieron todos los materiales necesarios, se procedió a la construcción de la celda con ayuda del Taller de Tornería del INTEMA, obteniéndose la celda de tres electrodos de la Figura 3.8.



Figura 3.8 - Fotos de la celda construida

### 3.5.2.2 Ensayos electroquímicos

Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando una unidad de medición electroquímica (Solartron 1280, UK) y la celda de tres electrodos conectada a un baño termostático (Julabo U3, Alemania). Se utilizó un alambre de platino de área conveniente como contra electrodo, un electrodo de calomel saturado (SCE) (Radiometer, Francia) como electrodo de referencia y la muestra a analizar como electrodo de trabajo (Figura 3.9).



**Figura 3.9** - Celda de tres electrodos utilizada

Los ensayos electroquímicos se realizaron con las muestras sin incluir. Las muestras se marcaron aproximadamente a la mitad para obtener el área a ensayar. Se midieron las dimensiones con un calibre tipo vernier y se calculó el área expuesta. Este parámetro se agregó en el *software* del equipo antes de correr el ensayo.

Para lograr la estabilización del potencial de corrosión, se requirió una inmersión previa por 55 minutos en SBF a 37°C antes de cada ensayo. Luego de alcanzar el potencial estable, se procedió a la realización de una serie de ensayos electroquímicos con una duración aproximada de una hora.

Los ensayos se realizaron utilizando los *software* del equipo Solartron: *CorrWare* [112] y *ZPlot* [113], en los cuales se programó una serie de ensayos que se repitió para cada muestra. La misma consistía en las siguientes mediciones:

1. Potencial a circuito abierto
2. Resistencia a la polarización
3. Potencial a circuito abierto
4. Espectroscopía de impedancia electroquímica
5. Potencial a circuito abierto
6. Curvas de polarización

Al finalizar los ensayos, la muestra se retiró, se etiquetó y se fotografió para tener registro de la superficie corroída. Por último se procesaron los datos obtenidos con los *software CView2* y *ZView2* [112, 113].

Todos los ensayos electroquímicos de las muestras en las distintas condiciones se realizaron como mínimo por triplicado para luego poder verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos, excepto en el caso de la condición AZ91 anodizada en KOH 5 mol/L como se explica en el Capítulo 4.

#### **3.5.2.2.1 Potencial a circuito abierto (OCP)**

En la mayoría de los experimentos de corrosión electroquímica, el primer paso es la medición del OCP [92]. Este ensayo permite determinar el potencial de corrosión y su estabilidad en el tiempo. Como el magnesio es un metal muy activo y difícil de estabilizar, se decidió medir el potencial de corrosión previo a cada ensayo electroquímico durante 5 minutos (además de la estabilización inicial de 55 minutos) para después poder comparar y establecer si las medidas realizadas eran válidas o había ocurrido un cambio significativo en el potencial y debían ser descartadas.

#### **3.5.2.2.2 Resistencia a la polarización**

Para realizar el ensayo de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) se polarizó la muestra en un rango de  $\pm 15$  mV desde el OCP a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Los datos obtenidos de  $R_p$  se modelaron mediante el *software CView2* [112]. Para cada muestra, se graficó  $I$  vs  $E$  y se acotó en el intervalo lineal verificando que la recta pasara por el OCP. Los resultados se presentan en el Capítulo 4.

#### **3.5.2.2.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

Para realizar EIS se aplicó una onda de potencial sinusoidal de 15 mV *rms* de amplitud en un intervalo de frecuencias de 20000 Hz a 0,025 Hz, tomando 10 frecuencias espaciadas por cada década logarítmica.

Con los datos obtenidos por medio de los ensayos de impedancia (diagramas de Bode y Nyquist) se modeló cada sistema con un circuito eléctrico equivalente y se calculó la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y la capacidad efectiva del recubrimiento ( $C_{eff}$ ) para cada condición, según se explica en el Capítulo 4.

#### **3.5.2.2.4 Curvas de polarización**

Luego de los ensayos previos no destructivos, se realizaron las curvas de polarización barriendo a una velocidad de 1 mV/s, comenzando por la rama catódica a 0,15 V por debajo del potencial de corrosión (-0,15 V vs OCP) para luego polarizar en sentido contrario hasta -1 V (vs SCE).

A partir de este ensayo destructivo se obtuvieron las curvas catódica y anódica que permitieron determinar la densidad de corriente de corrosión como se discutirá en el Capítulo 4.

### 3.5.3 Procesamiento digital de imágenes para determinar la evolución de H<sub>2</sub>

Una forma de medir la velocidad de corrosión es a partir de la medición de la velocidad de generación de un subproducto de corrosión. En este trabajo, se estudió la evolución de burbujas de hidrógeno a partir del análisis de imágenes con ayuda del equipo del Laboratorio de Procesamiento Digital de Imágenes del ICyTE-CONICET-UNMdP. Se realizó sólo para la aleación AZ91 inmediatamente después de la realización del tratamiento superficial, teniendo un total de 5 superficies a estudiar: control, KOH, silic, anod0.1 y anod5. No se realizó en la aleación AZ31 debido a los resultados obtenidos por los otros métodos (Capítulo 4).

Para la obtención de imágenes se armó el sistema que se muestra en la Figura 3.10, compuesto por una celda con una cara transparente y plana que permitía grabar, una cámara microscópica digital de alta precisión (Andonstar, China) conectada a una computadora y un soporte que permitía estabilizar la cámara.



Figura 3.10 - Sistema utilizado para la obtención de los videos

La celda se limpió y se llenó con SBF a temperatura ambiente. La muestra a estudiar se sumergió en SBF y se comenzó a grabar. Durante los primeros segundos (“tiempo muerto de ajuste”) se enfocó la imagen con la cámara de modo de que las burbujas se distinguieran correctamente del fondo. Luego, se grabó la evolución de hidrógeno debido a la corrosión de la

superficie hasta aproximadamente 300 segundos (“tiempo final de análisis”) y se retiró la muestra. Esto se repitió con las 5 muestras.

Los vídeos se adquirieron a una velocidad de 30 cuadros/s utilizando el *zoom* adecuado para ver el crecimiento y desprendimiento de las burbujas en las superficies. Se utilizó una luz fija junto a la cámara con el objetivo de garantizar una distribución de brillo uniforme y poder detectar los contornos de todas las burbujas generadas.

Por último, se cuantificó digitalmente el volumen de burbujas que se desprendían de la superficie de cada muestra durante un período de tiempo determinado. Con esta información se armaron las tablas y las curvas que se presentan en el Capítulo 4.

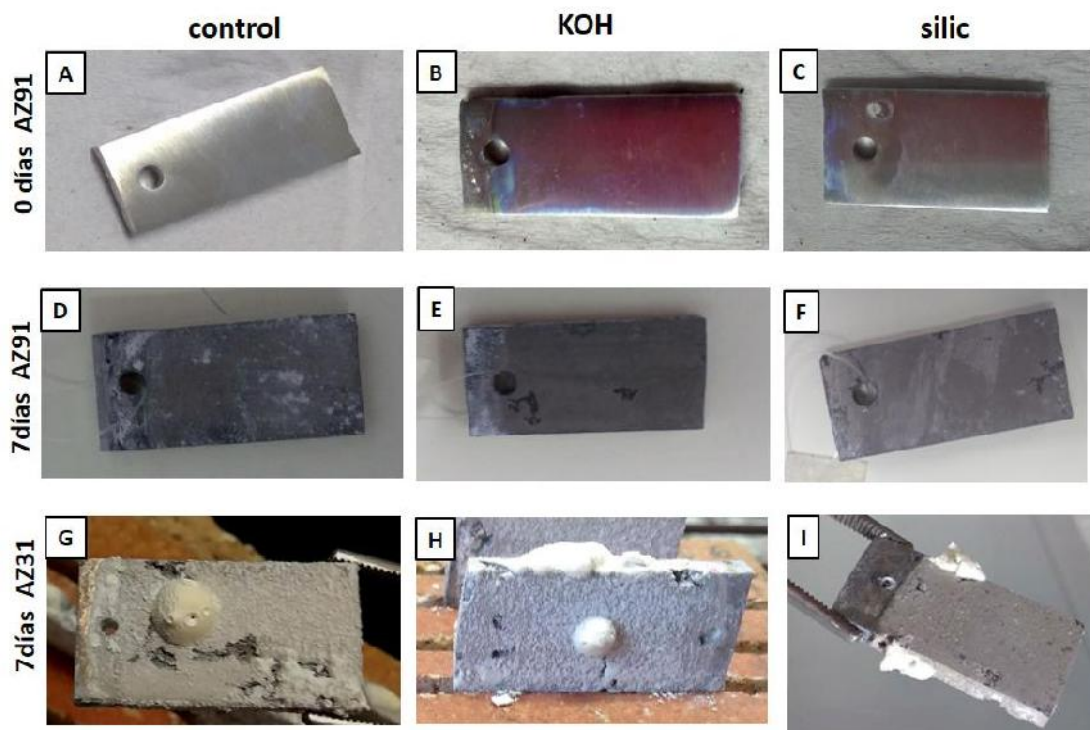
## 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y analizan todos los resultados obtenidos por medio de los diferentes ensayos realizados en este proyecto.

Se estudian los resultados de los tratamientos químicos y electroquímicos realizados sobre las aleaciones AZ31 y AZ91, con sus respectivos controles, y la evolución de las superficies modificadas con el tiempo de inmersión en SBF.

### 4.1 Inspección visual de las muestras

En la Figura 4.1 se observa el resultado de aplicar los tratamientos químicos sobre las aleaciones AZ31 y AZ91 en comparación con el control, tanto a tiempo cero como luego de que estén inmersas una semana en SBF.



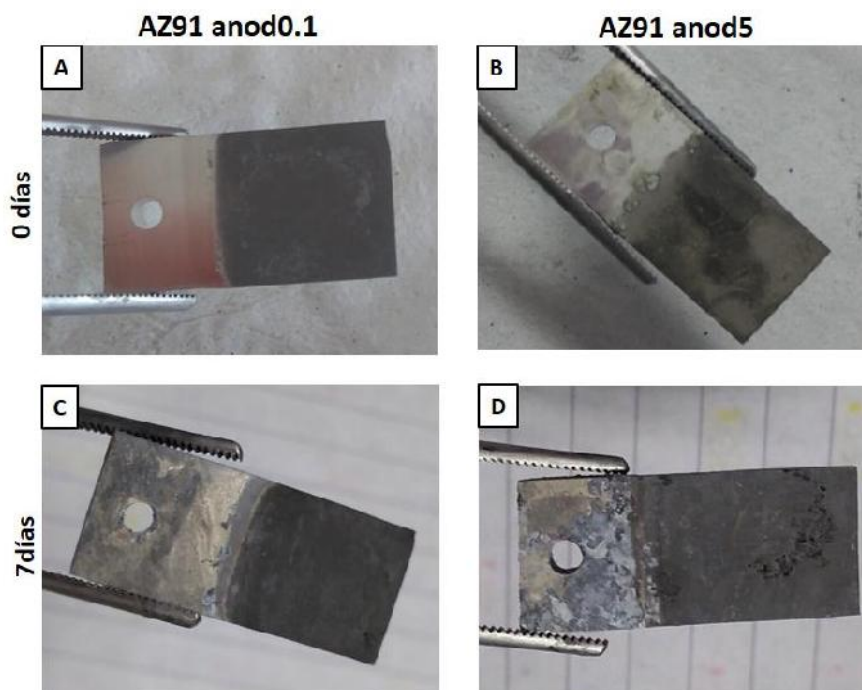
**Figura 4.1** – Fotos de las superficies control y con tratamientos químicos: A-C) sin inmersión; D-F) aleación AZ91, 7 días en inmersión en SBF; G-I) aleación AZ31, 7 días en inmersión en SBF.

Como el aspecto a ojo desnudo es muy similar para ambas aleaciones sin inmersión se muestra sólo la aleación AZ91 a modo de ejemplo (Figura 4.1 A-C). En estas imágenes se puede observar que, luego de los tratamientos químicos, la superficie sólo presenta algunos cambios en cuanto a su brillo respecto a la superficie control, sin observarse formación macroscópica de depósitos o productos corrosión sobre la superficie. En la Figura 4.1 también se muestra el aspecto de las muestras control y tratadas químicamente para las aleaciones AZ31 (D-F) y AZ91 (G-I) al retirarlas de la SBF luego de permanecer una semana sumergidas a 37°C. De esta simple



inspección visual puede verse que AZ31 presenta depósitos superficiales más voluminosos que la aleación AZ91.

En la Figura 4.2 se muestran las imágenes luego de anodizar la aleación AZ91 en solución acuosa de KOH a 5 V por 40 minutos utilizando diferentes concentraciones (0,1 mol/L y 5 mol/L).



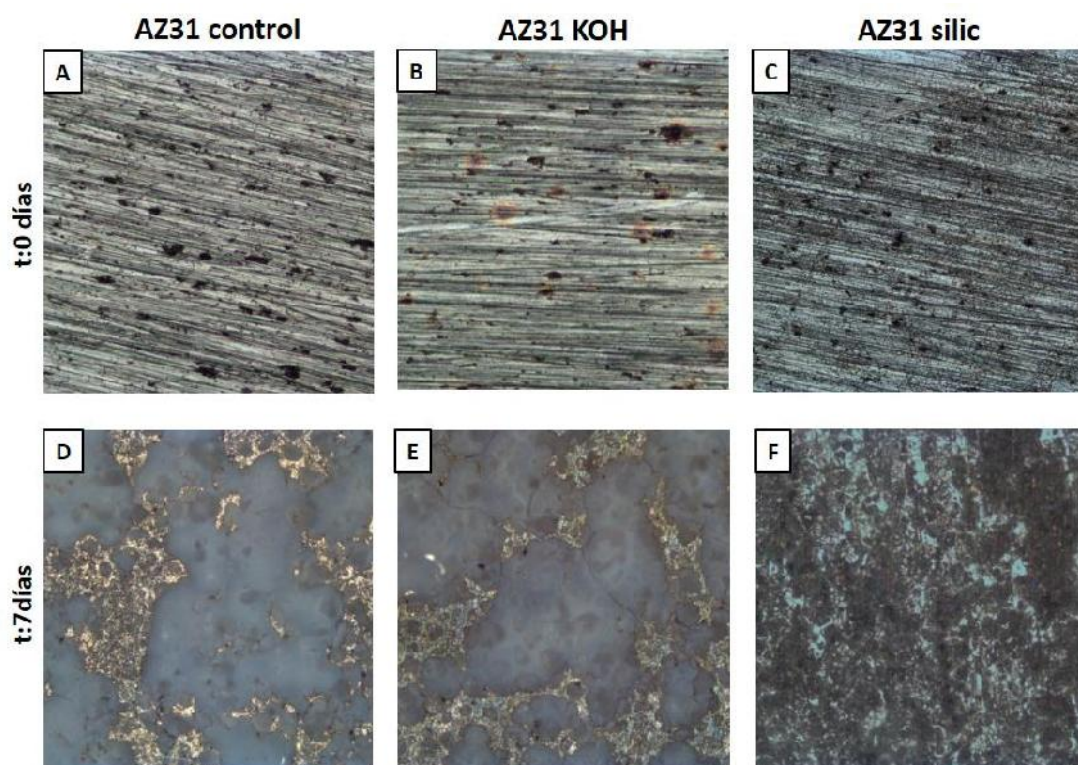
**Figura 4.2** – Fotos de las superficies con tratamientos electroquímicos en aleación AZ91: A-B) sin inmersión; C-D) 7 días en inmersión en SBF.

Con el anodizado la superficie metálica brillante se torna de un color gris opaco como se aprecia en la parte inferior de las muestras de la Figura 4.2 A-B. Luego de 7 días de inmersión en SBF (Figuras 4.2 C-D), las superficies no presentan grandes cambios en su apariencia excepto por la aparición de algunos defectos localizados que aparecen sobre la superficie de las muestras anodizadas en 5 mol/L.

## 4.2 Caracterización superficial

### 4.2.1 Microscopía óptica

En la Figura 4.3 se muestran imágenes tomadas con el microscopio óptico correspondientes a la **aleación AZ31** en las seis condiciones ensayadas: control, tratamiento con KOH y tratamiento con silicatos tanto sin inmersión (t: 0 días) como luego de una semana en SBF (t: 7 días).



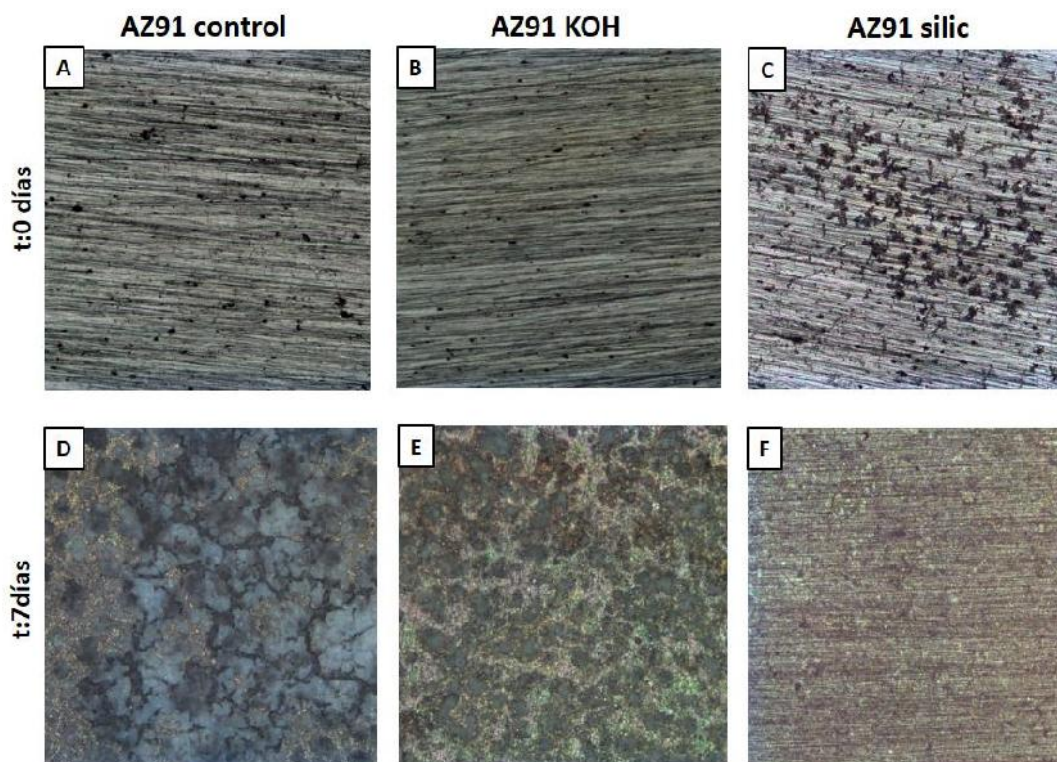
**Figura 4.3** – Imágenes microscopio óptico 100x para aleación AZ31: A) control; B) tratada químicamente en KOH; C) tratada químicamente en silicatos ; D) control con 7 días en inmersión en SBF; E) KOH con 7 días en inmersión en SBF; F) silic con 7 días en inmersión en SBF.

En las imágenes A, B, C de la Figura 4.3 se ven las líneas de pulido debido a la preparación superficial de las muestras correspondientes a la aleación AZ31. A estos bajos aumentos, no se observan diferencias apreciables entre los tratamientos químicos, las tres imágenes son muy similares entre sí. Sin embargo, es posible observar en la condición KOH una coloración anaranjada en torno a algunos de los pequeños puntos negros que hay sobre la superficie (Figura 4.3B). Además, en la superficie de AZ31 tratada con silicatos (Figura 4.3C) se pueden observar pequeños depósitos esparcidos por toda la superficie.

En las Figuras 4.3 D-F se observan las superficies luego de 7 días de inmersión en SBF. En las imágenes D y E se puede observar que las superficies claramente se cubren con productos de corrosión. Lo que se observa en el fondo brillante corresponde al metal mientras que los depósitos blanquecinos de apariencia irregular que se forman por encima posiblemente se correspondan con óxidos/hidróxidos de magnesio. La identidad de los depósitos se discute en el Apartado 4.2.3, cuando se analizan los mismos por espectroscopía Raman. Se puede decir que en la superficie de la muestra tratada con silicatos (Figura 4.3F) se genera un recubrimiento más homogéneo en toda la superficie, sin poder observar prácticamente la superficie de magnesio metálico, a diferencia de lo que ocurre en las muestras control y tratadas con KOH.

En la Figura 4.4 se muestran imágenes tomadas con el microscopio óptico correspondientes a la **aleación AZ91** en las mismas seis condiciones que la aleación mencionada con anterioridad

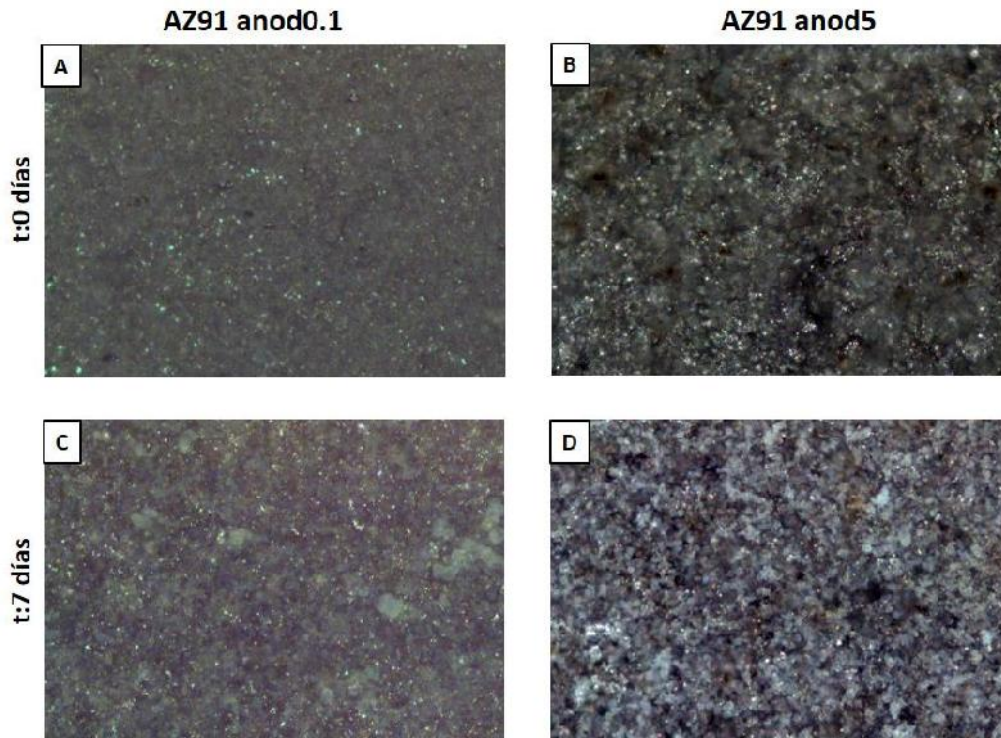
(control, tratamiento con KOH y tratamiento con silicatos tanto sin inmersión y luego de una semana de inmersión en SBF).



**Figura 4.4** – Imágenes microscopio óptico 100x para aleación AZ91: A) control; B) tratada químicamente en KOH; C) tratada químicamente en silicatos ; D) control luego de 7 días en inmersión en SBF; E) KOH y 7 días en inmersión en SBF; F) silic y 7 días en inmersión en SBF.

Al igual que en el caso de la aleación AZ31, en las imágenes A, B, C de la Figura 4.4 se pueden observar las líneas de pulido en la superficie de las muestras AZ91 sin inmersión en SBF. En la Figura 4.4A se observa la superficie de la aleación AZ91 control que cuenta con la presencia de pequeños puntos negros de forma irregular, estos depósitos probablemente sean propios de las aleaciones utilizadas ya que también se observan en AZ31 y en trabajos de otros autores, quienes trabajan con estas aleaciones [76, 114]. El tratamiento en KOH no muestra diferencias respecto al control pero en las muestras tratadas en silicatos se observan depósitos irregulares distribuidos aleatoriamente sobre toda la superficie, que en el control no se observan. Luego de una semana en SBF (Figura 4.4 D-F) las superficies se cubren con productos de corrosión (probablemente óxidos de magnesio/potasio). Al igual que para el sustrato AZ31, los productos de corrosión depositados sobre la muestras tratada en silicatos (Figura 4.4F) parecen distribuirse más homogéneamente sobre la superficie metálica y no se observan grandes depósitos blanquecinos, a diferencia de lo que se ve sobre las muestras control o tratadas con KOH (Figuras 4.4 D y E).

En la Figura 4.5 se presenta la aleación AZ91 con tratamientos electroquímicos: anodizado en KOH 0,1 mol/L y en KOH 5 mol/L, sin inmersión y luego de 7 días en SBF.



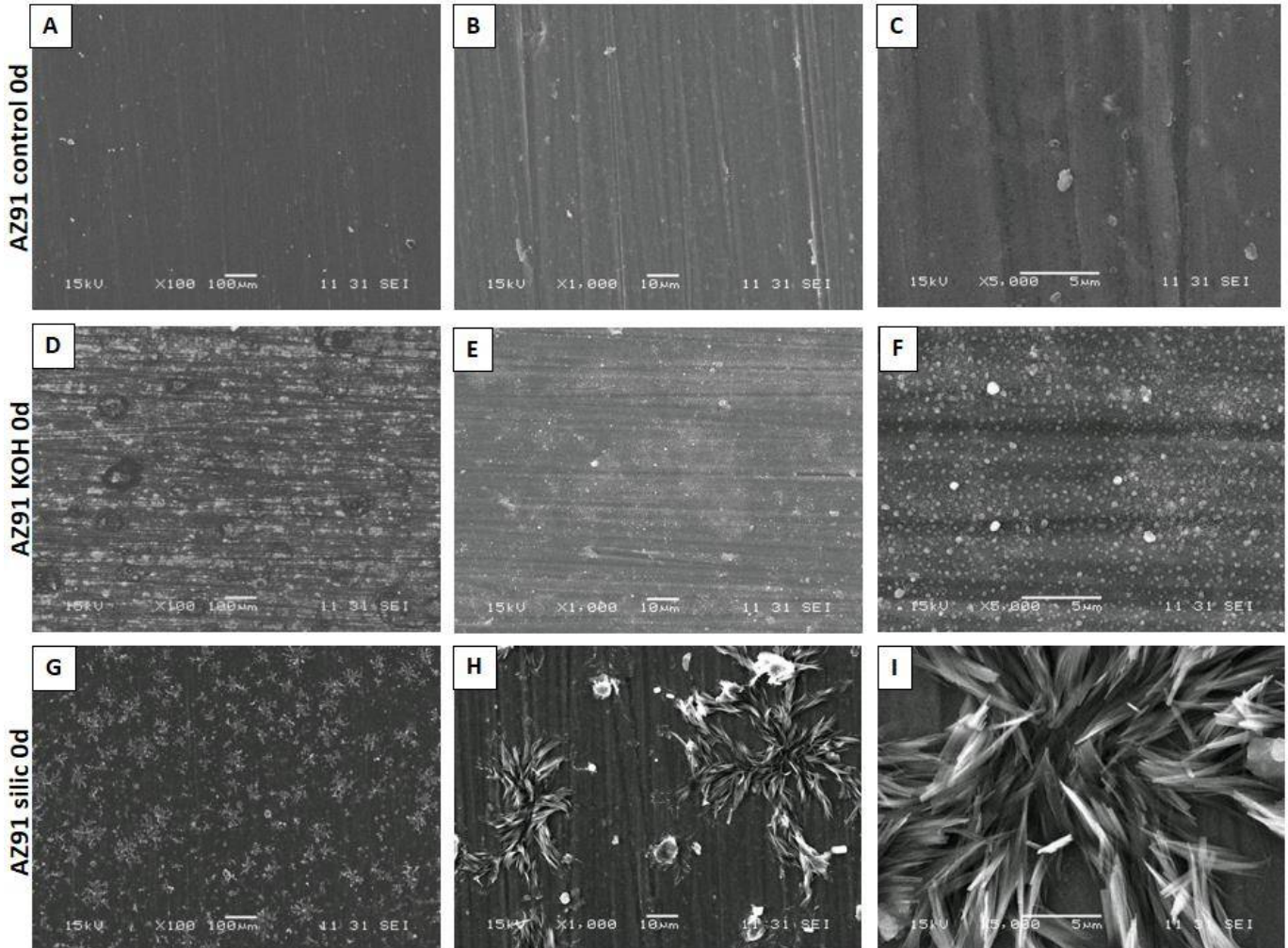
**Figura 4.5** - Imágenes microscopio óptico 100x aleación AZ91: A) anodizada en KOH 0,1 mol/L; B) anodizada en KOH 5 mol/L; C) anod0.1 con 7 días en inmersión en SBF; D) anod5 con 7 días en inmersión en SBF.

A diferencia de lo que ocurre con los tratamientos químicos, cuando se trata la aleación AZ91 electroquímicamente ya no se observan las líneas de pulido (Figura 4.5 A-B). El anodizado produce una superficie de aspecto rugoso que no permite ver el metal base. A estos aumentos no se observan cambios significativos luego de una semana de inmersión en SBF (Figura 4.5 C-D). La apariencia de las superficies anodizadas es similar a lo reportada por Francis *et al.*, en sus trabajos al anodizar AZ91 en soluciones alcalinas [76].

#### **4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

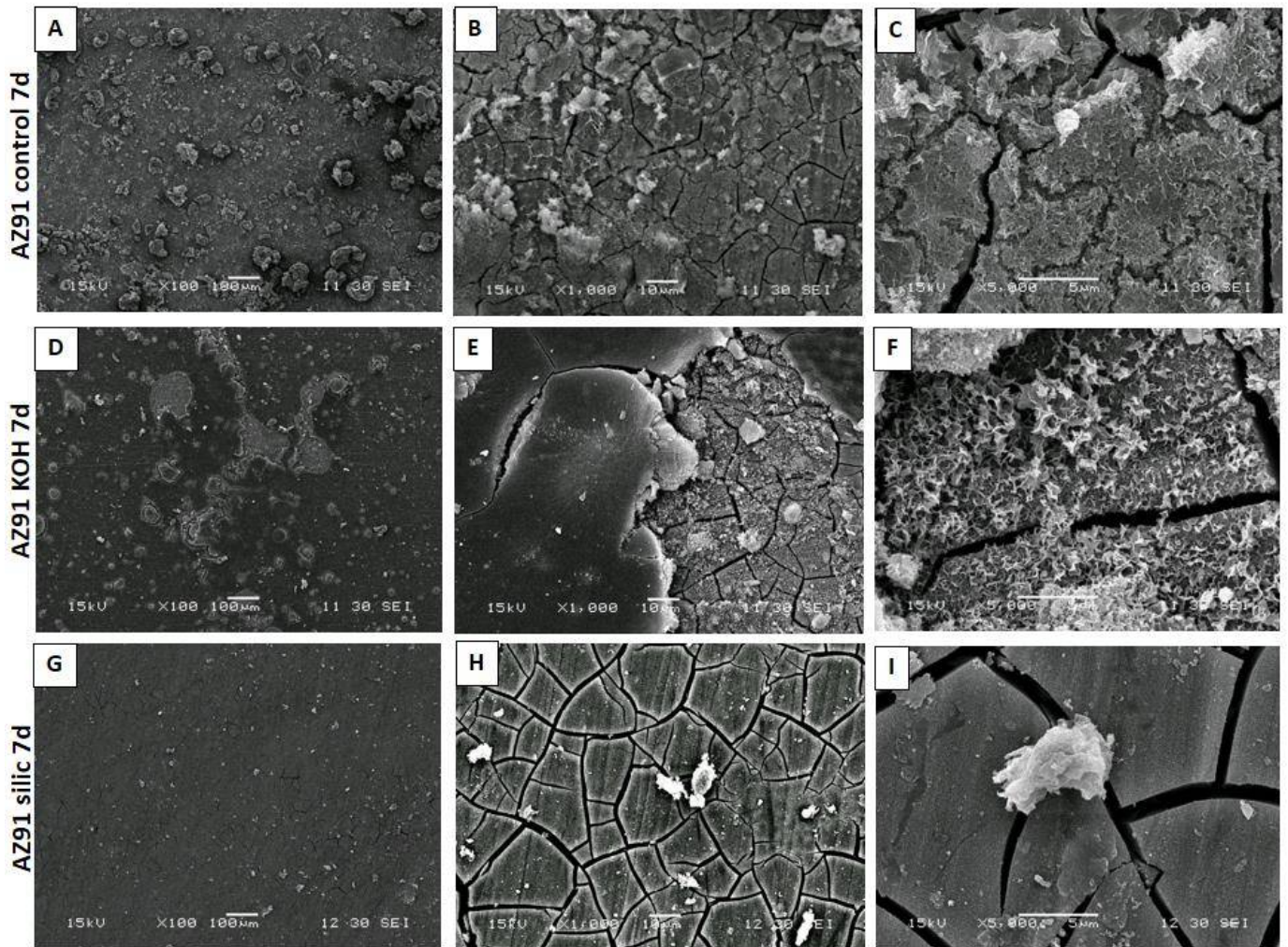
Sólo se realizó microscopía SEM a las muestras de la aleación AZ91 en las diez condiciones estudiadas: cinco condiciones superficiales a dos tiempos de inmersión en SFB (sin inmersión “0d” y una semana de inmersión en SBF “7d”). Se obtuvieron imágenes a diferentes aumentos (Figuras 4.6 - 4.10) en las cuales pueden observarse en detalle las características de las superficies de la muestras, desde fisuras hasta la morfología de los depósitos formados.

En la Figura 4.6 se observa la superficie de la aleación AZ91, control y con los dos tratamientos químicos (KOH y silic) sin inmersión mientras que en la Figura 4.7 se observan las imágenes de la misma aleación, frente a las mismas condiciones de tratamiento superficial pero luego de 7 días de inmersión en SBF.

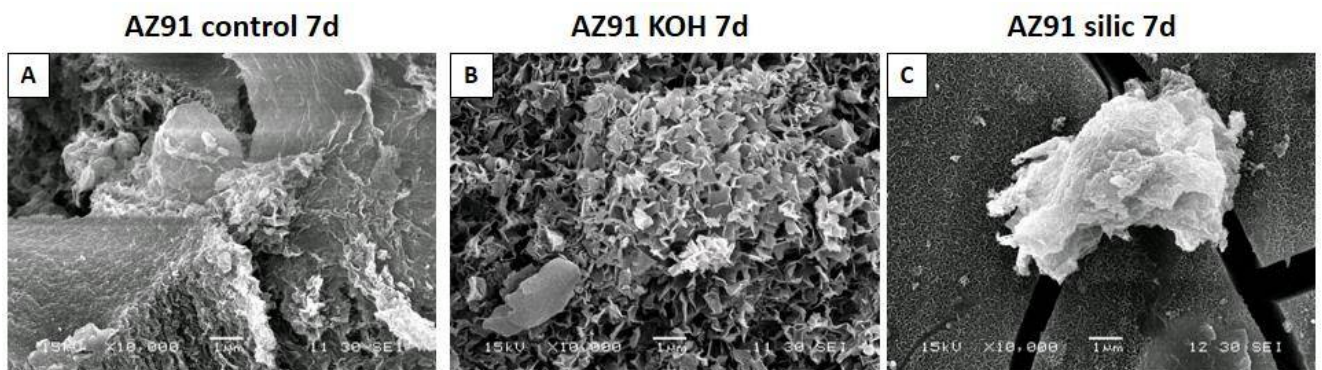


**Figura 4.6** – Imágenes SEM para aleación AZ91 sin inmersión A-C) control; D-F) tratada en KOH; G-I) tratada en silicatos.

A tiempo cero (Figura 4.6), en las tres condiciones superficiales se observan las líneas de pulido mencionadas en las imágenes de microscopía óptica. Además, en las Figuras 4.6 G-I se pueden ver claramente los depósitos irregulares mencionados con anterioridad que aparecen en la superficie al tratar la muestra en silicatos.



**Figura 4.7** - Imágenes SEM para aleación AZ91 luego de 7 días de inmersión en SBF A-C) control; D-F) tratada en KOH; G-I) tratada en silicatos.



**Figura 4.8** – Imágenes SEM para aleación AZ91 luego de 7 días de inmersión en SBF a 10000x: A) control; B) KOH; C) silic.

Luego de 7 días, las muestras se cubren, probablemente de óxidos/hidróxidos de magnesio (Figura 4.7). Se puede observar en los tres casos que estos films superficiales presentan fisuras (Figura 4.7 B, E y H). Algunos investigadores atribuyen la fractura de las superficies a la contracción volumétrica que se produce como consecuencia de la deshidratación de la superficie [46, 69]. Sobre estos óxidos se depositan algunos compuestos blanquecinos, los

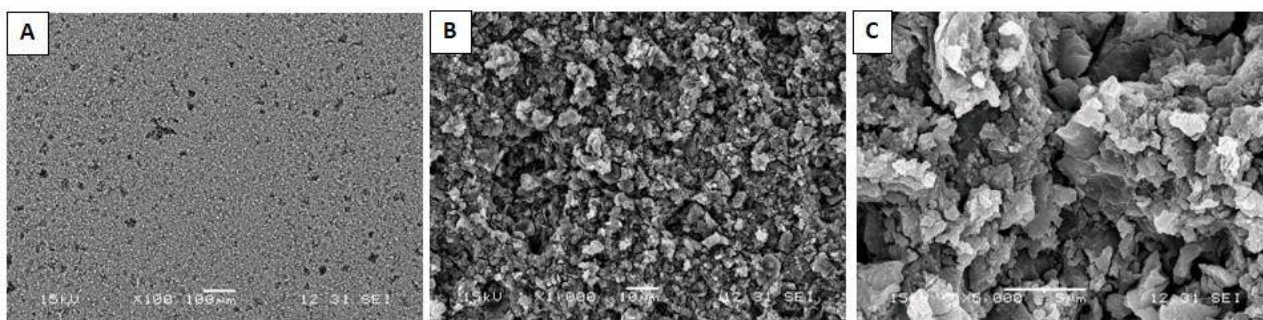
cuales se observan a mayores aumentos en la Figura 4.8. Estos resultados son muy similares a los publicados por Song *et al.*, quienes proponen que el film superficial fisurado que se forma sobre la aleación de magnesio está principalmente compuesto de  $Mg(OH)_2$  y las partículas blancas están principalmente compuestas por hidroxiapatita y fosfatos de magnesio [69]. Sin embargo, esto debería ser corroborado con los resultados de microscopía Raman.

En comparación con el control, en las muestras tratadas con KOH se forma una especie de film que cubre la superficie (Figura 4.7 D). Este film presenta defectos que permiten observar la superficie fisurada anteriormente mencionada, como se puede ver en la Figura 4.7E. Los depósitos blancos parecen encontrarse preferentemente sobre la superficie fisurada en lugar de sobre el film que se forma por encima (Figura 4.7F).

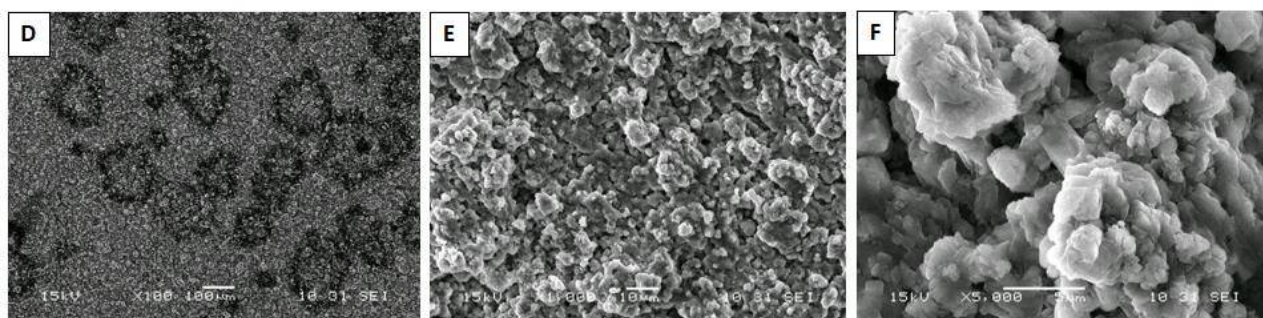
La muestra tratada en silicatos (Figura 4.7 G-I) presenta una superficie muy homogénea con sólo unos pocos depósitos en comparación con las dos condiciones anteriores.

En la Figura 4.9 se presentan las imágenes de la aleación AZ91 anodizadas en KOH 0,1 mol/L (A-C) y 5 mol/L (D-F) a tiempo cero de inmersión. Por su parte, en la Figura 4.10, se presentan las imágenes de la aleación AZ91 anodizadas en KOH 0,1 mol/L (A-C) y 5 mol/L (D-F) luego de 7 días de inmersión en SBF

#### AZ91 anod0.1 0d

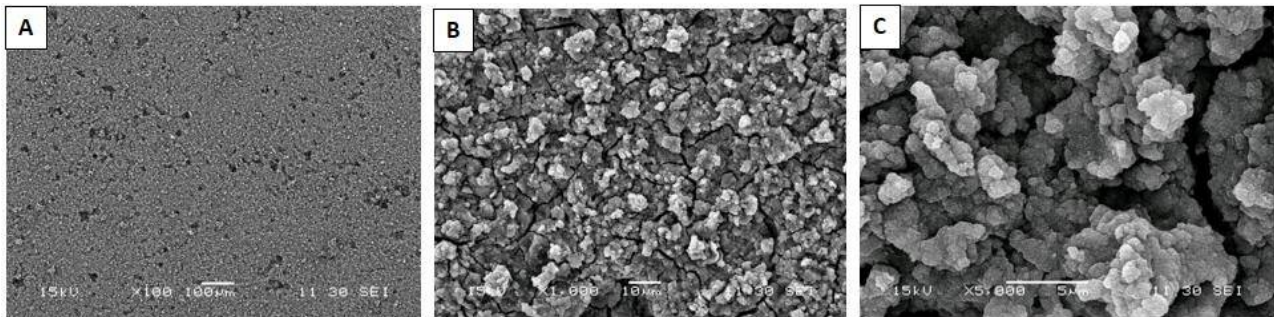


#### AZ91 anod5 0d

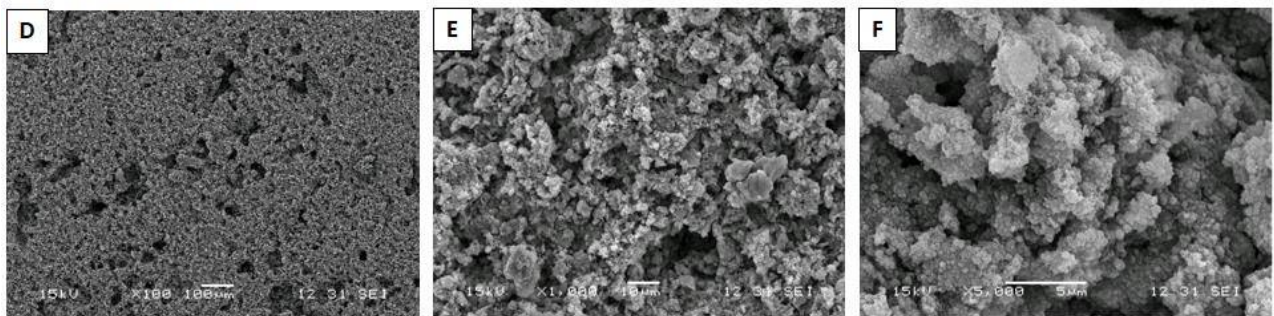


**Figura 4.9** – Imágenes SEM para aleación AZ91 anodizada sin inmersión: A-C) en KOH 0,1 mol/L; D-F) en KOH 5 mol/L.

### AZ91 anod0.1 7d



### AZ91 anod5 7d



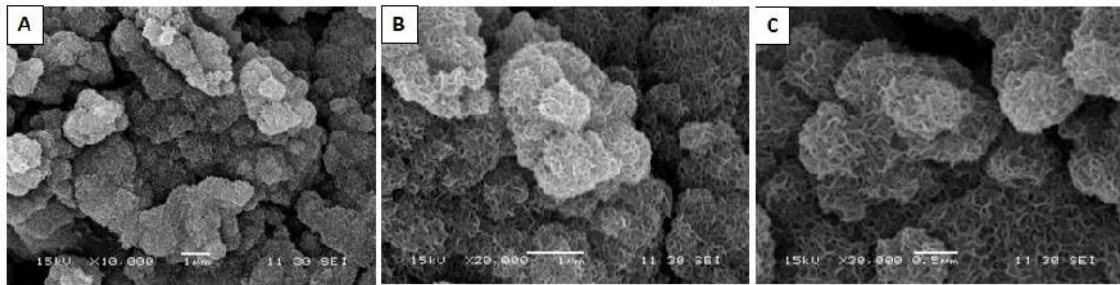
**Figura 4.10** – Imágenes SEM para aleación AZ91 anodizada luego de 7 días en inmersión en SBF: A-C) en KOH 0,1 mol/L; D-F) en KOH 5 mol/L.

Luego de ambos tratamientos de anodizado las superficies de la aleación de magnesio AZ91 (Figuras 4.9) se encuentran casi completamente cubiertas con un óxido. Puede observarse algunos poros y/o grietas en la película formada. Diferentes autores proponen que los recubrimientos obtenidos por anodizado son porosos y los diámetros de los poros suelen ir desde unos micrómetros hasta más de 10 micrómetros [65][61]. La corrosión probablemente comience por esos poros y/o fisuras. La apariencia de las superficies anodizadas obtenidas es similar a las reportadas por varios autores en sus trabajos al anodizar AZ91 en soluciones alcalinas [61, 65, 115]. La porosidad para el anodizado realizado en 0,1 mol/L (Figura 4.9 A) pareciera ser mayor que en el caso anodizado en 5 mol/L (Figura 4.9 D). Además en el caso del tratamiento de anodizado en 5 mol/L se observan unas “manchas” que no están presentes en el anodizado realizado en 0,1 mol/L. Luego de una semana en SBF (Figura 4.10) la muestra anodizada en KOH 0,1 mol/L presenta una porosidad similar a la de tiempo cero mientras que para la muestra anodizada en 5mol/L esta porosidad aumenta notablemente.

Las Figuras 4.11 y 4.12 muestran imágenes SEM de los anodizados a mayores aumentos en las cuales se pueden observar con mayor detalle la formación de compuestos sobre la superficie.

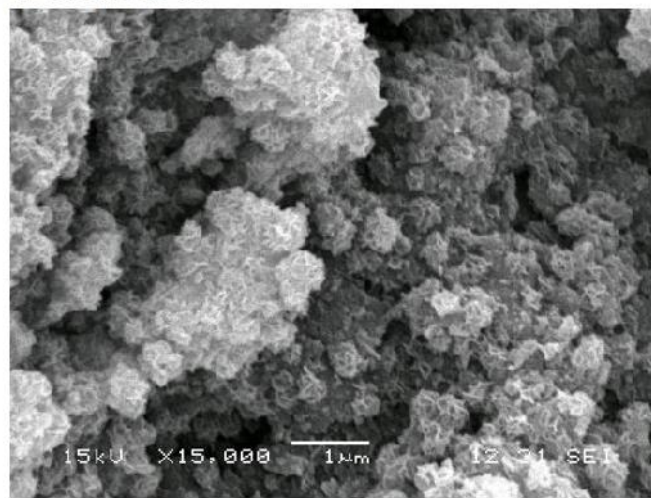


#### AZ91 anod0.1 7d



**Figura 4.11** – Imágenes SEM para aleación AZ91 anodizada en KOH 0,1 mol/L luego de 7 días de inmersión en SBF a mayores aumentos: A) 10000x; B) 20000x; C) 30000x.

#### AZ91 anod5 7d

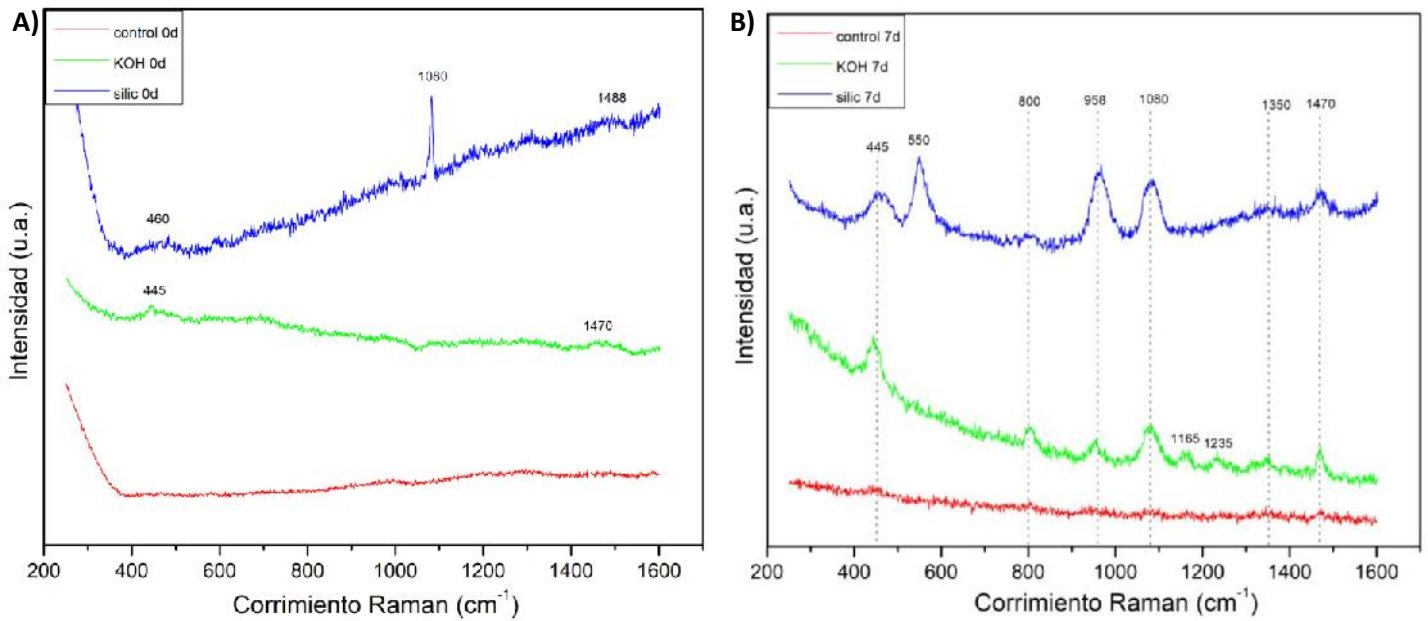


**Figura 4.12** – Imágenes SEM para aleación AZ91 anodizada en KOH 5 mol/L luego de 7 días de inmersión en SBF a 15000x.

Para ambos tratamientos electroquímicos al observar a mayores aumentos luego de 7 días en SBF (Figura 4.11 para anodizado en 0,1 mol/L y Figura 4.12 para anodizado en 5 mol/L) se puede ver el crecimiento de aglomerados voluminosos con una morfología de tipo coral con depósitos de forma acicular o escamada que podría corresponderse con la encontrada para la hidroxiapatita generada en SBF in vitro, según bibliografía [14, 22, 27, 116, 117]. A pesar de que algunos autores opinan que la morfología de la apatita tiene un aspecto tan característico que su formación podría ser identificada sólo por SEM [14], la realidad es que la microscopía SEM es una técnica que permite observar la presencia de compuestos sobre la muestra pero no permite identificar si el material formado es apatita o no, por lo que se complementa con otras técnicas superficiales como la espectroscopía Raman.

### 4.2.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 4.13 se presentan los espectros Raman obtenidos para la **aleación AZ31**. En cada gráfico se presentan para el mismo tiempo de inmersión las distintas condiciones superficiales estudiadas. En cada espectro se marcaron los números de onda correspondientes a los picos representativos. En la Tabla 4.1 se asigna el valor de cada pico a una vibración o rotación molecular específica, según bibliografía.

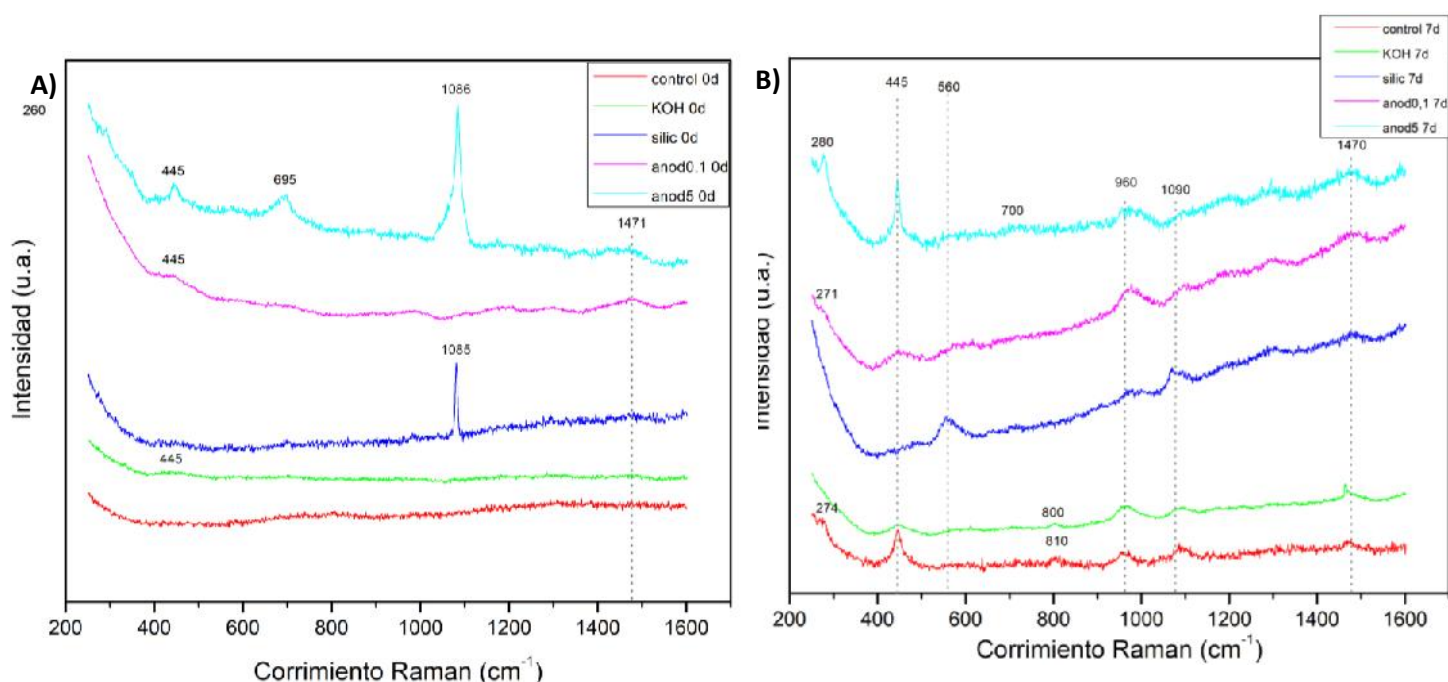


**Figura 4.13** - Espectros Raman para AZ31 distintas condiciones superficiales: A) sin inmersión, B) 7 días de inmersión en SBF

AZ31						Asignación
control		KOH		silic		
0d	7d	0d	7d	0d	7d	
	454	445	445	460	455	Mg(OH) <sub>2</sub> / hidroxitalcitas / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / MgO
					551	hidroxitalcitas/ Si-O-Si
	806		804		806	
	955		958		961	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	1080		1080	1080	1086	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / MgO
			1165			
			1235			
	1341		1347		1367	MgO
	1469	1475	1468	1488	1475	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

**Tabla 4.1** – Asignación de picos de espectros Raman para AZ31

En la Figura 4.14 se presentan los espectros Raman obtenidos para la **aleación AZ91**. De la misma forma que para AZ31, en cada gráfico se compara para el mismo tiempo de inmersión en SBF las distintas condiciones de la aleación AZ91. En la Tabla 4.2 se asigna el valor de cada pico marcado en el gráfico a una vibración o rotación molecular, según bibliografía.



**Figura 4.14** - Espectros Raman para AZ91 distintas condiciones superficiales: A) sin inmersión, B) luego de 7 días de inmersión en SBF

AZ91										Asignación
control		KOH		silic		anod0,1		anod5		
0d	7d	0d	7d	0d	7d	0d	7d	0d	7d	
	274						271		280	Mg(OH) <sub>2</sub> / MgO
	445	445	448		475	445	447	445	445	Mg(OH) <sub>2</sub> / hidroxitalcitas / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / MgO
			565		563		585		563	hidroxitalcitas / PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / Si-O-Si
									695	
	810		800							
	965		965		976		976		976	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
	1089		1096	1085	1080		1098	1086	1106	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> / CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> / MgO
	1470	1478	1466	1481	1485	1471	1470	1462	1471	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>

**Tabla 4.2** – Asignación de picos de espectros Raman para AZ91

Para ambas aleaciones se observa una banda con centro alrededor de los 445 cm<sup>-1</sup> que indica la presencia de hidróxido de magnesio (Mg(OH)<sub>2</sub>) [63, 68, 118–120], el cual se forma cuando las muestras se ponen en contacto con un medio acuoso. Este pico aparece en todas las condiciones excepto en ambos controles sin inmersión ya que éstos fueron los únicos que no tuvieron exposición a ninguna sustancia acuosa. Bland *et al.* y Zimmer *et al.* también reportan que la formación de Mg(OH)<sub>2</sub> puede observarse a corrimientos a 277 cm<sup>-1</sup> [63, 68, 118–120]. En los espectros obtenidos, estas bandas aparecen únicamente en las muestras de AZ91 control 7d y anodizadas en 0,1 mol/L y 5 mol/L con 7 días de inmersión. La presencia de estos

desplazamientos en  $277\text{ cm}^{-1}$  y  $445\text{ cm}^{-1}$  confirman la formación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , demostrando que hay degradación en contacto con agua, incluso en las muestras sin inmersión en SBF que fueron tratadas por 19 horas en soluciones acuosas.

Por otro lado, según Akram *et al.* y Zimmer *et al.* los picos alrededor de los  $270\text{ cm}^{-1}$  y los  $440\text{ cm}^{-1}$  también pueden atribuirse al MgO [63, 121]. Según Xin *et al.*, el MgO podría provenir de la deshidratación del hidróxido de magnesio (de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a  $\text{MgO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) al retirar las muestras de la solución [46].

Según Kloprogge [122], alrededor de  $450\text{ cm}^{-1}$  y  $550\text{ cm}^{-1}$  se encuentran las bandas características de los compuestos de magnesio y aluminio, conocidos como hidroxitalcitas (hidroxi-carbonatos de Mg y Al). Este autor reporta que los modos de translación en Al-OH se observan en dos bandas Raman a  $465\text{--}477$  y  $547\text{--}553\text{ cm}^{-1}$  y los modos de translación en Mg-OH se observan en dos bandas Raman a  $464\text{--}477$  y  $547\text{--}553\text{ cm}^{-1}$  por lo que no se puede hacer una distinción entre los modos de translación de Mg-OH o Al-OH [122]. Por lo tanto, la banda ancha entre  $400$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  con centro alrededor de  $445\text{ cm}^{-1}$  que aparece en todos los espectros estudiados (excepto “control 0d” para ambas aleaciones) también podría asignarse a una combinación de Mg-OH y Al-OH, los cuales pueden haberse formado al poner las aleaciones en contacto con soluciones acuosas. Además, para las muestras AZ91 con inmersión en SBF y para la aleación AZ31 con inmersión tratada en silicatos, aparece otra banda ancha en torno  $560\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a estas hidroxitalcitas.

Según distintos autores, alrededor de estos valores de frecuencia también aparecen bandas relacionadas a enlaces de los fosfatos presentes en la apatita ( $435\text{ cm}^{-1}$  y  $580\text{ cm}^{-1}$ ) que se pueden formar luego de que las muestras estén en inmersión en SBF [74, 108, 123, 124]. Se espera que estas bandas sólo aparezcan en las muestras que hayan estado en inmersión en SBF ya que son las que tienen posibilidad de formar estos compuestos. La banda alrededor de  $450\text{ cm}^{-1}$  se encuentra en todas las muestras debido a que también se asigna al hidróxido de magnesio, pero sólo en las muestras en SBF aparecen picos alrededor de los  $550\text{ cm}^{-1}$  que podrían verificar la presencia de estos enlaces fosfato.

En el caso de las aleaciones AZ31 y AZ91 tratadas en silicatos el pico en torno a los  $560\text{ cm}^{-1}$  también podría atribuirse a la flexión del enlace Si-O-Si [125, 126], aunque en ese caso sería difícil explicar por qué no aparece a tiempo cero.

En todos los casos ensayados luego de inmersión por 7 días en SBF, se observa una banda alrededor de los  $965\text{ cm}^{-1}$  característica del estiramiento simétrico de los compuestos fosfato presentes en la hidroxiapatita carbonatada (HAC) generada *in vitro* [13, 74, 108, 120, 126–128].

También en todas las muestras luego de inmersión, se observa una banda en torno a los  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Este pico se puede atribuir tanto al estiramiento asimétrico de los enlaces P-O de la hidroxiapatita formada [13, 74, 108] como a los carbonatos presentes en la hidroxiapatita carbonatada (HAC) [68, 80, 128–133]. Es importante mencionar que las bandas de los fosfatos también pueden corresponder a la precipitación de fosfatos de magnesio insoluble -  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  - que pueden ocurrir cuando las muestras quedan inmersas en SBF [46, 134].

Así, se comprueba que luego de 7 días en contacto con SBF hay formación de compuestos relacionados a la apatita sobre las superficies analizadas, por lo que puede inferirse que las superficies podrían ser bioactivas [14, 116]. Sin embargo, en algunas muestras sin inmersión (todas excepto para ambas aleaciones control y KOH) estos picos alrededor de  $1090\text{ cm}^{-1}$  también aparecen. Según lo reportado por Zimmer et al. [63] y Weber et al. [68] este pico alrededor de los  $1100\text{ cm}^{-1}$  puede ser debido a la presencia de MgO o carbonatos.

El pico que se obtiene en torno a los  $1350\text{ cm}^{-1}$  sólo en el caso de la aleación AZ31 a 7 días de inmersión en SBF, en las tres condiciones experimentales, según Akram *et al.*, puede ser atribuido a la presencia de MgO [121].

Luego, en todos los espectros, menos en los controles sin inmersión, se observa un pico alrededor de los  $1470\text{ cm}^{-1}$  que se podría atribuir a los carbonatos ya sea formados como consecuencia de la presencia de  $\text{CO}_2$  del aire en contacto con las soluciones acuosas [135] o presentes en la HAC en el caso de las muestras con inmersión en SBF [131, 136].

Por lo tanto, en general ambas aleaciones luego de 7 días en contacto con SBF presentan una combinación de MgO,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , carbonatos y fosfatos en la superficie, lo que puede relacionarse directamente con los depósitos observados por microscopía óptica y microscopía SEM (para la aleación AZ91).

#### 4.2.4 Rugosidad superficial

En este apartado se presentan los resultados de las medidas de rugosidad de las muestras ensayadas. En virtud de los resultados obtenidos para la aleación AZ31, sólo le realizaron mediciones en las condiciones estudiadas sobre la aleación AZ91.

Por cada medición de rugosidad realizada se obtuvieron 3 gráficos: perfil compuesto (Figura 4.15), perfil de ondulación (Figura 4.16) y el perfil de rugosidad propiamente dicho (Figuras 4.17 – 4.19). Como se explicó en la introducción, se debe excluir el perfil de ondulación del compuesto para obtener el perfil de rugosidad que es el que realmente nos interesa.

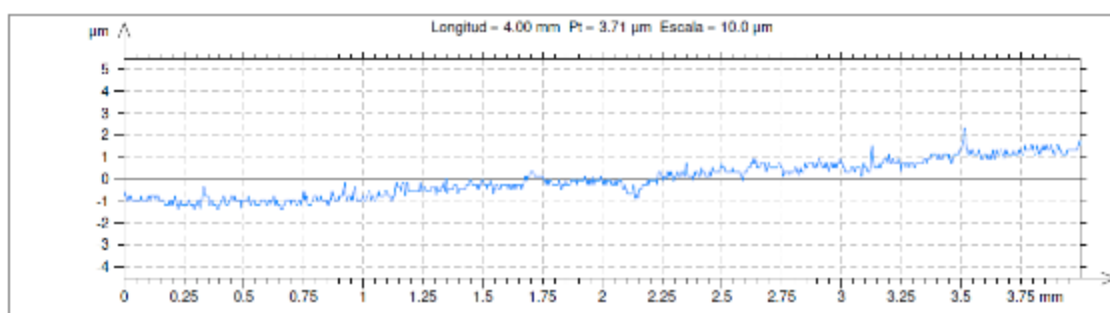
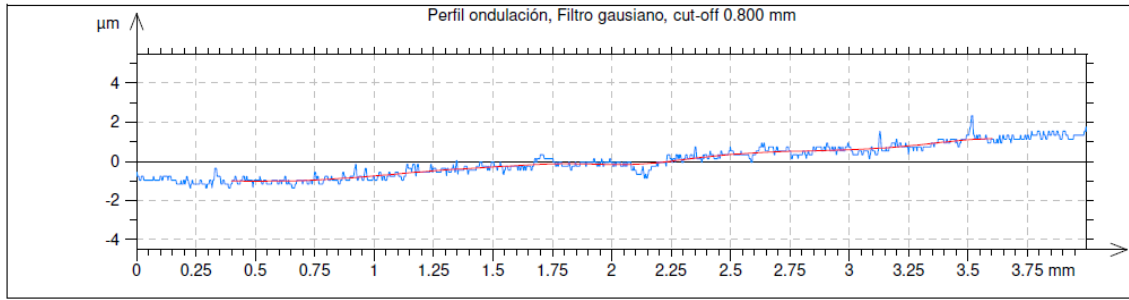
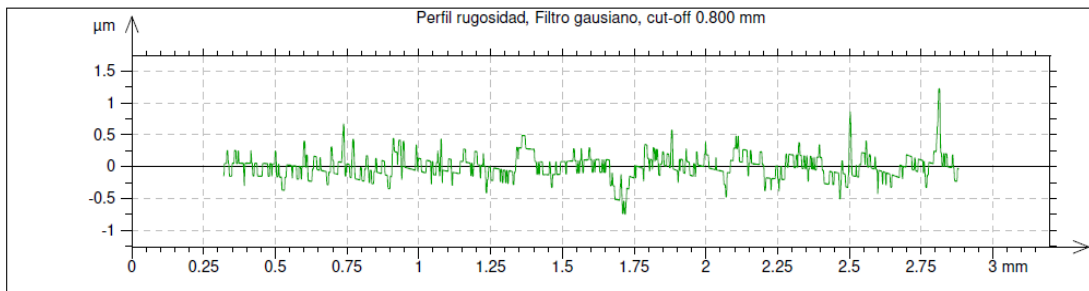


Figura 4.15 – Ejemplo de perfil compuesto obtenido (pertenece a AZ91 control 0d)



**Figura 4.16** – Ejemplo de perfil de ondulación obtenido (pertenece a AZ91 control 0d)

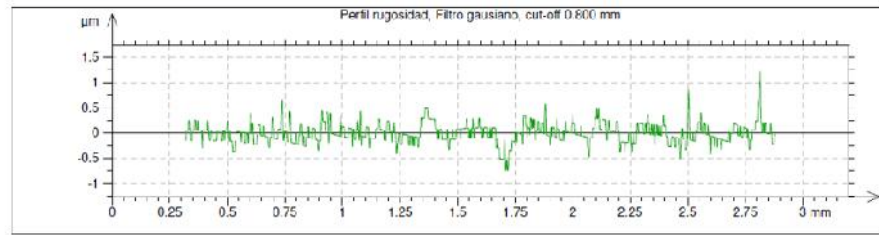


**Figura 4.17** – Ejemplo de perfil de rugosidad obtenido (pertenece a AZ91 control 0d)

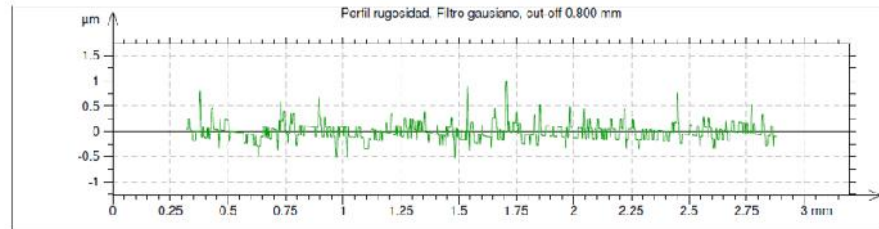
Los gráficos de la Figura 4.18 corresponden directamente a los perfiles de rugosidad medidos de las muestras de AZ91 en las distintas condiciones superficiales (sin inmersión). En la Figura 4.19 se presentan los perfiles medidos en las muestras de AZ91 anodizadas y dejadas en SBF por 7 días.

SIN INMERSIÓN (t=0d)

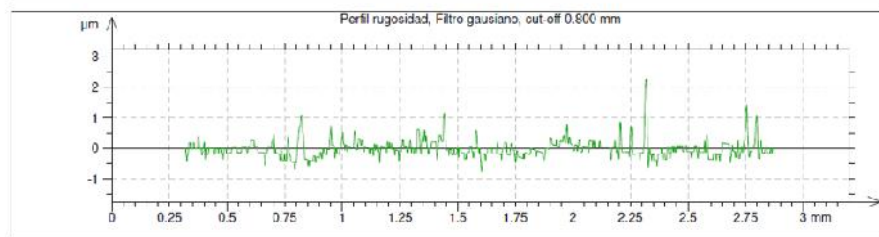
AZ91 control



AZ91 KOH

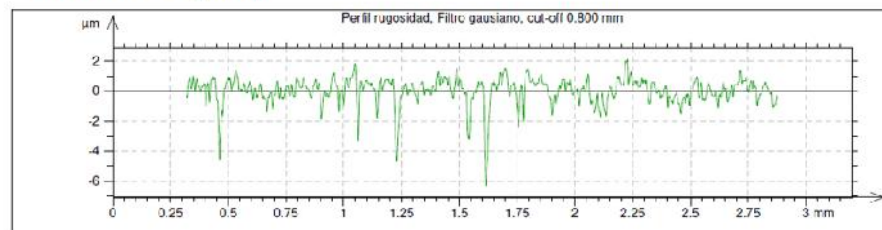


AZ91 silic



SIN INMERSIÓN (t=0d)

AZ91 anod0,1



AZ91 anod5

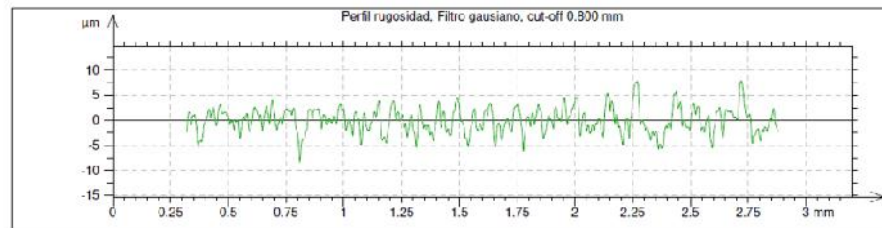


Figura 4.18 – Perfil de rugosidad de AZ91 desnudo (control) y con distintos tratamientos superficiales.

7 DÍAS DE INMERSIÓN EN SBF (t=7d)

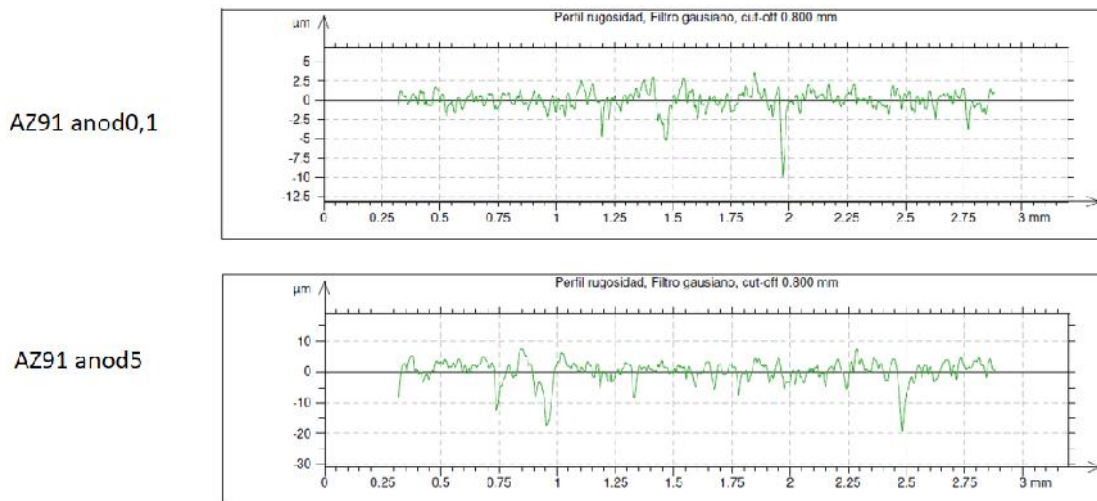


Figura 4.19 – Perfil de rugosidad de AZ91 anodizados, luego de una semana de inmersión en SBF.

La rugosidad, en cada caso, se determinó con los parámetros de amplitud Ra (valor medio de la rugosidad) y Rz (rugosidad media). Estos valores se presentan en la Tabla 4.3.

SIN inmersión en SBF		
condición superficial	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
<b>control</b>	0,137 $\pm$ 0,008	1,03 $\pm$ 0,05
<b>KOH</b>	0,13 $\pm$ 0,02	1,2 $\pm$ 0,2
<b>silic</b>	0,18 $\pm$ 0,03	1,8 $\pm$ 0,4
<b>anod0.1</b>	0,66 $\pm$ 0,03	6,8 $\pm$ 0,3
<b>anod5</b>	2,2 $\pm$ 0,3	13 $\pm$ 4
7 días de inmersión en SBF		
condición superficial	Ra ( $\mu\text{m}$ )	Rz ( $\mu\text{m}$ )
<b>anod0.1</b>	0,92 $\pm$ 0,07	7,2 $\pm$ 1,4
<b>anod5</b>	2,7 $\pm$ 0,4	18 $\pm$ 3

Tabla 4.3 – Parámetros Ra y Rz que caracterizan la rugosidad de AZ91 con sus diferentes condiciones superficiales.

Todos los tratamientos aumentan la rugosidad si se compara con la aleación desnuda (control), sobre todo hay un aumento significativo de la rugosidad con los anodizados, lo cual puede deberse a la porosidad de la capa de óxido formada.

Según bibliografía [86], los valores de Ra esperables para un pulido liso se encuentran entre 0,1 – 0,4  $\mu\text{m}$  mientras que para una muestra anodizada se encuentran en el rango de 0,2 – 0,8  $\mu\text{m}$ . En el caso de la muestra control, es decir, la aleación de magnesio desnuda, el Ra obtenido (0,129 – 0,145  $\mu\text{m}$ ) concuerda con lo esperado. En el caso de los anodizados (sin inmersión), la muestra con anodizado 0,1 mol/L entra en el rango esperado mientras que la muestra anodizada 5 mol/L no. Esto puede deberse a que los productos de corrosión que se generan por el



anodizado a más altas concentraciones son más voluminosos y no tan compactos, lo que se reflejaría en un aumento de los valores de Ra.

Por otro lado, los valores obtenidos de Rz son mayores para las muestras anodizadas que para las muestras desnudas y con tratamientos químicos. Esto puede relacionarse con que la morfología del óxido poroso formado por anodizado tiene distancias mayores pico-valle que en el caso del magnesio desnudo o que la muestra con una simple película química, donde la distancia entre pico y valle se debe simplemente al pulido realizado a las muestras.

Luego de inmersión en SBF por una semana, la rugosidad de las muestras anodizadas se incrementa respecto a la muestras sin inmersión probablemente por la formación de productos de corrosión sobre la superficie así como por la degradación localizada de la capa de óxido que produce un aumento adicional de la profundidad de los valles.

### 4.3 Caracterización electroquímica

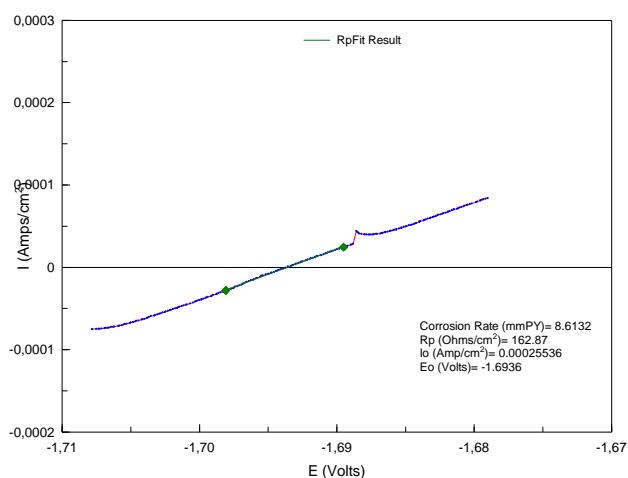
Como se indicó en la Sección 3.5.2.2, previo a cada ensayo de Rp, EIS y polarización se realizó la medida del potencial de circuito abierto con el objetivo de verificar la estabilidad en el potencial de corrosión y así asegurar la validez de los ensayos.

#### 4.3.1 Aleación AZ31

En este apartado se presentan los resultados electroquímicos para las condiciones superficiales estudiadas sobre la aleación AZ31: control, KOH 0,1 mol/L (“KOH”) y Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0.1 mol/L en KOH 0,1 mol/L (“silic”), sin inmersión previa en SBF (“0d”).

##### 4.3.1.1 Resistencia a la polarización

En la Figura 4.20 se presenta uno de los resultados de los ensayos de resistencia a la polarización realizados con el fin de mostrar el tratamiento de los datos. Para obtener valores de resistencia a la polarización del sistema (Rp), se determinaron las pendientes de las rectas utilizando el *software* CView2 [112].



**Figura 4.20** – Ejemplo de determinación de Rp a partir de datos del ensayo de resistencia a la polarización para AZ31 control 0d.

La resistencia total medida por el ensayo de resistencia a la polarización es la suma de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ) [93]. Según Jones, los efectos de resistencia óhmica en las medidas de resistencia a la polarización usualmente pueden ser despreciados ya que, en general, la resistencia del electrolito es baja comparada a la resistencia a la polarización y, por lo tanto, la resistencia medida resulta ser casi idéntica a  $R_p$  [93]. Sin embargo, este autor también aclara que cuando la resistencia a la solución no es despreciable respecto al valor de pendiente obtenida puede producirse un error experimental significativo en la determinación de  $R_p$  [93]. En el presente trabajo, la resistencia de la solución se calculó como el promedio de las resistencias de solución obtenidas al modelar los espectros de impedancias adquiridos en EIS (ver apartado 4.3.1.2). La  $R_{sol}$  promedio resultó  $91 \pm 5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  y, frente al valor de las pendientes obtenidas, no puede despreciarse. Por lo cual, se debió descontar la resistencia óhmica de la solución a los valores obtenidos. En la Tabla 4.4 se presentan directamente los promedios de las resistencias de polarización para cada condición estudiada (que resultan de descontar la  $R_{sol}$  a la pendiente obtenida), junto con su error estándar.

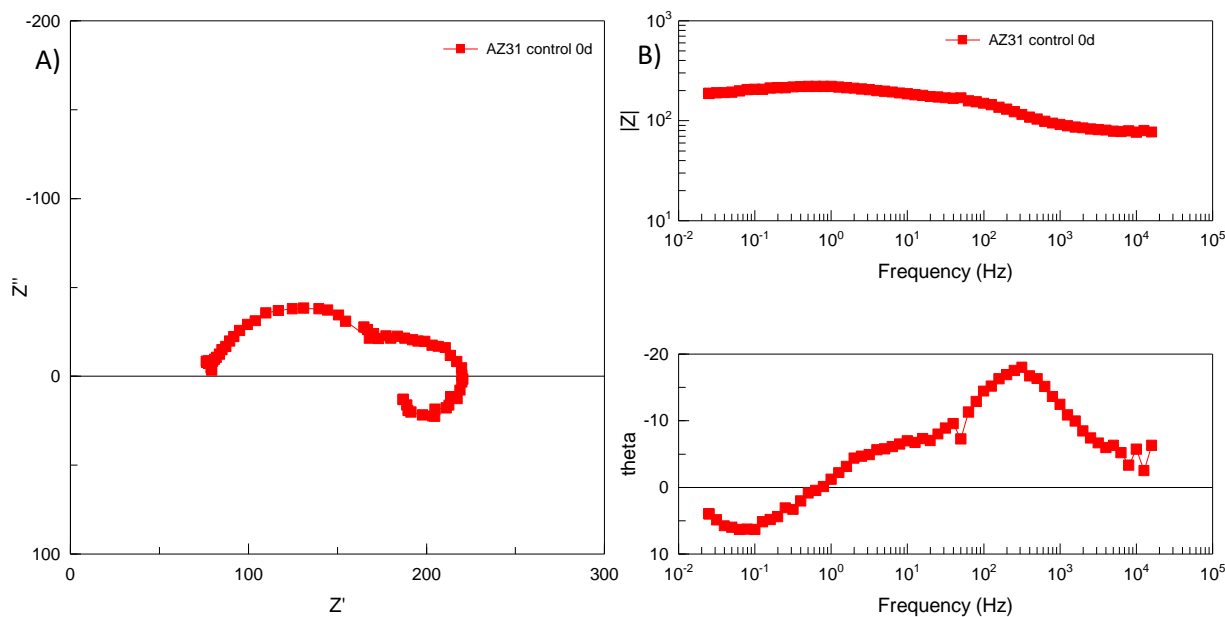
<b>AZ31</b>	
condición	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
control 0d	$73 \pm 19$
KOH 0d	$115 \pm 20$
silic 0d	$60 \pm 26$

**Tabla 4.4** – Resistencia a la polarización AZ31.

Los resultados de  $R_p$  obtenidos para las tres condiciones estudiadas sobre la aleación AZ31 son similares teniendo en cuenta la dispersión que presentan. Si bien pareciera haber una leve mejora en la  $R_p$  con el tratamiento químico en KOH y una desmejora con el tratamiento en silicatos, éstas no son significativas. El valor de  $R_p$  se asocia a la resistencia a la corrosión del material, un mayor valor de resistencia de polarización implica una velocidad de corrosión menor. Por lo tanto, que los valores de  $R_p$  sean similares quiere decir que las tres condiciones presentan una resistencia a la corrosión comparable en las condiciones de estudio utilizadas, es decir, que los tratamientos superficiales sobre esta aleación no parecen haber realizado alguna mejora.

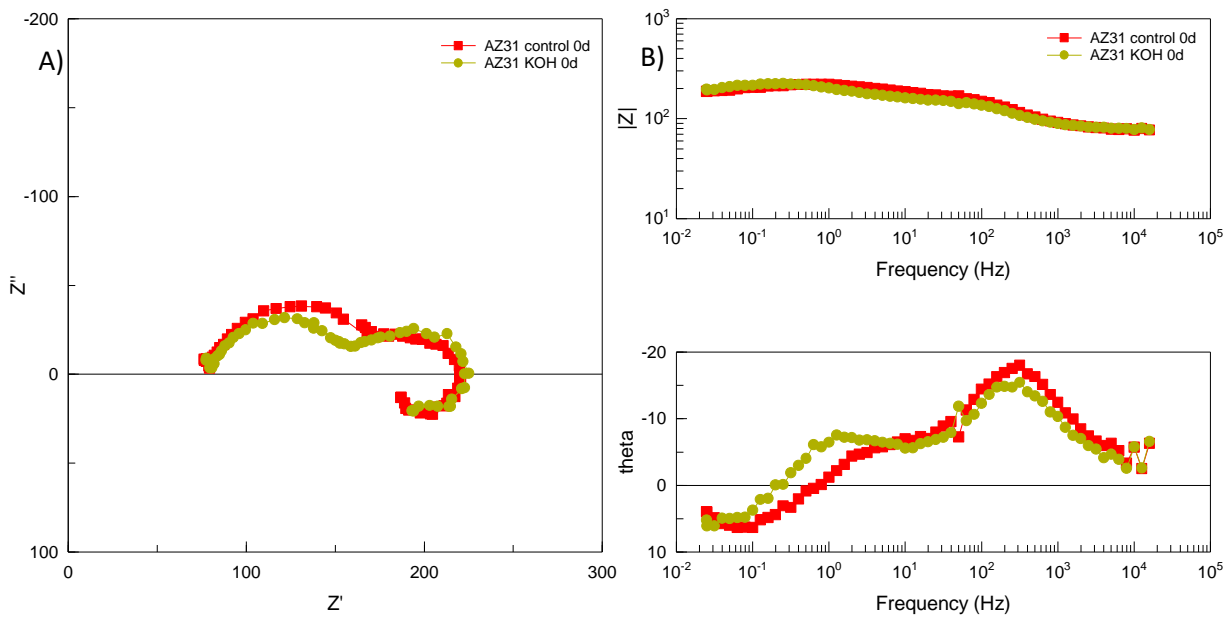
#### **4.3.1.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

En las Figuras 4.21 - 4.23 se presentan los gráficos de Nyquist y Bode obtenidos del ensayo de impedancia para las condiciones estudiadas de la aleación AZ31: metal desnudo (“control”), tratado en hidróxido de potasio 0,1 mol/L (“KOH”) y tratado en silicatos 0,1 mol/L (“silic”). En esta sección se comparan los resultados obtenidos para cada tratamiento químico frente al control, todos ensayados sin inmersión previa en SBF (“0d”).



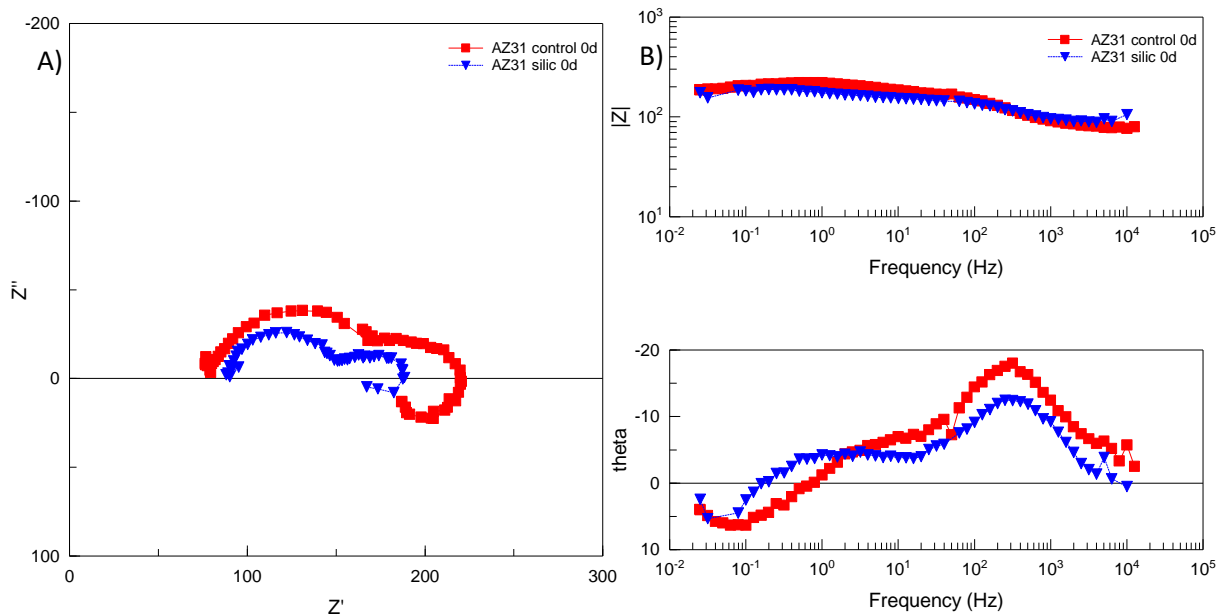
**Figura 4.21** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ31 control.

En la Figura 4.21 se observa el comportamiento de la aleación AZ31 utilizada como control. Pueden distinguirse dos constantes de tiempo, que en el diagrama de Nyquist se presentan como dos semicírculos mientras que en el diagrama de Bode se ven como cambios de pendiente en el gráfico de módulo de impedancia ( $|Z|$ ) vs frecuencia y como máximos en el gráfico de ángulo vs frecuencia. Cada constante de tiempo puede asociarse a un proceso diferente ocurriendo sobre la superficie. El comportamiento de alta frecuencia en EIS está asociado con la penetración de electrolito, incluida la absorción de agua y la intrusión del electrolito en los poros, por lo tanto, a altas frecuencias se pueden determinar las propiedades de los productos de corrosión y de las modificaciones superficiales que se encuentran sobre el electrodo. Mientras que la segunda constante de tiempo capacitiva que se ve a frecuencias medias da información importante sobre el proceso de corrosión sobre el electrodo que se produce cuando el electrolito toma contacto con el metal a través de los caminos que se forman en el óxido [46, 102]. Además, se observa un *loop* inductivo en la zona de bajas frecuencias que suele relacionarse a diversos efectos entre los que se destacan especies intermediarias adsorbidas sobre la superficie del electrodo y/o corrosión localizada [38, 102]. El *loop* inductivo se evidencia en el diagrama de Nyquist mediante una componente imaginaria  $Z''$  positiva y una componente real  $Z'$  decreciente hacia menores frecuencias; mientras que en el diagrama de Bode de ángulo de fase ( $\theta$ ) vs frecuencia puede observarse cuando el valor de  $\theta$  adopta valores positivos.



**Figura 4.22** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ31 KOH comparada a control.

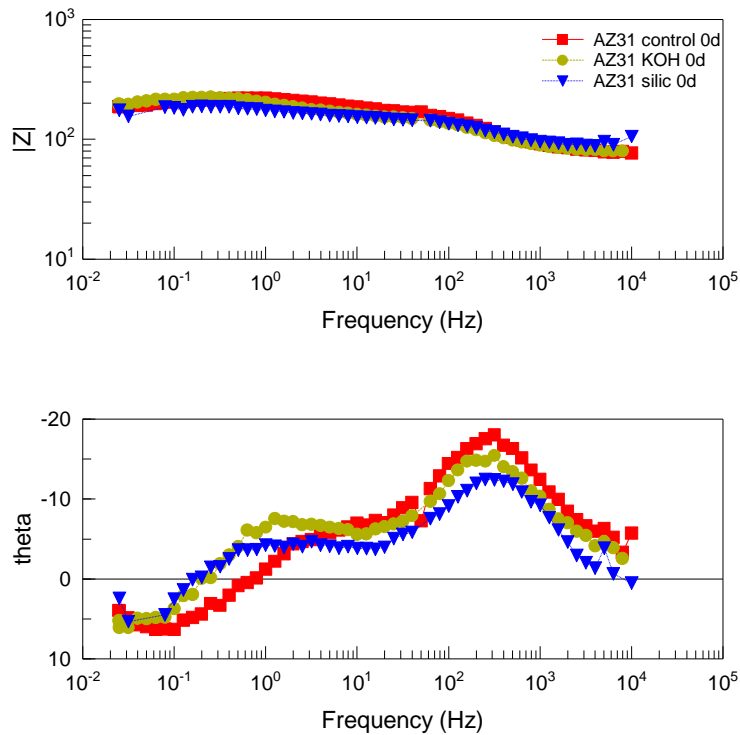
La Figura 4.22 muestra los resultados obtenidos luego del tratamiento por inmersión en KOH. Puede observarse que el mismo no presenta un efecto marcado sobre la aleación AZ31. La aleación tratada presenta dos constantes de tiempo y un *loop* inductivo, con una forma casi idéntica al control.



**Figura 4.23**– Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ31 silic comparada a control.

En la Figura 4.23 se observa el efecto del tratamiento con silicatos sobre la aleación AZ31. La aleación tratada en silicatos también presenta dos constantes de tiempo y un *loop* inductivo, como en los dos casos anteriores.

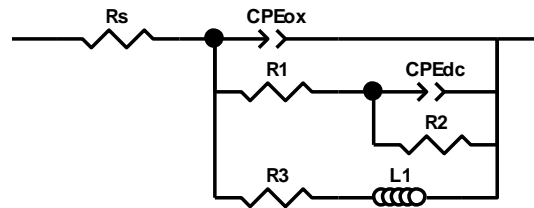
Por lo tanto, si se compara el efecto de los dos tratamientos por inmersión con el del sustrato AZ31 desnudo se advierte que no se observan diferencias apreciables entre ellos. Las tres condiciones presentan el mismo comportamiento: dos constantes de tiempo y un *loop* inductivo que puede relacionarse con especies adsorbidas sobre la superficie. Además, en el diagrama de Bode (Figura 4.24) se observa claramente en el gráfico de  $|Z|$  vs frecuencia que todas presentan la misma impedancia total (cuando se extrapola a frecuencias tendiendo a cero) y las mismas pendientes en la zona de frecuencias medias, asociadas a las capacidades de los sistemas bajo estudio.



**Figura 4.24** – Diagrama de Bode para las tres condiciones estudiadas sobre AZ31.

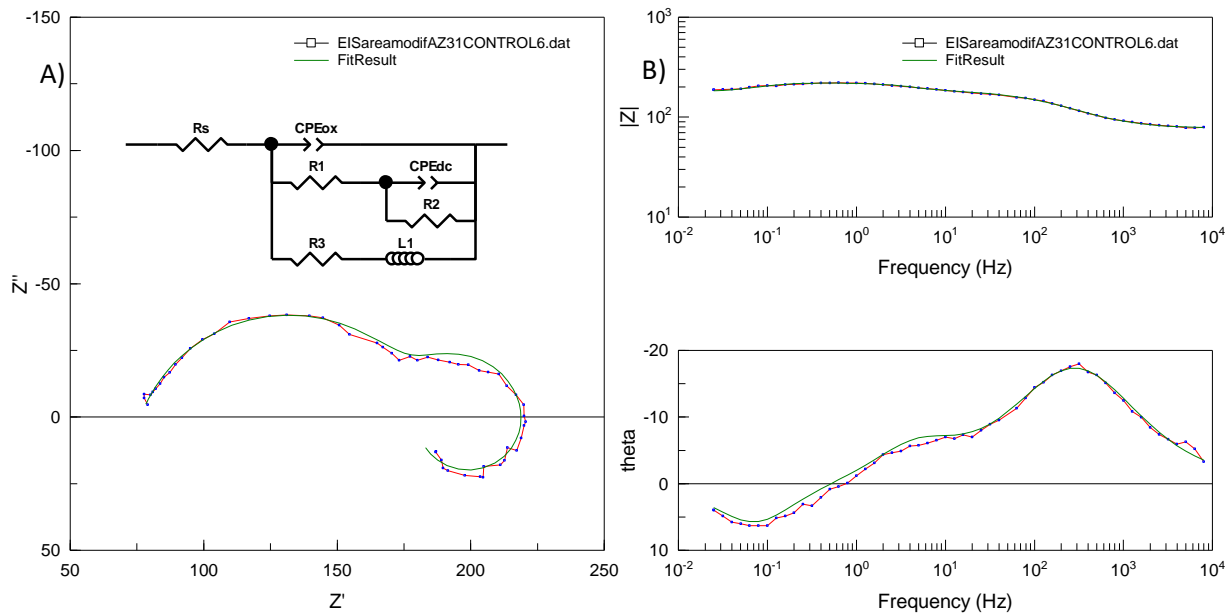
Los espectros de impedancias obtenidos para todas las muestras fueron modelados a través de circuitos eléctricos equivalentes con el fin de cuantificar los resultados y facilitar la interpretación de los procesos físicos que ocurren en el sistema. La Figura 4.25 muestra el circuito empleado para modelar los resultados obtenidos con la aleación AZ31. La selección de un circuito equivalente adecuado no es trivial, ya que cada elemento debe ser explicado físicamente en función de las características del sistema en estudio. En este caso, el modelo presenta cuatro resistencias, las cuales corresponden a la resistencia de la solución ( $R_s$ ), la resistencia de la película superficial o del electrolito en los poros del óxido ( $R_1$ ), la resistencia a la transferencia de carga en la superficie del metal ( $R_2$ ) y la resistencia de las especies adsorbidas sobre la superficie ( $R_3$ ). Luego, en lugar de capacitores ideales se utilizaron CPE (elementos de fase constante) o “capacitores con pérdidas”, ya que el ángulo de fase es menor que  $-90^\circ$  [69][137]. Cada uno de estos CPE (Ecuación 17) se encuentra definido por una pseudocapacitancia  $Q$  afectada por un coeficiente  $\alpha$  asociado a la homogeneidad del sistema (siendo 1 el valor correspondiente a un capacitor ideal) [99]. Luego el CPEox representa la

pseudocapacitancia del recubrimiento u óxido mientras que  $CPE_{dc}$  la correspondiente a una doble capa electroquímica. En la interfaz entre el metal y el electrolito circundante existe una doble capa eléctrica que se forma cuando los iones de la solución se adsorben sobre la superficie del electrodo. El electrodo cargado está separado de los iones por un pequeño espacio aislante, por lo que el metal sumergido en un electrolito se comportará como un [99]. Por último,  $L1$  representa la inductancia asociada con especies adsorbidas sobre la superficie. Este tipo de circuitos son comúnmente utilizados para modelar óxidos porosos o recubrimientos sobre una superficie metálica [138].



**Figura 4.25** – Circuito equivalente para el modelado de la aleación AZ31.

En los gráficos de la Figura 4.26 se presenta, a modo de ejemplo, el ajuste del modelo circuital a los datos experimentales de la aleación AZ31 control. Se puede ver el buen ajuste de los datos experimentales con el circuito elegido. En todos los casos, el error de modelado fue menor al 15%. En la Tabla 4.5 se presentan los promedios de los parámetros de modelado obtenidos de todas las repeticiones realizadas para cada condición.



**Figura 4.26** – Ejemplo del ajuste matemático del modelo (curva verde) a los datos experimentales para el control AZ31.

Si bien existen varios investigadores que explican los espectros de impedancia mediante circuitos equivalentes, pocos tienen en cuenta la parte inductiva asociada a la presencia del *loop*. Según Bland *et al.*, su presencia no debe pasar inadvertida ya que, de no considerarlo, se comete

un error por exceso en la estimación de la resistencia total y por ende, se traslada a la estimación de una velocidad de corrosión menor de estas aleaciones [56].

AZ31	Ajuste datos experimentales con CEE								
	Rs (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPEox		R3 (Ω.cm <sup>2</sup> )	L1 (Ω.s.cm <sup>2</sup> )	R1 (Ω.cm <sup>2</sup> )	CPEdc		R2 (Ω.cm <sup>2</sup> )
		Q (s <sup>α</sup> /Ω.cm <sup>2</sup> )	α				Q (s <sup>α</sup> /Ω.cm <sup>2</sup> )	α	
AZ31 control Od	84	4,04E-05	0,79	400	1437	106	1,22E-03	0,92	65
AZ31 KOH Od	90	3,93E-05	0,82	326	2100	88	2,24E-03	0,85	69
AZ31 silic Od	101	1,96E-05	0,94	216	1467	50	4,52E-03	0,65	52

**Tabla 4.5** – Parámetros obtenidos al ajustar el modelo a los datos experimentales, aleación AZ31.

A partir de los parámetros obtenidos, para cada repetición se calculó la resistencia a la polarización del sistema como la resistencia equivalente que surge de sumar las resistencias del circuito asociadas a la transferencia de carga (Ecuación 24) [38, 56].

$$R_p = \frac{R_3(R_1+R_2)}{R_1+R_2+R_3} \quad (\text{Ec. 24})$$

Luego, se calcularon los valores de la capacidad efectiva (Ceff) correspondiente a los recubrimientos, óxidos y/o hidróxidos a partir de los datos obtenidos (CPEox), siguiendo el modelo de Brug (Ecuación 25) [100]:

$$C_{\text{eff}} = Q \alpha^{-1} (R_s^{-1} + R_t^{-1})^{\frac{(\alpha-1)}{\alpha}} \quad (\text{Ec. 25})$$

donde Q y α son los parámetros del CPE del cual se quiere calcular la capacidad efectiva (Q<sub>ox</sub> y α<sub>ox</sub>), Rs es la resistencia óhmica o de la solución y Rt es la resistencia a la transferencia de carga en paralelo con el CPE analizado.

En la Tabla 4.6 se muestran los valores Rp y Ceff promedios así como los errores estándar obtenidos para cada condición. La Ceff da una idea de cuán dieléctrico es el recubrimiento bajo análisis: a menor capacidad, mejor dieléctrico.

AZ31	Cálculos	
	Rp (Ω.cm <sup>2</sup> )	Ceff (F.cm <sup>-2</sup> )
AZ31 control Od	120 ± 16	7,58E-06 ± 5,86E-07
AZ31 KOH Od	106 ± 2	9,23E-06 ± 1,30E-07
AZ31 silic Od	69 ± 1	1,21E-05 ± 1,15E-06

**Tabla 4.6** – Resistencia a la polarización y capacidad efectiva obtenidas, aleación AZ31.

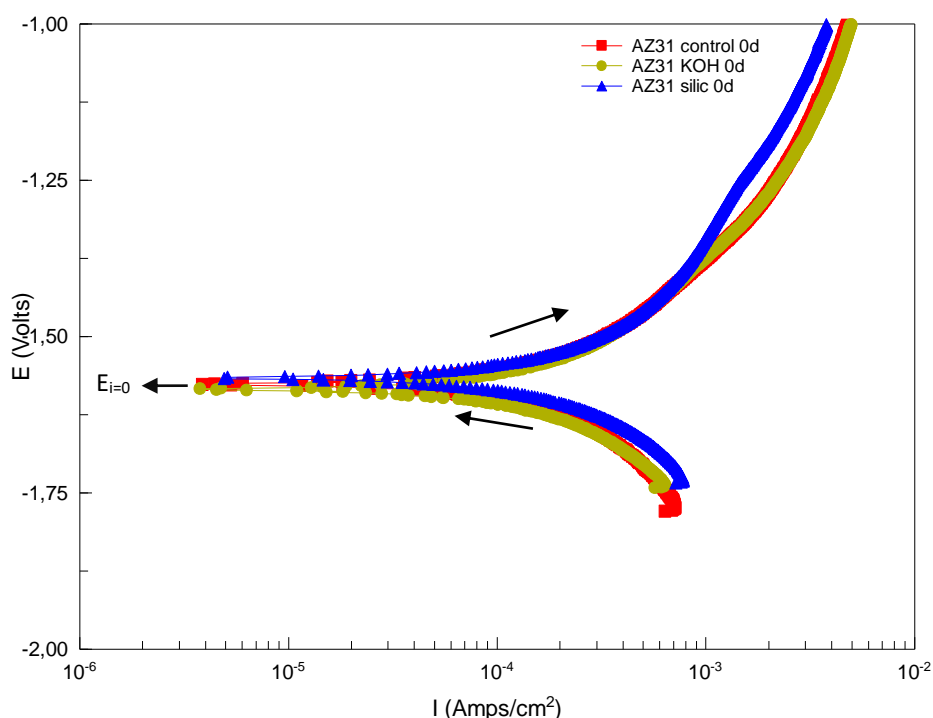
Los resultados de Rp obtenidos para las condiciones control y KOH son similares entre sí, mientras que los valores de Ceff obtenidos son similares para las tres condiciones superficiales, por lo que se puede decir que los tratamientos por inmersión no producen mejoras en el comportamiento a la corrosión de la aleación AZ31. De acuerdo a estos resultados, puede verse que la inmersión en silicatos muestra una menor resistencia a la corrosión (menor Rp) y la

superficie se vuelve menos dieléctrica (capacidad ligeramente más alta), manifestando un mayor deterioro.

Los valores de  $R_p$  obtenidos por el ensayo de resistencia a la polarización que se presentaron en la Tabla 4.4 (Punto 4.3.1.1) y los obtenidos por EIS (Tabla 4.6) se asemejan para ambos tratamientos superficiales pero no coinciden para el control pudiendo indicar que la superficie no es estable y el potencial presenta una deriva en el tiempo. Sin embargo, puede decirse que ambas tablas muestran que no hay cambios significativos entre la aleación AZ31 control y tratada por las técnicas de inmersión.

### 4.3.1.3 Curvas de polarización

En la Figura 4.27 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para cada una de las condiciones estudiadas de la aleación AZ31 sin inmersión previa en SBF. Las curvas de polarización ofrecen información relevante acerca de la respuesta electroquímica de la aleación en cuestión, permitiendo identificar el tipo de control existente en las reacciones que tienen lugar sobre la superficie y determinar la densidad de corriente de corrosión del material en el medio bajo estudio. En las curvas de polarización potenciodinámicas el potencial donde la corriente se hace cero en la curva de polarización ( $E_{i=0}$ ) coincide con el OCP medido excepto que se indique lo contrario.



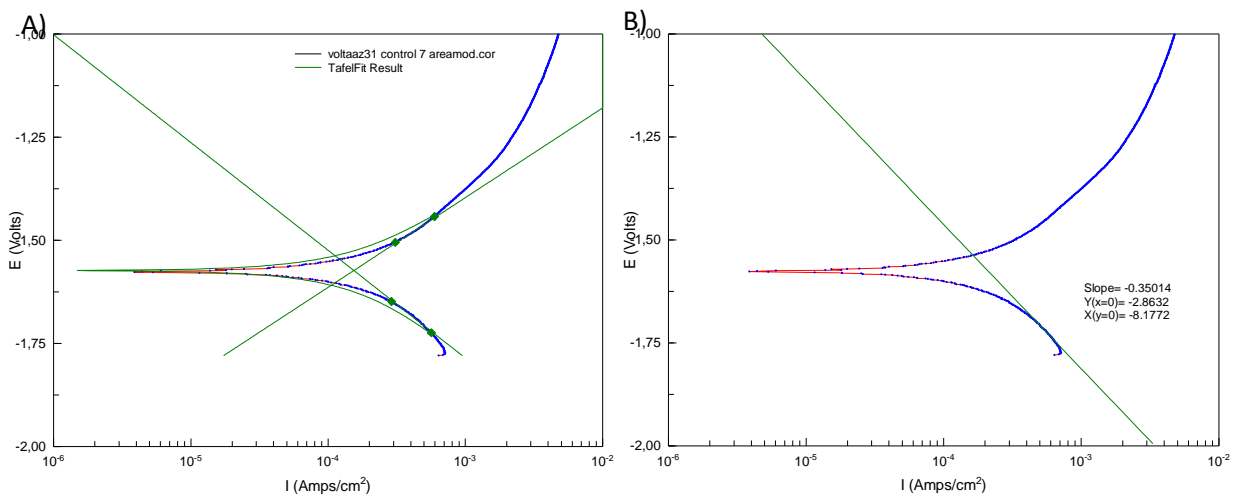
**Figura 4.27** – Curvas de polarización aleación AZ31: control vs tratamientos químicos.

La curva de polarización para las muestras tratadas con hidróxido de potasio queda casi superpuesta a la del control, mostrando ambas condiciones un comportamiento muy similar. En el caso de las muestras tratadas con silicatos la curva de polarización también queda casi superpuesta a la del control, sin embargo, la curva catódica presenta un ligero corrimiento hacia mayores densidades de corrientes.



Las curvas de polarización permiten determinar la densidad de corriente de corrosión instantánea ( $j_{corr}$ ). Si las reacciones anódicas y catódicas están bajo control por activación y, entonces, se puede asumir que no hay control por difusión ni control mixto, se puede usar la extrapolación de Tafel (Ecuaciones 19 y 20). Hay varias maneras de determinar la densidad de corriente de corrosión a partir de las curvas de polarización. Entre ellas, en este proyecto se van a mostrar cuatro formas posibles y se discutirán luego cuál o cuáles ofrecen el ajuste más adecuado para el sistema en estudio. Una de las maneras es a través de los programas de ajuste que proveen los equipos de medición, alejándose  $\pm 50-70$  mV del  $E_{i=0}$  y determinando  $j_{corr}$  en la intersección de las pendientes de Tafel anódicas y catódicas, como se muestra en la Figura 4.28A. La extrapolación de Tafel se constituye en una práctica corriente en bibliografía en un intento por cuantificar la velocidad de corrosión de las aleaciones de magnesio. Sin embargo, su aplicación es ampliamente discutida y se reportan valores de pendientes catódicas y anódicas con una dispersión muy variada [56]. Otra manera de calcular la densidad de corriente es utilizar la curva catódica (o la anódica si tiene control por activación definido) y extrapolar la pendiente de Tafel al OCP; de la intersección se obtiene la densidad de corriente de corrosión (Figura 4.28B).

Para cada curva se realizó la extrapolación de Tafel para determinar la pendiente de Tafel anódica ( $\beta_a$ ), la pendiente de Tafel catódica ( $\beta_c$ ) y la densidad de corriente de corrosión ( $j_{corr}$ ), como se muestra a modo de ejemplo en la Figura 4.28A. Además se ajustó la rama catódica a una recta como se muestra en la Figura 4.28B y se intersectó con el OCP (medido en un ensayo de potencial de circuito abierto previo a la curva de polarización). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 4.7.



**Figura 4.28** – Ejemplo para AZ31 control: (A) extrapolación de Tafel; (B) determinación de  $j_{corr}$  a partir de rama catódica y OCP.

AZ31	Extrapolación de Tafel				Intersección catódica + OCP	
	Ba (mV)	Bc (mV)	$E_{i=0}$ (V)	$j_{corr_{TAFEL}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	OCP (V)	$j_{corr_{OCP}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
control 0d	217,37	-261,18	-1,57	1,54E-04	-1,63	3,02E-04
KOH 0d	234,77	-227,49	-1,58	1,50E-04	-1,59	1,58E-04
silic 0d	272,49	-256,61	-1,57	2,01E-04	-1,58	2,30E-04

**Tabla 4.7** – Valores obtenidos a partir de las curvas de polarización, aleación AZ31

Las densidades de corriente de corrosión determinadas por ambos métodos dan en el mismo orden de magnitud, con valores similares excepto en el caso del control donde por el método de la intersección de la rama catódica con el OCP se obtienen valores que duplican los valores obtenidos de la extrapolación de Tafel. Se puede apreciar que en la condición control es donde se observa un desvío importante del potencial de corrosión, dando cuenta de una superficie que no alcanzó un estado estable.

Otra de las maneras de determinar la densidad de corriente de corrosión es mediante la ecuación de Stern-Geary (Ecuación 8). Esto supone conocer las pendientes de Tafel anódicas y catódicas y los valores de  $R_p$ . Una primera opción es utilizar la  $R_p$  obtenida del ensayo de resistencia a la polarización de los ensayos de corriente continua en el entorno de OCP, mientras que otra opción es usar la  $R_p$  obtenida de los ensayos de EIS. Por otro lado, el coeficiente de Stern-Geary (B) se calculó a partir de las pendientes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) reportadas en la Tabla 4.7. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados de los cálculos de las densidades de corriente a partir de la ecuación de Stern-Geary utilizando  $R_p$  del ensayo de resistencia a la polarización y  $R_p$  obtenido del ensayo de EIS.

<b>AZ31</b>	Ba (mV)	Bc (mV)	B (mV)	$R_{pRP}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$j_{\text{corr}_{RP}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_{pEIS}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$j_{\text{corr}_{EIS}}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
<b>control 0d</b>	217,37	-261,18	<b>52</b>	73	7,06E-04	120	4,31E-04
<b>KOH 0d</b>	234,77	-227,49	<b>50</b>	115	4,36E-04	106	4,73E-04
<b>silic 0d</b>	272,49	-256,61	<b>57</b>	60	9,56E-04	69	8,30E-04

**Tabla 4.8** – Cálculo de  $j_{\text{corr}}$  a partir de la ecuación de Stern-Geary, aleación AZ31

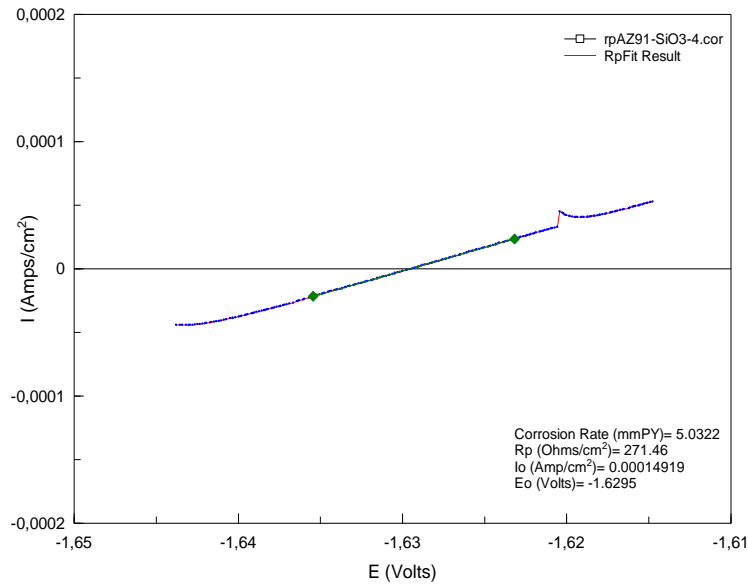
Todas las densidades de corrosión calculadas por los distintos métodos para la aleación AZ31 están en el orden de  $10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>. Sin embargo puede verse que calcular las densidades de corriente por la extrapolación de Tafel subestima su valor, respecto a los obtenidas utilizando los otros tres criterios. De todos modos, puede observarse que las curvas de polarización (Figura 4.27) muestran el mismo comportamiento que los resultados obtenidos por EIS analizados anteriormente (Figura 4.24) y que los resultados de las densidades de corriente obtenidos por los diversos métodos son muy similares entre sí. Se puede concluir, entonces, que los tratamientos químicos sobre la aleación AZ31 no mostraron mejoras en el comportamiento a la corrosión respecto al control.

### 4.3.2 Aleación AZ91

En este apartado se presentan los resultados electroquímicos para todas las condiciones superficiales estudiadas sobre la aleación AZ91: control, KOH 0,1 mol/L, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 0,1 mol/L en KOH 0,1 mol/L, anodizado en KOH 0,1 mol/L y anodizado en KOH 5 mol/L; en dos tiempos de ensayo: sin inmersión previa en SBF ("0d") y luego de una semana de inmersión en SBF a 37°C ("7d"). En la Tabla 3.3 (Punto 3.2.2) se resumen las condiciones y la nomenclatura utilizada.

### 4.3.2.1 Resistencia a la polarización

Al igual que lo presentado para la aleación AZ31, para obtener valores de resistencia a la polarización del sistema ( $R_p$ ), se determinaron las pendientes de las rectas obtenidas del ensayo de resistencia a la polarización utilizando el *software CView2* [112] como se muestra, a modo de ejemplo, en la Figura 4.29.



**Figura 4.29** - Ejemplo de obtención de  $R_p$  a partir de datos del ensayo de resistencia a la polarización para AZ91 silic Od.

Como se mencionó en la Sección 4.3.1.1, la resistencia total medida por el ensayo de resistencia a la polarización es la suma de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y resistencia de la solución ( $R_{sol}$ ) y aunque los efectos de la resistencia óhmica se pueden despreciar cuando la resistencia a la solución es baja, este no siempre es el caso y puede introducir un error significativo en la determinación de la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) [93]. La resistencia de la solución se calculó como el promedio de las resistencias de solución obtenidas al modelar los espectros de impedancias adquiridos en EIS (ver Apartado 4.3.2.2) obteniendo una  $R_{sol}$  promedio de  $89 \pm 3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Por lo cual, se debió descontar la resistencia de la solución a los valores de pendiente adquiridos para obtener  $R_p$ . En la Tabla 4.9 se presentan directamente los valores de  $R_p$  para cada condición estudiada.

AZ91		
Condición superficial	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	
	0d	7d
control	$149 \pm 70$	$241 \pm 13$
KOH	$312 \pm 50$	$290 \pm 52$
silic	$233 \pm 17$	$807 \pm 26$
anod0.1	$390 \pm 28$	$691 \pm 31$
anod5	$1373 \pm 49$	-

**Tabla 4.9** –  $R_p$  para condiciones AZ91 del ensayo de resistencia a la polarización.

En este punto es importante aclarar que los resultados obtenidos para el anodizado en KOH 5 mol/L luego de una semana de inmersión en SBF (“anod5 7d”) no serán reportados por no contar con la repetitividad necesaria. La situación especial de aislamiento social preventivo obligatorio (ASPO) por la pandemia de COVID-19 hizo que no se pudiera llevar a cabo el último grupo de repeticiones. Por lo tanto, se considera que esta condición debería completarse en un trabajo futuro y no se discutirá en este proyecto.

Como la resistencia a la polarización es inversamente proporcional a la tasa de corrosión, se puede decir que los tratamientos químicos mejoran levemente el comportamiento a la corrosión de la aleación, aunque en el caso que se trata con silicatos, la mejora no es muy significativa. Ambos anodizados incrementan la resistencia a la corrosión de la aleación AZ91, aunque el anodizado en KOH 5 mol/L lo hace en mayor medida.

En todos los casos, excepto para KOH que disminuye levemente, al aumentar el tiempo de inmersión en SBF aumenta la Rp. Esto probablemente se deba a la formación de productos de corrosión sobre la superficie que impiden la consiguiente disolución del metal, como se observa en las imágenes obtenidas por SEM en el Apartado 4.2.2. En el caso del tratamiento en silicatos y el anodizado, la resistencia a la corrosión aumenta en mayor medida en comparación al aumento de resistencia que se logra en el tiempo en la condición control.

#### 4.3.2.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

En las Figuras 4.30 - 4.34 se presentan los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos para cada una de las condiciones estudiadas de la aleación AZ91, comparando entre las muestras ensayadas sin inmersión previa en SBF y las ensayadas luego de 7 días en inmersión en SBF.

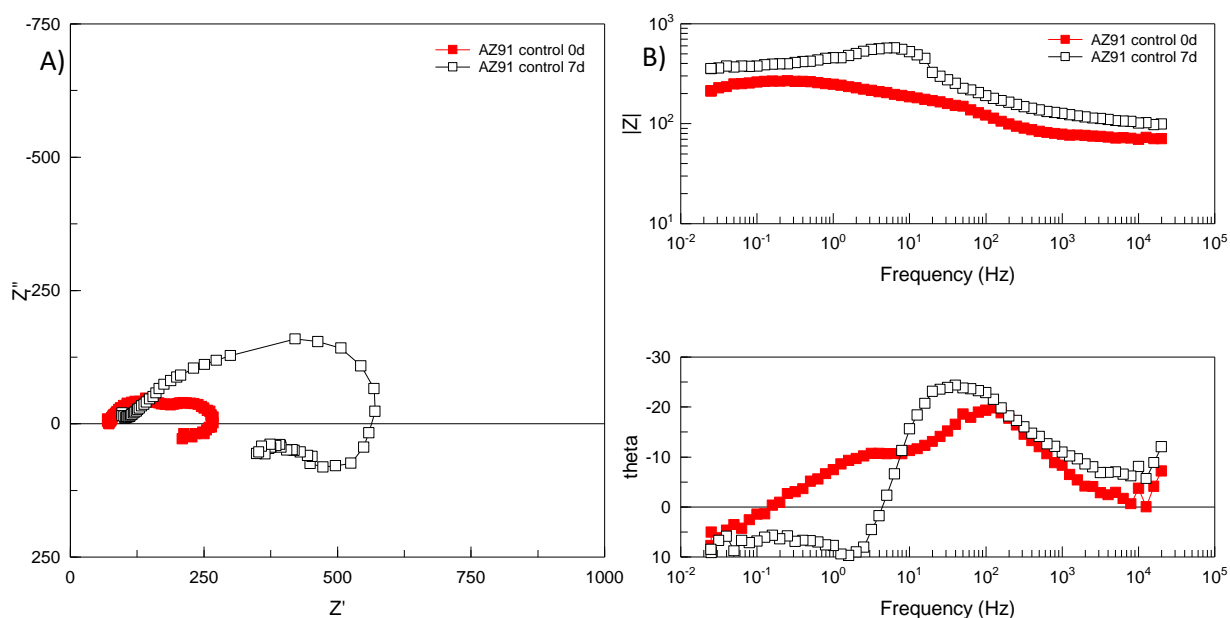


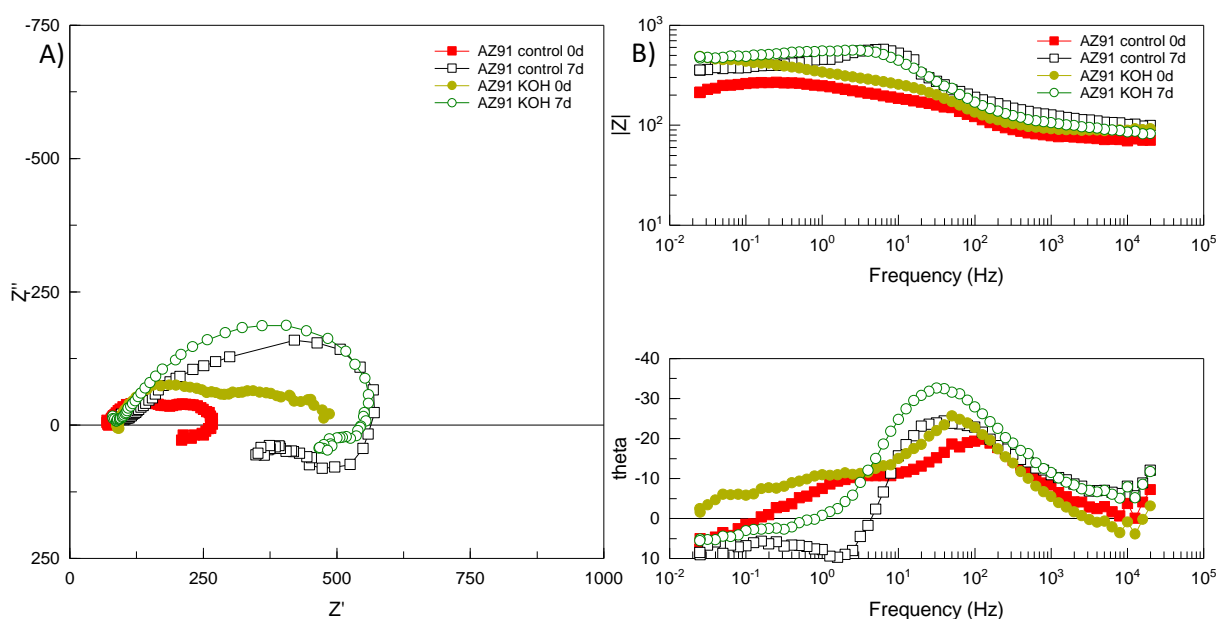
Figura 4.30 – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ91 control.

En la Figura 4.30 se observa el comportamiento de la aleación AZ91 control: la curva roja (■) muestra la aleación AZ91 sin ningún tratamiento y la negra (□) muestra el resultado luego de permanecer sumergida en SBF a 37°C por una semana. Al igual que para AZ31, la aleación AZ91

sin inmersión presenta dos constantes de tiempo que pueden asociarse a los dos procesos ya mencionados en el Punto 4.3.1.1.

También, al igual que en la aleación AZ31, se presenta el *loop* inductivo que se mantiene luego de los 7 días de inmersión y suele relacionarse a diversos efectos entre los que se destacan especies adsorbidas sobre la superficie y/o corrosión localizada [38, 102]. Otros autores proponen, a partir de sus resultados de corrosión en SBF sobre AZ91, que la presencia del *loop* inductivo probablemente resulte de una corrosión microgalvánica intensa entre la matriz  $\alpha$  (más activa) y la fase  $\beta$  (con comportamiento catódico) de la aleación [46].

Luego de 7d, en el diagrama de Nyquist se ve un único semicírculo deprimido en vez de dos semicírculos bien marcados como a tiempo cero. Sin embargo, podrían tratarse de dos constantes de tiempo muy próximas. Por otro lado, en el gráfico de Nyquist se observa un aumento de la resistencia en el tiempo evidenciado en el aumento del diámetro del semicírculo. El aumento de tamaño de los diagramas de Nyquist con el tiempo de inmersión se puede atribuir a una disminución del área de la superficie activa debido a la cobertura progresiva de la superficie por los productos de corrosión [46, 53]. Además, se observa un leve aumento en el módulo de la impedancia total (extrapolando a frecuencia cero en el gráfico de Bode  $|Z|$  vs frecuencia) que también podría asociarse a la formación de productos de corrosión sobre la superficie de la aleación y la consiguiente disminución de la velocidad de corrosión.

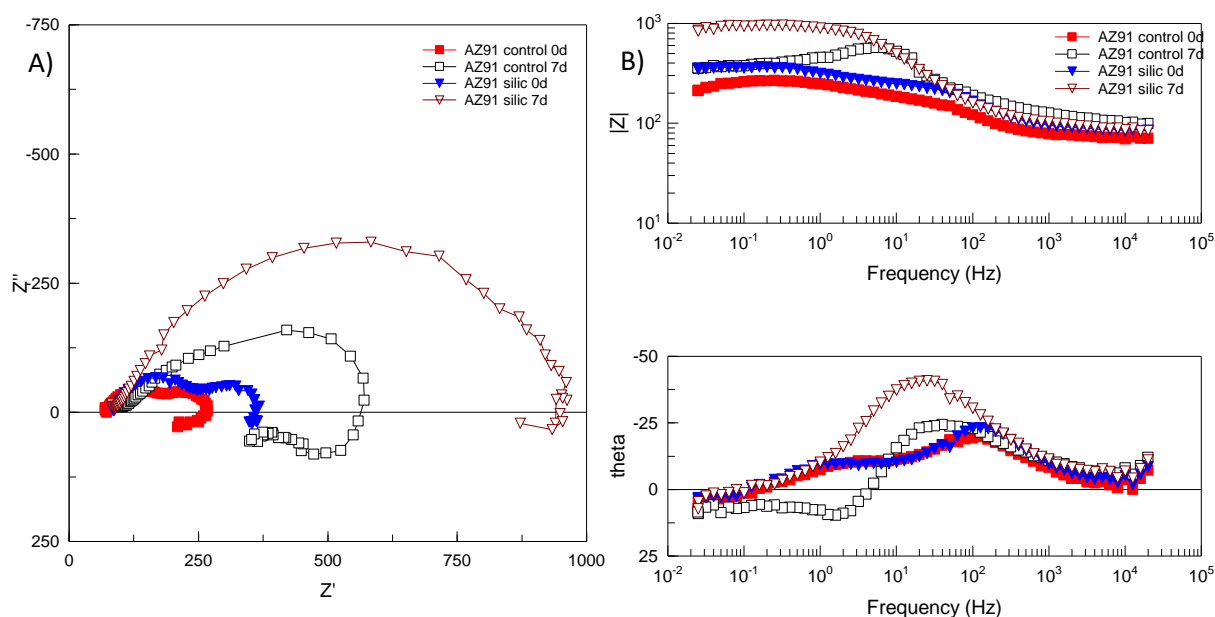


**Figura 4.31** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ91 KOH, comparada con control.

En la Figura 4.31 se observa el efecto del tratamiento químico en hidróxido de potasio. La aleación tratada en KOH presenta un aumento en la resistencia a tiempo cero comparada con el control. Sin embargo, luego de 7 días de inmersión la aleación tratada presenta la misma impedancia total que la sin tratar. La impedancia total que se logra con el tratamiento a tiempo

cero es similar, o incluso levemente mayor, a la que se obtiene luego de una semana de inmersión en SBF.

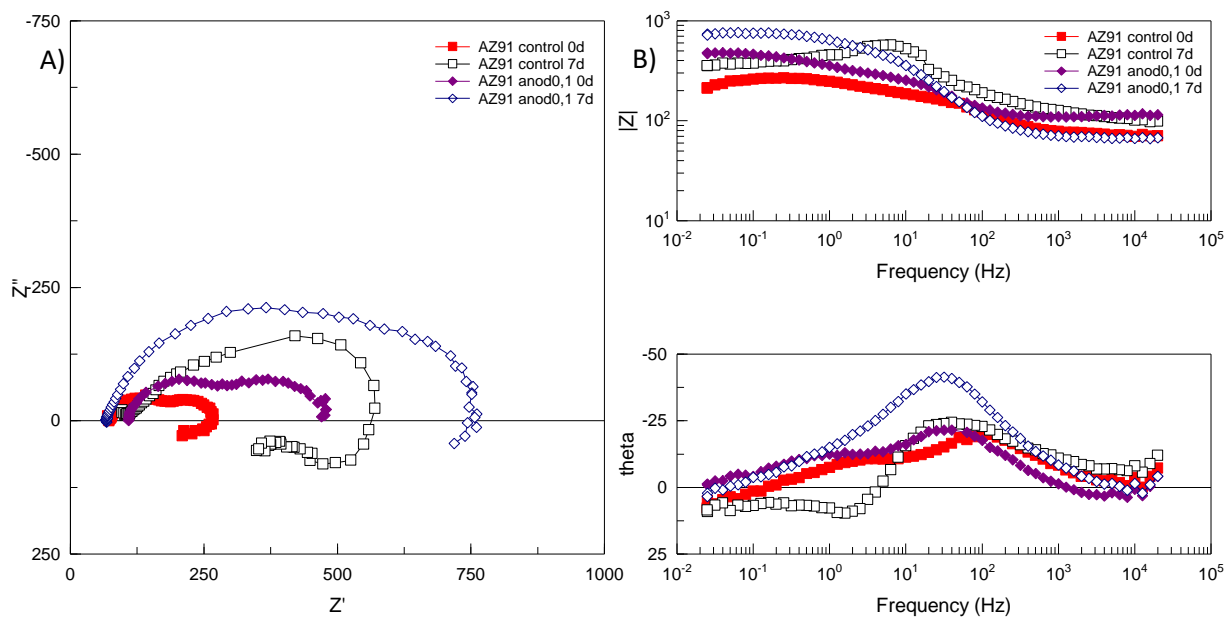
En este caso también se observan dos constantes de tiempo para las muestras tratadas en KOH sin inmersión y una constante (o dos muy juntas) luego de una semana en SBF. Sin embargo, el *loop* inductivo no está presente sin inmersión sino que aparece al ensayar luego de estar 7 días en SBF a temperatura corporal. Hay distintas explicaciones para el significado de la desaparición/aparición del *loop* inductivo en los espectros de impedancia. Según Song y Shi, la aparición del *loop* a bajas frecuencias es resultado de la respuesta de las áreas rotas del film superficial al potencial aplicado, es decir, es una indicación de que está teniendo lugar corrosión localizada [61]. Luego de 7 días de inmersión en SBF podría producirse el engrosamiento del óxido (evidenciado por el aumento del diámetro del semicírculo en el diagrama de Nyquist luego de 7 días) pero de manera defectuosa, con fisuras que permiten el paso del electrolito hasta el metal base provocando la corrosión localizada (aparición del *loop* inductivo). La corrosión por picado es un comportamiento común del magnesio AZ91 en SBF, pero es auto limitada ya que los OH<sup>-</sup> producidos (subproducto en la reacción catódica) pueden elevar localmente el valor de pH provocando la acumulación y estabilización de los productos de corrosión sobre la superficie [46].



**Figura 4.32** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ91 silic, comparada con control

Cuando se trata la aleación AZ91 en silicatos se puede ver un aumento de la impedancia total respecto al control, tanto a tiempo cero como luego de los 7 días en SBF (Figura 4.32). Se observa que la impedancia total para las muestras tratadas en silicatos a tiempo cero es aproximadamente igual que para el control con 7 días de inmersión. Mientras que luego de 7 días la impedancia de las muestras tratadas es más del doble que la anterior.

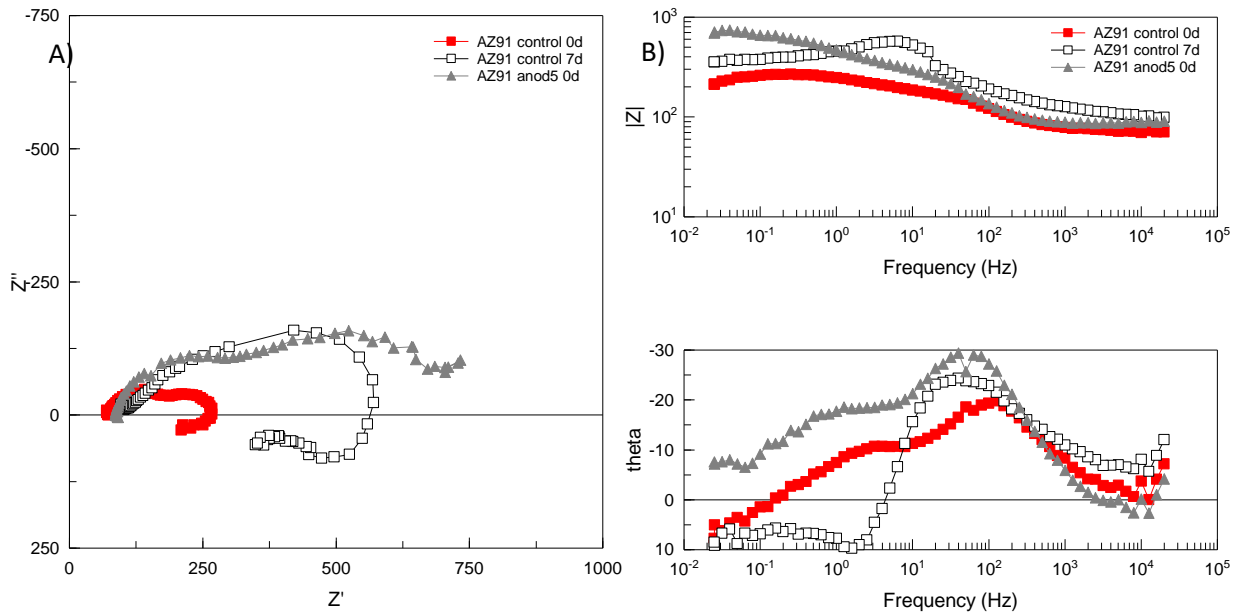
A tiempo cero se ven dos constantes de tiempo mientras que luego de 7 días se modifica la forma de la curva a una constante de tiempo (o dos muy juntas). En esta condición el bucle inductivo se presenta tanto a tiempo cero como 7 días.



**Figura 4.33** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ91 anodizada en 0.1 mol/L vs. control

La Figura 4.33 muestra los resultados de EIS de las aleaciones AZ91 anodizadas a 5 V por 40 minutos en solución 0,1 mol/L de KOH. A tiempo cero y luego de 7 días de inmersión, la impedancia total es mayor para las muestras anodizadas que para el control (Figura 4.33B). Esto también se observa como un aumento en el diámetro de los semicírculos del gráfico de Nyquist (Figura 4.33A).

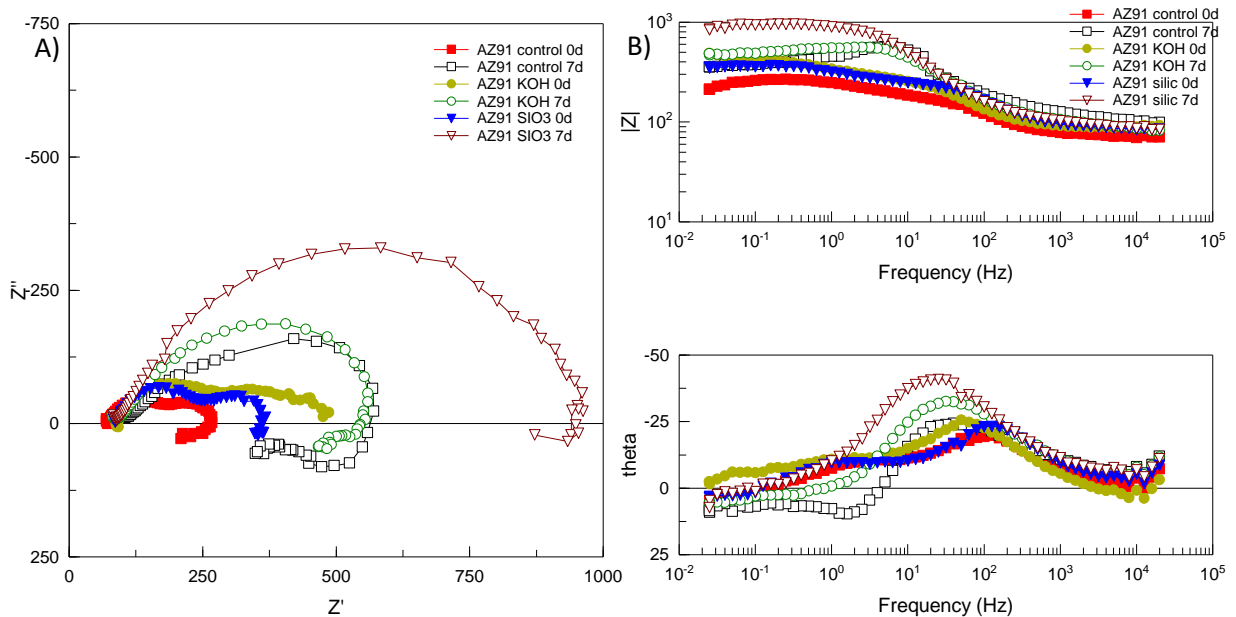
Las muestras anodizadas a tiempo cero presentan dos constantes de tiempo que se mantienen luego de 7 días de inmersión en SBF (se ven como dos semicírculos superpuestos en el diagrama de Nyquist). A diferencia del control a tiempo cero, la anodizada no presenta un *loop* inductivo sin inmersión previa. Sin embargo, este *loop* inductivo aparece en la anodizada al ensayar luego de 7 días de inmersión en SBF. Como se mencionó para las muestras tratadas en KOH, este comportamiento ya ha sido observado por otros autores en aleaciones de magnesio. La ausencia de *loop* inductivo a tiempo cero indica que el recubrimiento conseguido con el anodizado puede ser considerado como una buena capa sobre el electrodo que actúa como barrera. Luego de una semana de inmersión en SBF el óxido se engrosa pero aparece el *loop*, lo que podría ser una indicación de que está teniendo lugar corrosión localizada debido a fallas en ese film superficial [61].



**Figura 4.34** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ91 anodizada en 5 mol/L vs. control

En la Figura 4.34 se muestran los resultados de EIS obtenidos para la aleación AZ91 anodizada a 5 V por 40 min en solución de KOH 5 mol/L. La condición anodizada en KOH 5 mol/L a tiempo cero tiene una impedancia total mayor que el control, lo que se traduce en una menor velocidad de corrosión al principio de la inmersión. Los resultados muestran dos constantes de tiempo sin *loop* inductivo, indicando que la película formada es protectora si se compara con el control. Por las razones que se expresaron antes, no se tienen en cuenta los resultados obtenidos para muestras anodizadas en KOH 5 mol/L luego de 7 días de inmersión (“anod5 7d”).

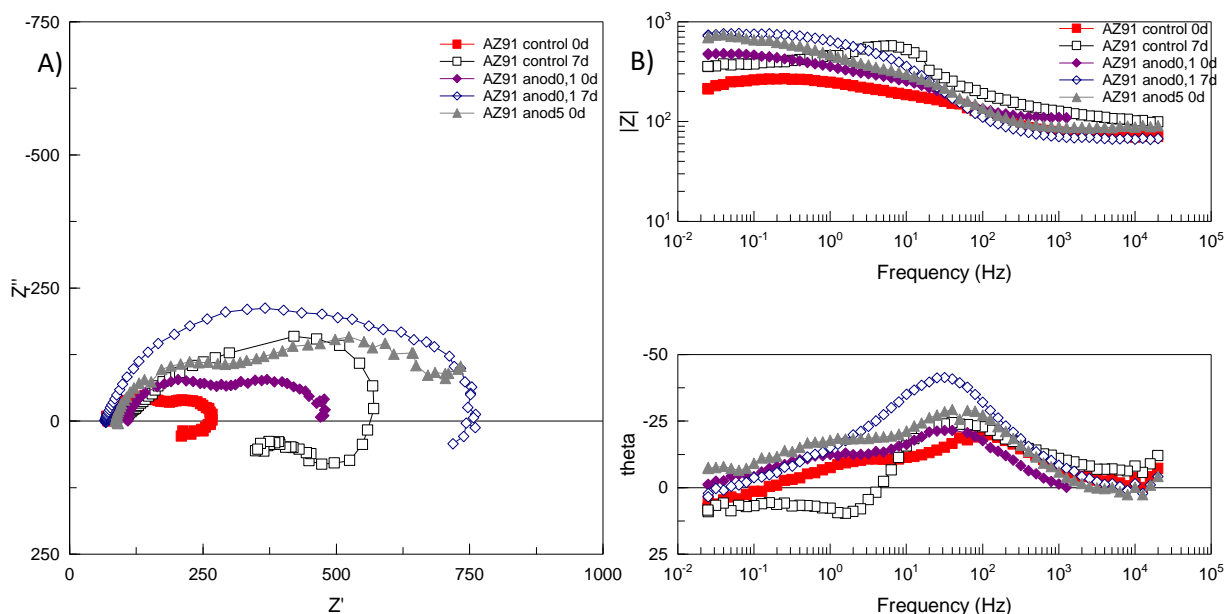
En las Figuras 4.35 y 4.36 se presentan la comparación de los distintos tratamientos para los dos tiempos de inmersión analizados, separados en químicos (inmersiones en KOH y silicatos, Figura 4.35) y electroquímicos (anodizados en KOH 0,1 y 5 mol/L, Figura 4.36).



**Figura 4.35** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ91: tratamientos químicos



A tiempo cero, ambos tratamientos químicos aumentan levemente la impedancia total respecto al control. Luego de 7 días de inmersión en SBF, todos responden similar presentando un gran semicírculo en la representación de Nyquist y la impedancia total resulta mayor para el tratamiento en silicatos mientras que el tratamiento con KOH pareciera no tener efecto. Song [61], ha asociado la superposición de las constantes de tiempo con un aumento de la resistencia y disminución de la capacidad del recubrimiento formado que domina tanto a las frecuencias altas y medias sin dar clara separación de las constantes.



**Figura 4.36** – Diagramas de Nyquist (A) y Bode (B) para AZ91: tratamientos electroquímicos

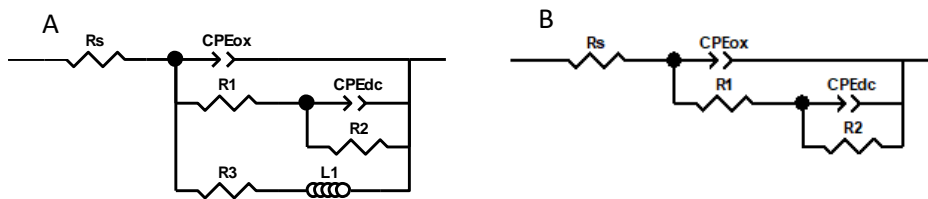
Ambos tratamientos de anodizado en KOH provocan un aumento de la impedancia total. El aumento es mayor a mayor concentración de KOH usado. En ambos casos desaparece el *loop* inductivo que presenta el material desnudo.

De acuerdo con Song *et al.* [61] la aparición del bucle inductivo indica el inicio de la corrosión en los sistemas tratados. Este hecho se observa en todas las muestras ensayadas a 7 días de inmersión. Luego del tratamiento de simple inmersión en KOH y en ambos anodizados en KOH a tiempo cero, este *loop* no aparece lo que podría indicar que se forma una película protectora la cual luego de una semana de inmersión en SBF presenta defectos.

Del diagrama de Bode de  $\theta$  vs.  $f$  (Figuras 4.35B y 4.36B) se puede observar el corrimiento de los máximos de fase a frecuencias menores a medida que aumenta el tiempo de inmersión en SBF para cada condición. Según Fekry [139], este corrimiento indica una disminución en la capacidad de la película y una disminución de la adsorción de iones de la SBF en la superficie del electrodo.

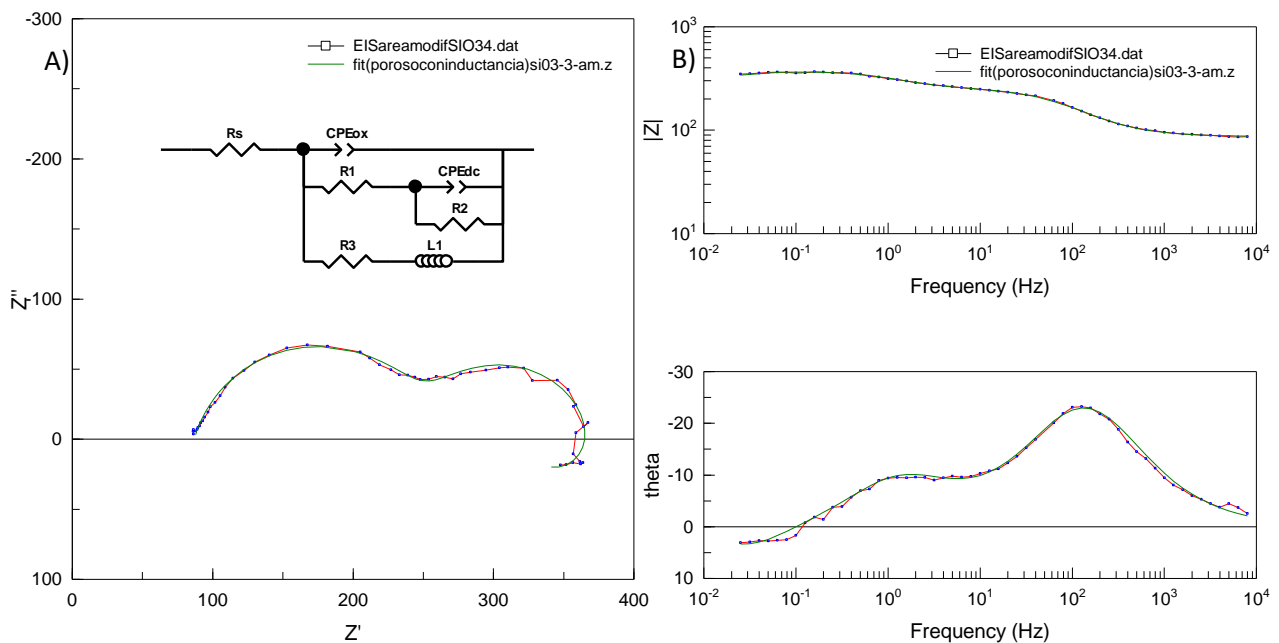
Al igual que se realizó para AZ31, los espectros de impedancias obtenidos para todas las muestras de AZ91 fueron modelados a través de circuitos eléctricos equivalentes. En este caso, se utilizaron los dos modelos que se muestran en la Figura 4.37. El circuito A es el mismo que se usó para AZ31 (Figura 4.25) y se utilizó en la mayoría de las condiciones, mientras que el B se

utilizó sólo en los casos en que el sistema no presentaba comportamiento inductivo. Ambos circuitos modelan un óxido poroso por lo que cada elemento representa lo mismo que en el caso de la aleación AZ31 (ver Punto 4.3.1.2).



**Figura 4.37** – Circuitos equivalentes para el modelado de la aleación AZ91.

En los gráficos de las Figuras 4.38 y 4.39 se muestra, a modo de ejemplo, uno de los ajustes realizados para cada modelo a los datos experimentales de la aleación AZ91 silic 0d (circuito A, Figura 4.38) y AZ91 KOH 0d (circuito B, Figura 4.39). En la Tabla 4.10 se presentan los promedios de los parámetros de modelado de todas las repeticiones realizadas para cada condición. En todos los casos, el error de modelado fue menor al 20%.



**Figura 4.38** – Ejemplo del ajuste matemático del circuito A a los datos experimentales de AZ91 silic 0d.

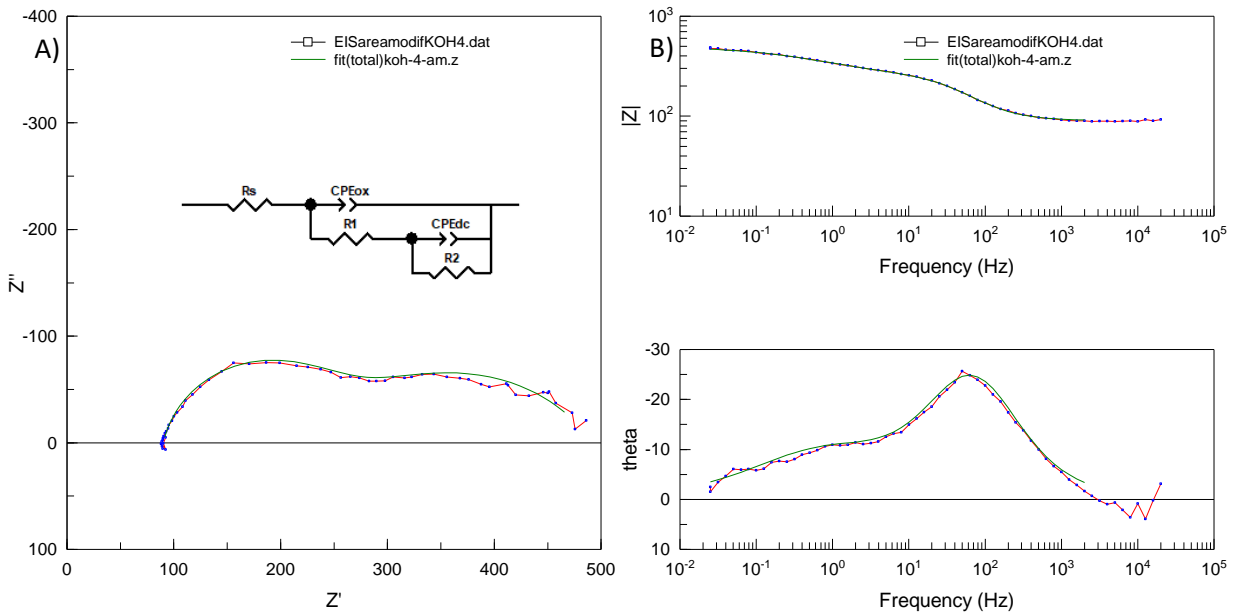


Figura 4.39 – Ejemplo del ajuste matemático del circuito B a los datos experimentales de AZ91 KOH 0d.

AZ91	Ajuste datos experimentales con CEE									
	Modelo utilizado	$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE <sub>ox</sub>		$R_3$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	L1 ( $\Omega \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2$ )	$R_1$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	CPE <sub>dc</sub>		$R_2$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
			$Q$ ( $\text{s}^\alpha / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha$				$Q$ ( $\text{s}^\alpha / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\alpha$	
AZ91 control 0d	circuito A	73	7,27E-05	0,79	491	2537	146	1,73E-03	0,83	69
AZ91 KOH 0d	circuito B	91	4,15E-05	0,89	-	-	170	2,15E-03	0,58	331
AZ91 silic 0d	circuito A	87	3,76E-05	0,83	1341	8327	172	1,63E-03	0,87	113
AZ91 anod0,1 0d	circuito B	102	5,11E-05	0,91	-	-	157	2,09E-03	0,66	228
AZ91 anod5 0d	circuito B	89	3,74E-05	0,87	-	-	253	8,90E-04	0,59	900
AZ91 control 7d	circuito A	104	1,05E-05	0,87	611	59	72	4,81E-05	0,82	491
AZ91 KOH 7d	circuito A	85	1,70E-05	0,81	1581	702	48	5,03E-05	0,80	385
AZ91 silic 7d	circuito A	94	1,71E-05	0,85	3754	18787	86	3,43E-05	0,84	827,65
AZ91 anod0,1 7d	circuito A	74	7,49E-05	0,82	3920	35019	555	2,30E-03	0,96	107

Tabla 4.10 – Parámetros obtenidos al ajustar los modelo a los datos experimentales, aleación AZ91.

A partir de los parámetros obtenidos, para cada repetición se calculó la resistencia a la polarización del sistema como la resistencia equivalente que surge de sumar las resistencias del circuito asociadas a la transferencia de carga. Para las condiciones que se modelaron con el circuito A se calculó  $R_p$  con la Ecuación 24 (utilizada también con la aleación AZ31) y para las que se modelaron con el circuito B con la Ecuación 26.

$$R_p = R_1 + R_2 \quad (\text{Ecuación 26})$$

Luego, a partir de los datos obtenidos de  $Q_{ox}$  y  $\alpha_{ox}$  se calculó la capacidad efectiva ( $C_{eff}$ ) del recubrimiento, siguiendo el modelo de Brug (Ecuación 25) [100].

En la Tabla 4.11 se muestran los valores  $R_p$  y  $C_{eff}$  promedios así como los errores estándar obtenidos para cada condición.

AZ91	Cálculos			
	0 días		7 días	
	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Ceff ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Ceff ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )
control	149 ± 11	1,59E-05 ± 1,68E-06	293 ± 19	3,35E-06 ± 5,36E-07
KOH	501 ± 99	2,00E-05 ± 5,33E-07	340 ± 51	3,11E-06 ± 1,21E-06
silic	236 ± 1	1,06E-05 ± 3,21E-08	731 ± 7	4,58E-06 ± 1,12E-06
anod0.1	385 ± 6	2,85E-05 ± 4,79E-06	511 ± 84	2,24E-05 ± 1,71E-07
anod5	684*	1,57E-05 ± 3,60E-06	-	-

\*Si bien ambas repeticiones de la condición anod5 Od muestran una gran mejora respecto al control, una de ellas presenta valores de Rp extremadamente altos y se decidió reportar sólo el menor de los dos valores (para ser conservativos) por lo cual este valor de Rp no presenta dispersión.

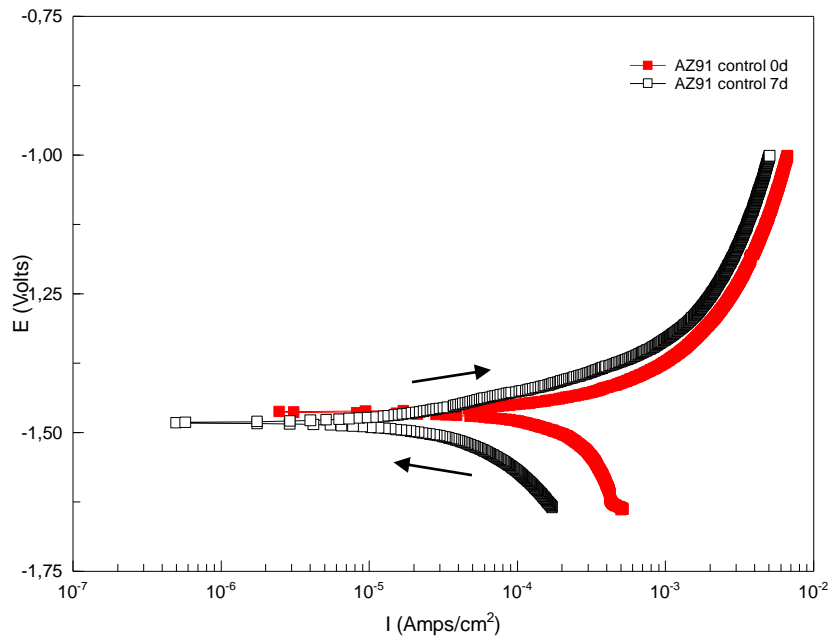
**Tabla 4.11** – Resistencia a la polarización y capacidad efectiva obtenidas, aleación AZ91.

Según la Tabla 4.11, a tiempo cero todos los tratamientos mejoran la resistencia a la corrosión respecto al control, obteniéndose la mayor resistencia con el anodizado en KOH 5 mol/L. Sin embargo, no se observan diferencias significativas en la Ceff que prácticamente no cambia para las condiciones estudiadas.

Luego de 7 días de inmersión en SBF, la resistencia aumenta, excepto para el KOH. La mayor resistencia se obtiene con la inmersión en silicatos. En el caso del tratamiento en KOH, la disminución de la resistencia con el tiempo de inmersión probablemente se deba a porciones descubiertas de la muestra donde se produce un ataque localizado como se observa en las fotos de SEM. Luego de una semana en SBF, la capacidad efectiva disminuye con excepción de la condición anodizada. La disminución en la capacidad puede deberse a un aumento de los depósitos que se forman sobre el sustrato otorgando mayor espesor de recubrimiento y protección. En las muestras anodizadas se observa un aumento de la resistencia que puede deberse a un crecimiento del óxido que impide en mayor medida el ingreso del electrolito hasta el metal base, pero la constancia en los valores de capacidad efectiva respecto al inicial es un indicativo que el recubrimiento continúa comportándose como un capacitor con fugas.

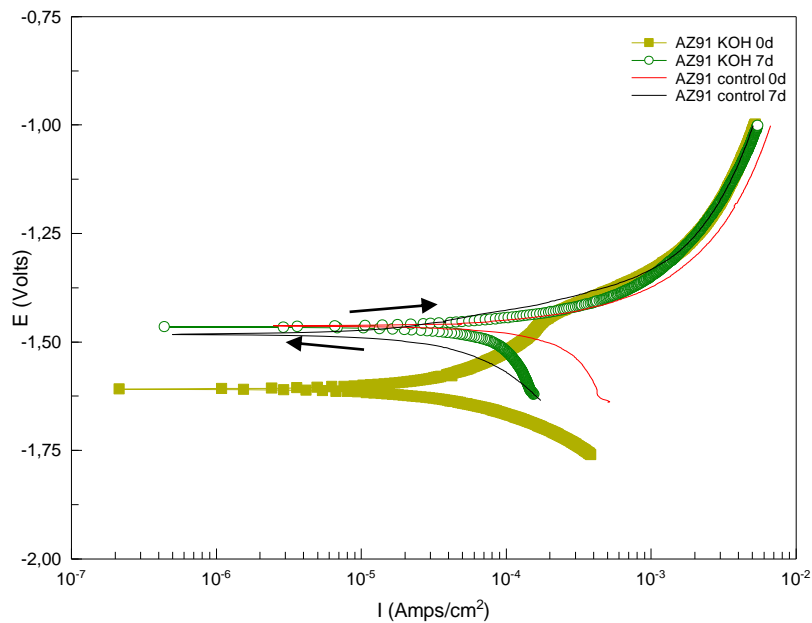
#### 4.3.2.3 Curvas de polarización

En las Figura 4.40 - 4.44 se presentan las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para cada una de las condiciones estudiadas de la aleación AZ91, comparando el comportamiento sin inmersión previa con el de después de una semana de inmersión en SBF. Se presenta la curva más representativa de cada grupo considerando la repetitividad de resultados en las réplicas realizadas para cada condición.



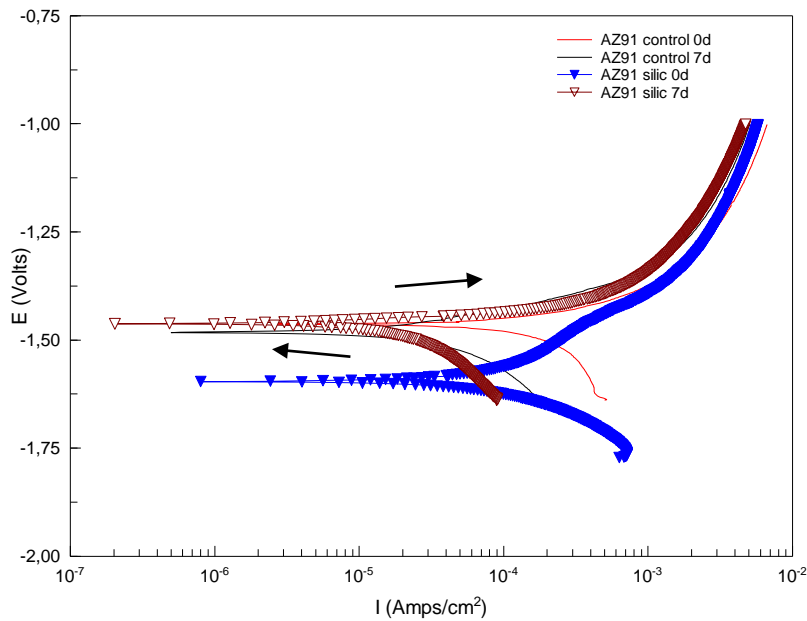
**Figura 4.40** – Curva de polarización aleación AZ91

En la Figura 4.40 se muestran las curvas de polarización para el control. Se puede observar que muestran el mismo comportamiento observado en los resultados de EIS analizados anteriormente: a mayores tiempos de inmersión, las curvas se corren hacia menores corrientes, por lo tanto, la velocidad de corrosión disminuye. Se ve que hay un corrimiento de la rama catódica hacia menores corrientes, sin alterar el potencial de corrosión lo que evidencia una reducción en la reacción de reducción de agua.



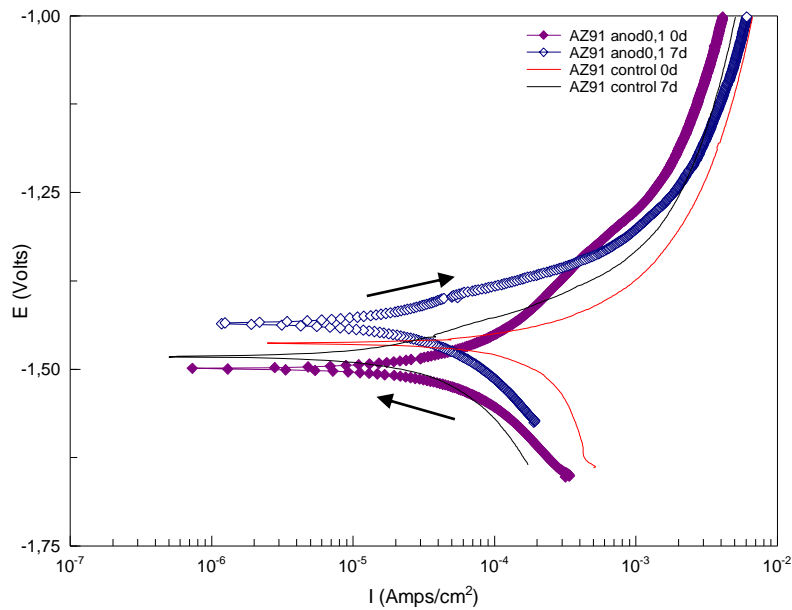
**Figura 4.41** – Curva de polarización aleación AZ91: control vs. KOH.

El tratamiento de inmersión en KOH (Figura 4.41), desplaza el potencial de corrosión hacia potenciales más negativos y muestra una zona de pseudopasividad (a tiempo cero). La velocidad de corrosión es menor respecto al control sin inmersión. Sin embargo, con el tiempo de inmersión evoluciona dando la misma respuesta que el control. Luego de 7 días de inmersión, la superficie de la aleación tratada en KOH es muy diferente de la que se tenía a tiempo cero: ya no se ve la pseudopasividad, baja la rama catódica y se define más claramente un cambio en la pendiente que puede deberse a un cambio de mecanismo de control.



**Figura 4.42** – Curva de polarización aleación AZ91: control vs. silic

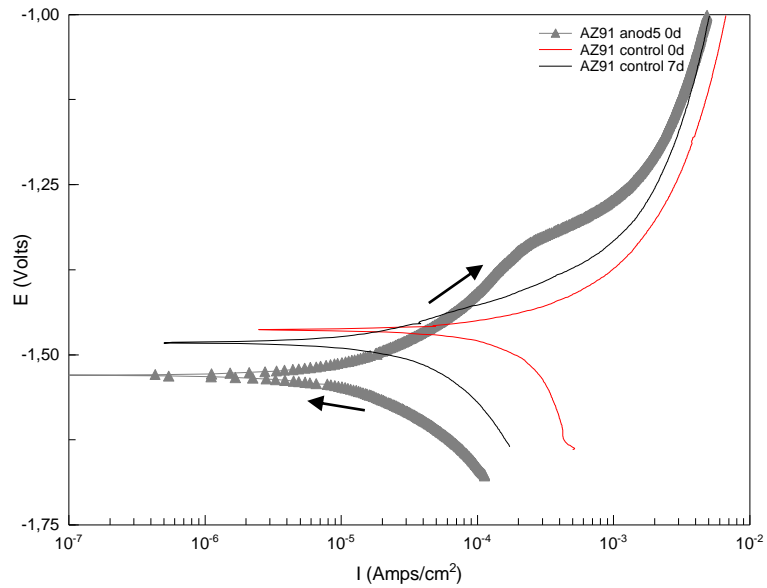
La Figura 4.42 muestra las curvas de polarización luego del tratamiento superficial con silicatos. Se observa que a tiempo cero, se desplaza el potencial de corrosión hacia potenciales más negativos respecto del control y aparece una zona de pseudopasividad, al igual que en el caso anterior. Luego de 7 días de inmersión, las muestras tratadas dan la misma respuesta que el control. En este caso también baja la densidad de corriente que se registra de la rama catódica respecto del control, lo que indica una menor tasa de reducción.



**Figura 4.43** – Curva de polarización aleación AZ91: control vs. anodizado en KOH 0,1 mol/L

La Figura 4.43 muestra las curvas de polarización para las muestras anodizadas en KOH 0,1 mol/L a tiempo cero y luego de 7 días de inmersión. Las muestras anodizadas a tiempo cero presentan menores valores de densidad de corriente que el control y un potencial de corrosión menor. A tiempo cero hay una reducción importante en la evolución de H<sub>2</sub> respecto al control.

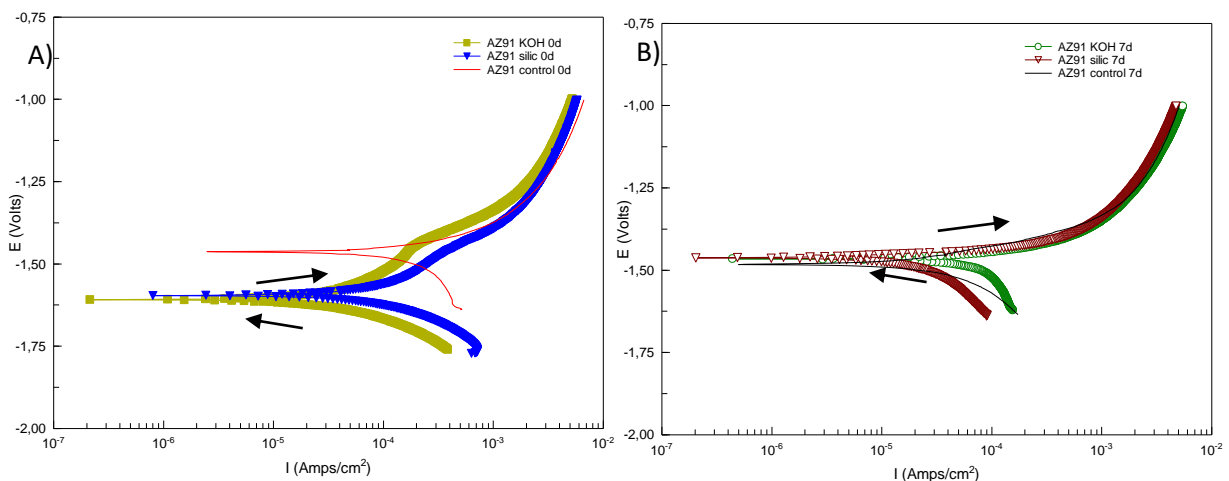
Luego de 7 días de inmersión, el potencial de corrosión se mueve hacia valores más positivos respecto al control, desplazando toda la curva en consecuencia (hay mayor evolución de hidrógeno en las muestras anodizadas pero la curva anódica está desplazada a menores corrientes). Xin *et al.* proponen que cuando la aleación AZ91 se expone al medio sufre corrosión en toda la superficie, lo que da como resultado la formación de productos de corrosión. Sin embargo, es difícil que los productos de corrosión precipiten en el área del micro-cátodo (fase  $\beta$ ) donde está evolucionando hidrógeno. Por lo que los productos precipitan principalmente en las proximidades del micro-ánodo (fase  $\alpha$ ) y como resultado, la región activa disminuye debido a la protección de la capa de productos de corrosión que se van formando sobre la superficie. Esta es la razón por la cual el potencial de corrosión se desplaza hacia valores más positivos [46].



**Figura 4.44** – Curva de polarización aleación AZ91: control vs. anodizado en KOH 5 mol/L

Al anodizar en KOH 5 mol/L (Figura 4.44) se observa una zona de pseudopasividad, un gran corrimiento de la curva catódica hacia menores densidades de corriente y el desplazamiento del potencial de corrosión a potenciales más negativos como en el caso anterior, cuando se compara con el control. Se evidencia la reducción de la reacción de evolución de H<sub>2</sub> y la formación de una película superficial sobre el material anodizado.

En la Figuras 4.45 y 4.46 se muestra la superposición de los tratamientos a los dos tiempos de inmersión.

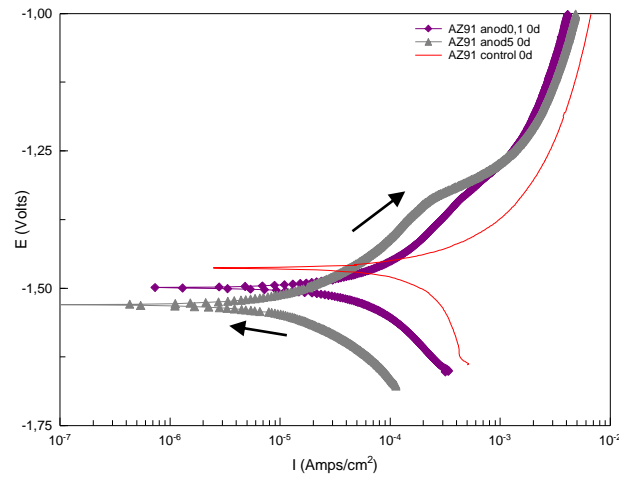


**Figura 4.45** - Curvas de polarización aleación AZ91: control vs tratamientos químicos A) tiempo cero; B) luego de 7 días de inmersión en SBF

En la Figura 4.45 se observa que, si bien en un primer momento las aleaciones tratadas químicamente muestran un comportamiento diferente al metal desnudo (disminuye el potencial y la corriente de corrosión (Figura 4.45A)), luego de 7 días estas diferencias



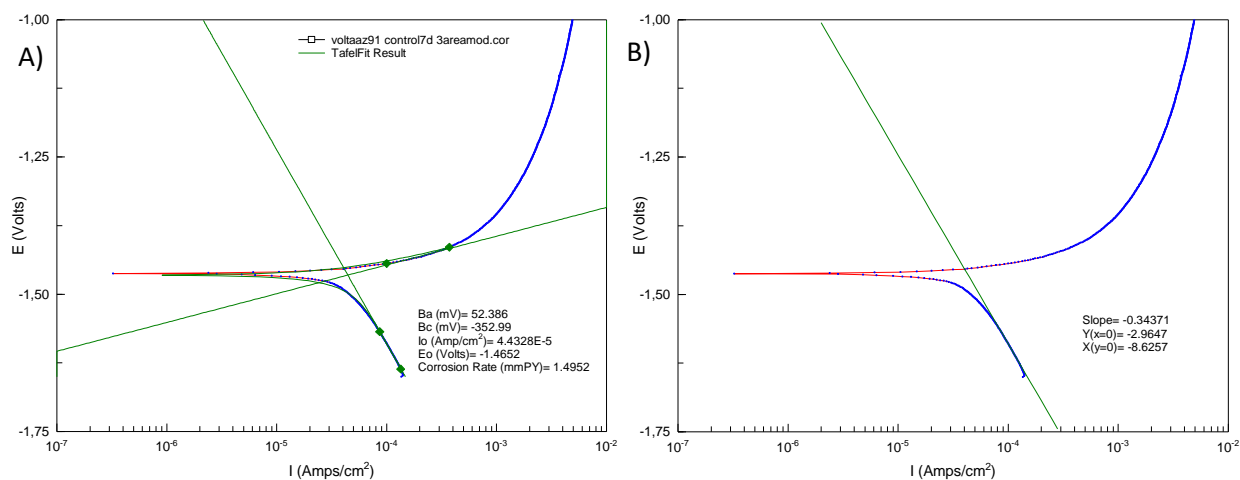
prácticamente desaparecen, excepto por una leve disminución en la densidad de corriente catódica para las muestras tratadas con silicatos (Figura 4.45B)



**Figura 4.46** - Curvas de polarización aleación AZ91: control vs anodizados sin inmersión

En la Figura 4.46 puede verse que, en comparación con el control, para ambos procesos de anodizado disminuye la densidad de corriente de la rama catódica, disminuye el potencial de corrosión y hay indicios de pseudopasividad. Se observa que anodizado en 5 mol/L presenta menores densidades de corriente que la anodizada a 0,1 mol/L. Estos resultados están en buen acuerdo con lo visto en EIS (Figura 4.36).

De la misma manera que se hizo con AZ31, se determinó la densidad de corriente de corrosión para las condiciones estudiadas mediante la extrapolación de Tafel por medio del *software* CView2, por extrapolación de la rama catódica al potencial de circuito abierto y por medio de la ecuación de Stern-Geary usando los valores de  $R_p$  de los ensayos de corriente continua y de EIS. De la extrapolación de Tafel se obtuvieron también las pendientes de Tafel anódica ( $\beta_a$ ) y catódica ( $\beta_c$ ). Se muestra a modo de ejemplo en la Figura 4.47A una de las extrapolaciones realizadas. En la Figura 4.47B se muestra un ajuste de la rama catódica. Los valores obtenidos de  $j_{corr}$  se presentan en la Tabla 4.12.



**Figura 4.47** – Ejemplo para control AZ91 7d (A) extrapolación de Tafel, (B) determinación de  $j_{corr}$  a partir de rama catódica y OCP.

AZ91	Extrapolación de Tafel				Intersección catódica + OCP	
	Ba (mV)	Bc (mV)	$E_{i=0}$ (V)	$j_{corr_{TAFEL}}$ ( $A/cm^2$ )	OCP (V)	$j_{corr_{OCP}}$ ( $A/cm^2$ )
control 0d	139,48	-470,18	-1,47	2,16E-04	-1,49	2,61E-04
KOH 0d	189,10	-120,13	-1,61	3,38E-05	-1,61	4,44E-05
silic 0d	221,03	-161,35	-1,59	9,42E-05	-1,62	2,01E-04
anod0.1 0d	150,33	-194,50	-1,50	5,28E-05	-1,50	6,16E-05
anod5 0d	155,13	-181,87	-1,62	2,54E-05	-1,65	6,41E-05
control 7d	52,39	-352,99	-1,47	4,43E-05	-1,50	5,58E-05
KOH 7d	90,20	-485,32	-1,47	8,08E-05	-1,47	8,50E-05
silic 7d	96,40	-300,05	-1,51	3,37E-05	-1,49	4,33E-05
anod0.1 7d	81,23	-199,74	-1,43	3,78E-05	-1,43	2,88E-05

**Tabla 4.12** – Valores obtenidos de las curvas de polarización.

En la Tabla 4.13 se presenta el cálculo de la densidad de corriente de corrosión a partir de la ecuación de Stern-Geary utilizando los valores de  $R_p$  del ensayo de resistencia a la polarización (Tabla 4.9) y los de  $R_p$  obtenido del ensayo de EIS (Tabla 4.11). El coeficiente de Stern-Geary (B) se calculó a partir de las pendientes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) reportadas en las Tabla 4.12.

<b>AZ91</b>	Ba (mV)	Bc (mV)	B (mV)	R <sub>pRP</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	j <sub>corrRP</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>pEIS</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	j <sub>corrEIS</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
<b>control 0d</b>	139,48	-470,18	<b>47</b>	149	3,13E-04	150	3,11E-04
<b>KOH 0d</b>	189,10	-120,13	<b>32</b>	312	1,02E-04	501	6,37E-05
<b>silic 0d</b>	221,03	-161,35	<b>40</b>	233	1,74E-04	236	1,72E-04
<b>anod0.1 0d</b>	150,33	-194,50	<b>37</b>	390	9,44E-05	385	9,56E-05
<b>anod5 0d</b>	155,13	-181,87	<b>36</b>	1373	2,65E-05	684	5,31E-05
<b>control 7d</b>	130,85	-352,99	<b>41</b>	241	1,72E-04	293	1,41E-04
<b>KOH 0d</b>	90,20	-485,32	<b>33</b>	290	1,14E-04	340	9,71E-05
<b>silic 0d</b>	96,40	-300,05	<b>32</b>	807	3,93E-05	731	4,33E-05
<b>anod0.1 0d</b>	81,23	-199,74	<b>25</b>	691	3,63E-05	551	4,55E-05

**Tabla 4.13** – Cálculo de j<sub>corr</sub> a partir de la ecuación de Stern-Geary, aleación AZ91

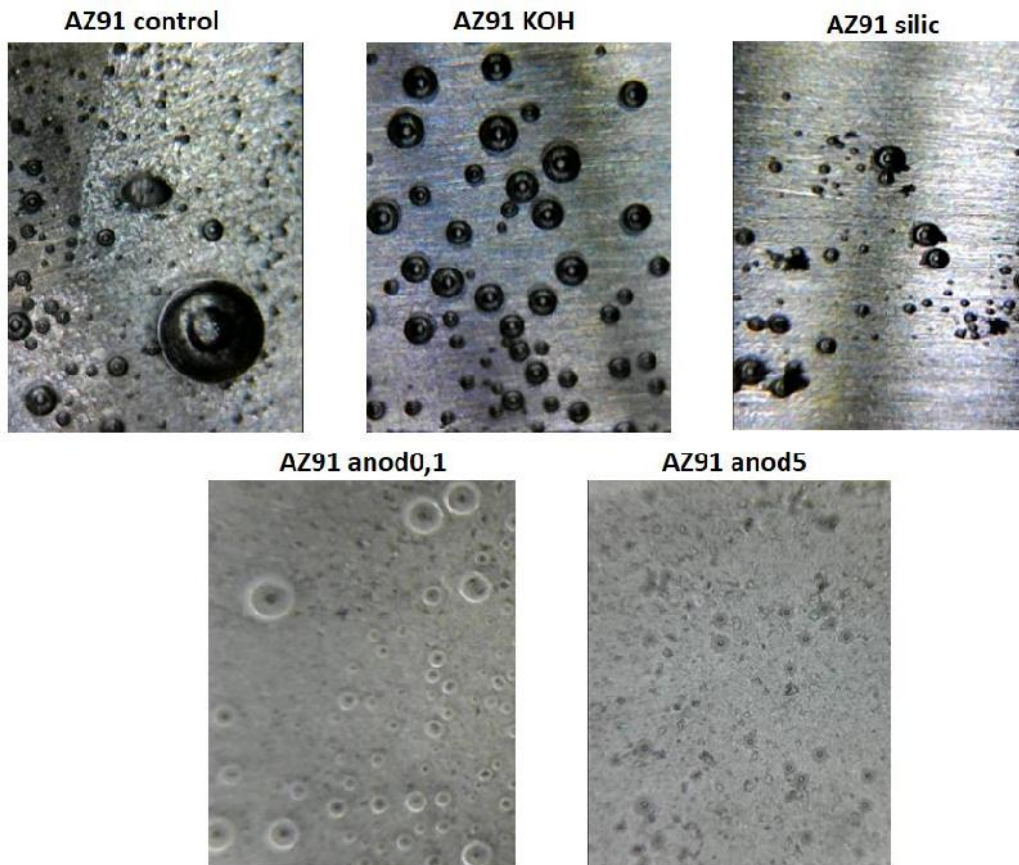
De todas las densidades de corrosión calculadas, los valores más bajos se obtienen con la extrapolación de Tafel. Por lo cual, utilizar este método en la determinación de velocidades de corrosión de Mg no sería conservador.

De los resultados electroquímicos obtenidos para aleación AZ91 puede verse que todos los métodos, químicos y electroquímicos, disminuyen la evolución de H<sub>2</sub> a tiempo cero y presentan la formación de una película sobre la superficie respecto al control. Este hecho es de gran importancia frente a la necesidad de disminuir la evolución de gas en el primer instante de contacto del material con solución acuosa, pensando en una posible implantación. La película superficial formada presenta mejores características frente a la corrosión para las muestras anodizadas. Luego de 7 días de inmersión, el tratamiento con silicatos y la anodizada en KOH 0,1 mol/L mostraron mejoras en comparación con el metal desnudo (cabe recordar en este punto, que no se cuentan con datos para la condición de anodizada 5 mol/L a 7 días de inmersión). Es importante destacar que, las corrientes de corrosión, si bien son menores que las del control, no son despreciables y es lo deseable para un material que se estudia con el fin de que se degrade en fluidos fisiológicos.

#### **4.4 Procesamiento digital de imágenes para determinar la evolución de H<sub>2</sub>**

Como la evolución de hidrógeno, producto de la reacción de reducción del agua, es uno de los principales problemas con que se enfrenta el uso de las aleaciones de Mg en medios acuosos, se realizó un estudio de la evolución del H<sub>2</sub> en los primeros instantes de la inmersión para la aleación AZ91 y sus tratamientos superficiales como fue indicado en la Sección 3.5.3.

A partir de los videos obtenidos se pudo realizar como primer paso una evaluación visual cualitativa de la cantidad de burbujas generada en un área determinada. En la Figura 4.48 se presentan capturas de pantalla de cada uno de los videos obtenidos al sumergir la aleación AZ91 con sus diferentes condiciones superficiales en SBF.

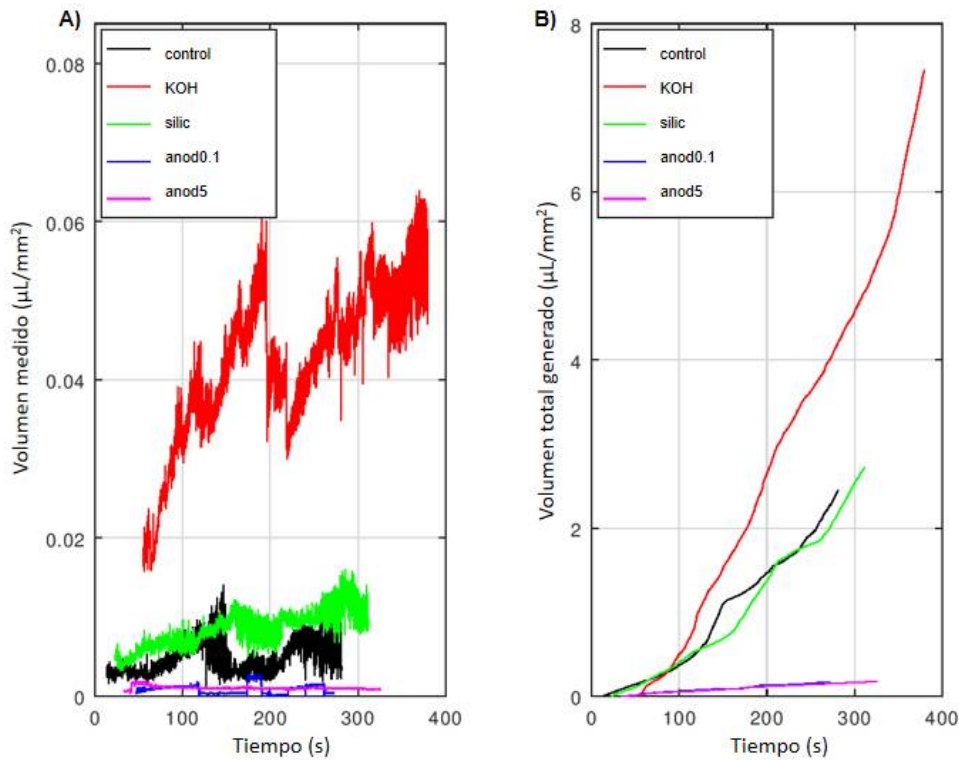


**Figura 4.48** – Imágenes de vídeos para determinar evolución de H<sub>2</sub>

Para AZ91 control y con tratamiento en KOH se puede observar una gran generación de burbujas constante mientras que en la condición silic es posible observar la generación de burbujas sólo en algunos sitios; probablemente en los desperfectos del recubrimiento. En el caso de las muestras anodizadas la formación de burbujas es muy lenta y éstas permanecen pegadas a la superficie por un largo tiempo hasta obtener el tamaño adecuado para despegarse de la misma.

Se realizó un análisis cuantitativo de la evolución de H<sub>2</sub> sobre las distintas superficies de la aleación AZ91 basado en el análisis de imágenes, mediante programas realizados especialmente para este fin por el Laboratorio de Procesamiento Digital de Imágenes del ICYTE.

Para las cinco condiciones superficiales estudiadas sobre la aleación AZ91 se seleccionó un área de interés de los vídeos obtenidos. Luego, se registraron los valores de los volúmenes de burbujas medidos en cada instante de tiempo, los cuales se representan en la Figura 4.49A. Debido a que las áreas analizadas fueron diferentes para cada caso, estos volúmenes se dividieron por el área utilizada de cada muestra para poder comparar la generación de burbujas por la misma superficie de material (1 mm<sup>2</sup>). En la Tabla 4.14 es posible observar el tiempo en el cual inicia la medición (tiempo muerto de ajuste), el tiempo en el cual finaliza la medición y el volumen total de gas generado por mm<sup>2</sup> de superficie durante el tiempo de ensayo (tiempo fin - tiempo ajuste). En la Figura 4.49B se presenta el volumen acumulado.



**Figura 4.49** – Evolución de H<sub>2</sub> por mm<sup>2</sup> según cada tratamiento superficial: A) volumen medido en cada instante, B) volumen acumulado en el tiempo

condición	Tiempo muerto de ajuste (s)	Tiempo final de análisis (s)	Volumen acumulado en el instante final (µL/mm <sup>2</sup> )	Tasa de liberación (µL/mm <sup>2</sup> .s)
control	13,333	281,050	2,447	9,140E-03
KOH	55,333	379,740	7,447	2,296E-02
silic	23,000	311,280	2,718	9,429E-03
anod0.1	46,667	272,460	0,167	7,398E-04
anod5	33,333	325,680	0,175	6,001E-04

**Tabla 4.14** – Evolución de H<sub>2</sub> según cada tratamiento superficial

En la Tabla 4.14 también se reporta una tasa de liberación de burbujas promedio para cada condición, la cual se calculó como el volumen final medido dividido el tiempo de registro. Se puede ver que el volumen de gas final producido en las superficies anodizadas fue significativamente menor al obtenido en comparación con las condiciones control, KOH y silic. En la condición anodizada en KOH 0,1 mol/L se obtiene una velocidad 12 veces menor respecto al control y en el anodizado KOH 5 mol/L 15 veces menor respecto a la que se obtiene en la aleación AZ91 control. Xin *et al.* [46], miden el hidrógeno desprendido en AZ91 con bureta y obtienen una tasa de 0,45 mL/cm<sup>2</sup>.h en los primeros segundos de inmersión (que equivalen a 1,25x10<sup>-3</sup> µL/mm<sup>2</sup>.s) lo que resulta menor a lo obtenido en este trabajo para el control. Según

otros autores [38, 56, 108], esto podría deberse a que la solución utilizada en su trabajo no está pre-saturada en H<sub>2</sub> y parte del gas generado durante el ensayo se disuelve, por lo que el volumen de H<sub>2</sub> colectado por la bureta es menor.

En un intento de obtener una densidad de corriente a partir de lo registrado en los videos, relacionando la tasa de generación y liberación de gas H<sub>2</sub> con la velocidad de corrosión del magnesio, se realizaron los cálculos correspondientes usando la ley de Faraday. Se consideró en el cálculo que por cada mol de H<sub>2</sub> (considerado como gas ideal) se oxidaba un mol de Mg (con el paso de 2 electrones) [45, 56, 106]. Los resultados se presentan en la Tabla 4.15.

condición AZ91	tiempo de medicion (s)	vol total liberado (L/mm <sup>2</sup> )	moles H <sub>2</sub> = moles Mg	Q (C)	j (A/cm <sup>2</sup> )
control	267,717	2,45E-06	1,02E-07	0,0197	7,34E-03
KOH	324,407	7,45E-06	3,10E-07	0,0598	1,84E-02
silic	288,280	2,72E-06	1,13E-07	0,0218	7,57E-03
anod0.1	225,793	1,67E-07	6,95E-09	0,0013	5,94E-04
anod5	292,347	1,75E-07	7,30E-09	0,0014	4,82E-04

**Tabla 4.15** – Relación entre evolución de H<sub>2</sub> y corriente de corrosión del magnesio

Puede observarse que los valores de densidad de corriente son un orden de magnitud mayor que los que se muestran en los resultados electroquímicos. Esto puede deberse a que las condiciones experimentales son muy diferentes en el sentido de la estabilidad del sistema. Mientras que en los ensayos electroquímicos se espera la estabilidad del potencial de corrosión para realizar las medidas (más de 50 minutos), en este ensayo se mide al instante de la inmersión (unos pocos segundos). En el primer caso, se da tiempo a la formación de una película superficial que, con la alcalinización local, llega a la formación de una película de oxo-hidroxilos de Mg que desaceleran la corrosión. En el segundo caso, se mide la evolución instantánea de la superficie “fresca” en los primeros segundos del contacto con la solución acuosa, donde la evolución de hidrógeno es mayor y la película está en formación. De hecho, se pudo observar que si dejábamos transcurrir un período de tiempo mayor luego de la inmersión (más de 10 minutos) la tasa de evolución de hidrógeno disminuía. Estos ensayos serán continuados como trabajo futuro, midiendo en condiciones experimentales semejantes por los dos métodos (electroquímicos e imágenes) para corroborar esta hipótesis.

## 5 ANÁLISIS ECONÓMICO

Se realizó un análisis de factibilidad económica a partir de un estudio simple de costos para determinar la probabilidad de inserción del nuevo producto en el mercado. Se tuvo en cuenta el posible mercado y los costos básicos de producción para obtener un precio que pueda ser comparado con el de un implante existente actualmente en el mercado.

### 5.1 Mercado

Mundialmente aún no se producen implantes temporarios de aleaciones de magnesio. Los implantes biodegradables existentes en el mercado son de ácido poli-láctico (PLA). También existen fijaciones metálicas permanentes (de acero inoxidable o titanio) que después de la curación de la fractura deben ser removidas [21].

Se decidió tomar como posible mercado una parte del mercado de alguna de las fijaciones metálicas más utilizadas, teniendo en cuenta que son las que conllevan el mismo tipo de procesamiento, ya que se espera de que los implantes biodegradables parcialmente replacen los implantes metálicos inertes tradicionalmente utilizados [23]. Se eligió como producto de comparación las placas volares de titanio para muñeca debido a que se contaba con información para determinar su mercado. Estas placas, junto con sus tornillos, se usan para reparaciones de fractura del radio distal (Figura 5.1). Se estima que al año se venden aproximadamente 7500 de estos sistemas. Si tomamos sólo el 10% de este mercado, para ser conservativos, se deberían fabricar 750 implantes de magnesio al año.



Figura 5.1 – Fractura de muñeca y dispositivo utilizado para su reparación [140]

### 5.2 Ingeniería de producción

Entonces, el producto a fabricar consiste en una placa de aproximadamente 25 x 50 mm con una hilera de orificios en la parte distal y orificios para la fijación al radio, y un juego de 7 tornillos de 20 mm de largo y 2,5 mm de diámetro [141].

Para realizar los cálculos se tomó como modelo las prótesis recubiertas con el sistema de anodizado en KOH 0,1 mol/L ya que entre todas las modificaciones probadas es la más costosa y de la que se obtuvieron resultados completos concluyentes.

El proceso involucra el maquinado de la placa y los tornillos en un equipo CNC (control numérico por computadora). El Mg es el metal estructural más fácil de mecanizar y es sencillo lograr dimensiones finales estables [22, 36]. En consecuencia, se pueden producir fácilmente formas complejas, lo cual es crucial para las formas intrincadas que se requieren para este tipo de aplicaciones médicas. Luego de la obtención de las piezas, éstas se limpian en alcohol isopropílico en un equipo de ultrasonido industrial. A continuación, se realiza el tratamiento superficial de cada una de las piezas: con una fuente se anodizan a 5 V en solución de KOH 0,1 mol/L por 40 minutos. Los implantes anodizados se inspeccionan a ojo desnudo y, posteriormente, se realiza el proceso de esterilización en un horno sometidos a 180°C por una hora. Por último, se etiquetan y se embalan.

### **5.3 Costos**

Para obtener los costos de producción de implantes de aleación de magnesio AZ91 anodizados, se tuvo en cuenta la inversión inicial como el costo de los equipos (equipo de maquinado de alta precisión, baño de ultrasonido industrial, horno y dos fuentes para realizar el anodizado) y un porcentaje extra (15%) para poner en marcha el proceso de producción. No se tiene en cuenta la inversión inicial por la compra del terreno así como tampoco la instalación de la planta, teniendo en cuenta que probablemente se anexaría la producción a una planta ya existente.

Los costos de materia prima (teniéndose en cuenta el desperdicio de material debido al maquinado), insumos, envases, mano de obra, supervisión, servicios y administración se calcularon; mientras que los demás fueron estimados según lo recomendado por la Cátedra de Ingeniería Económica de la Facultad [142], obteniéndose los valores que se presentan en la Tabla 5.1.



Costos <b>variables</b> de producción (al 100% de capacidad planteada)	(USD/año)
Materias primas + insumos (AZ91, KOH, H <sub>2</sub> O, alcohol isopropílico)	71979
Envases	7404
Mano de obra (2 operarios)	19556
Supervisión (1 supervisor)	10430
Servicios (electricidad de CNC, fuentes de anodizado, batea ultrasonido, horno)	6158
Mantenimiento	10500
Suministros	2900
Gastos de laboratorio	3900
Costos <b>fijos</b>	(USD/año)
Depreciación (117265 USD a 10 años por equipos comprados)	8795
Impuestos	1160
Seguros	870
Ventas y distribución	15000
Administración y dirección	5670
<b>TOTAL (USD/año)</b>	<b>164320</b>

**Tabla 5.1** – Determinación de costos para producción anual de 750 implantes anodizados

Para una producción de 750 implantes por año, se obtiene que el costo total del implante de magnesio anodizado es de 219 USD.

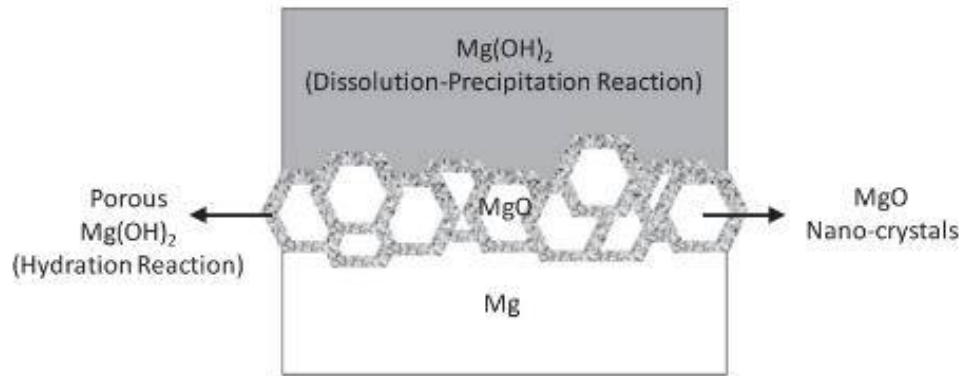
La factibilidad del uso de este material desde el punto de vista económico está dado por la relación costo/calidad respecto a sus competidores directos en el mercado. Los precios de venta conseguidos para placas volares de muñeca (incluyendo los tornillos) rondan alrededor de los 500 – 570 USD para implantes nacionales y entre 1400 – 2000 USD para implantes importados.

Por lo tanto, el costo del nuevo producto resulta competitivo, y más si se tiene en cuenta que las aleaciones metálicas inertes de titanio conllevan un gasto extra debido a la segunda operación de extracción (el cual no es menor).

## 6 DISCUSIÓN FINAL Y CONCLUSIONES

El Mg y sus aleaciones son materiales con potencial para ser utilizados como implantes metálicos biodegradables debido a varias razones, entre las que pueden incluirse: buena compatibilidad ( $Mg^{2+}$  es esencial en el cuerpo humano y en el sistema óseo es beneficioso para la resistencia y crecimiento de los tejidos), biodegradación (por corroerse en sistemas acuosos), baja densidad y propiedades mecánicas similares a las del tejido óseo compacto (lo que evitaría el efecto de *stress shielding*). Como contrapartida, el magnesio se corroe muy rápidamente en los fluidos corporales. La pobre resistencia a la corrosión del Mg y sus aleaciones se puede atribuir principalmente a dos factores clave: (i) el potencial altamente electronegativo del Mg que permite que la corrosión proceda en medios acuosos aún en ausencia de oxígeno y (ii) las propiedades de protección deficientes de las películas superficiales formadas naturalmente sobre Mg (ya sea por ser de cobertura incompleta o ser solubles en medios ácidos o con presencia de cloruros) [36, 143].

Taheri *et al.* [144] proponen que la degradación del magnesio en contacto con agua involucra la formación de un film con una estructura de bicapa difusa como se esquematiza en la Figura 6.1. Esto está en acuerdo con lo que reportan otros autores [25, 41, 118]. Este film está compuesto por una fina capa interna (50-100 nm) de MgO y una capa externa porosa más gruesa (500-700nm) de  $Mg(OH)_2$ . Estos investigadores explican que se forma una capa cristalina interna rica en MgO a partir de la interacción del Mg con el oxígeno del aire (oxidación de Mg) que involucra un proceso de nucleación y crecimiento del óxido sobre la superficie. Sin embargo, explican que al poner el magnesio en solución acuosa, parte de este óxido de Mg se disuelve exponiendo el metal y liberando iones  $Mg^{2+}$  al medio [41, 118]. Los iones  $Mg^{2+}$  se combinan con iones  $OH^-$  en solución, y precipita  $Mg(OH)_2$  nucleando primero en la superficie del Mg y luego creciendo gradualmente. Además, se produce la hidratación (favorable energéticamente) de parte de la capa remanente de MgO que produce una expansión volumétrica (que probablemente juegue un rol fundamental en la porosidad presente). Luego, se produce el engrosamiento de la capa externa de  $Mg(OH)_2$  a través de una reacción de disolución-precipitación: la porosidad de la película mejora el egreso de los iones de Mg (producidos a partir de la disolución aniónica de la aleación de magnesio) hacia la interface superficie del film/solución. Al superar el límite de solubilidad del hidróxido se inicia la precipitación de  $Mg(OH)_2$  en la superficie. Así, la capa externa de  $Mg(OH)_2$  continúa creciendo a expensas de la degradación del sustrato de aleación de Mg.



**Figura 6.1** - Esquema de la estructura bicapa del film formado sobre la aleación de Mg [144]

Con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio y, por consiguiente, reducir la evolución de hidrógeno (en especial en las primeras etapas de contacto con la solución acuosa), se llevó adelante un estudio tanto a nivel de superficie como a nivel electroquímico del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones AZ31 y AZ91 en SBF luego de someter las muestras a modificaciones superficiales que incluyeron diferentes tratamientos químicos (KOH y silicatos en KOH) para ambas aleaciones, así como también tratamientos electroquímicos por la técnica de anodizado en KOH (solución 0,1 mol/L y 5 mol/L) en el caso de la aleación AZ91. Lo que se busca al modificar superficialmente es estimular el crecimiento de la capa de Mg(OH)<sub>2</sub> anteriormente mencionada de tal manera que ésta se vuelva más protectora.

Fue posible formar películas superficiales tanto por tratamientos químicos como electroquímicos sobre la aleación AZ91, como se demuestra por las distintas técnicas de caracterización superficial utilizadas; mientras que no fue posible obtener formación de una película superficial con propiedades superadoras a las del material desnudo sobre la aleación AZ31. Para esta aleación, no se observan diferencias apreciables luego de tratar químicamente las muestras sin inmersión en SBF, como pudo verse a ojo desnudo y ser corroborado por microscopía óptica (MO). Además, las dos modificaciones químicas realizadas no mostraron diferencias positivas en ninguno de los tres ensayos electroquímicos respecto al comportamiento del control (Figuras 4.24 y 4.27 y Tablas 4.4, 4.6 - 4.8). Sin embargo, a 7 días de inmersión en la caracterización superficial (tanto a ojo desnudo como con MO), se pudo observar que se formaron una gran cantidad de depósitos superficiales en las tres condiciones, los cuales, según los resultados que arroja el análisis de los espectros Raman obtenidos y lo reportado en la bibliografía, pueden ser atribuidos a la presencia de óxidos de magnesio, Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub> y, tal vez, enlaces fosfatos de HAC (aunque para esta aleación no se obtuvieron imágenes SEM para confirmarlo vía su morfología) [63, 68, 118–120, 131, 136]. Al no presentar cambios significativos en los ensayos electroquímicos luego de los tratamientos químicos sin inmersión previa en SBF, se tomó la decisión de no profundizar su análisis electroquímico a una semana de inmersión; así como también se decidió no realizar las modificaciones electroquímicas.

En cuando a la aleación AZ91 los resultados obtenidos fueron alentadores tanto a tiempo cero como luego de 7 días de inmersión en SBF. En forma general, para los tratamientos químicos se puede observar por SEM que luego de 7 días de inmersión en SBF se genera sobre la superficie de la aleación una película que presenta fisuras a lo largo de la misma (Figura 4.7). Estas fisuras fueron ya mencionadas por algunos autores y adjudicadas a la contracción volumétrica de los óxidos/hidróxidos formados sobre la superficie como consecuencia de procesos de deshidratación [46, 69]. La película fisurada aparece en el control, y en ambos tratamientos químicos.

El tratamiento químico con KOH genera una película sobre la superficie que luego de 7 días de inmersión en SBF presenta fallas. Esto se puede ver en las imágenes obtenidas con SEM. Además, en las imágenes SEM a 7 días de inmersión se observan depósitos (probablemente los que se ven a ojo desnudo de aspecto blanquecino) que, según el análisis Raman, se tratan de una combinación de óxidos e hidróxidos de Mg, carbonatos y fosfatos (algunos posiblemente de hidroxiapatita carbonatada (HAC), aunque en la imágenes SEM no se observa el aspecto característico de la misma). Si se relaciona con los resultados obtenidos en electroquímica, en los diagramas de EIS se puede ver que a tiempo cero no hay *loop* inductivo y a tiempo 7 sí está presente. Esto puede relacionarse con la ruptura de la película y el inicio de corrosión localizada en esas pequeñas secciones descubiertas que se observan en las imágenes SEM. En los resultados obtenidos de los ensayos de Rp y EIS se observa que a tiempo cero la resistencia se incrementa respecto al control pero que la misma no se incrementa con el tiempo de inmersión, a diferencia de lo que pasa en todas las demás condiciones. Lo mismo sucede con las velocidades obtenidas a partir de las curvas de polarización: a pesar de tener una densidad de corriente menor que el control en un primer momento, luego de una semana es la condición superficial que mayor densidad de corriente de corrosión presenta, incluso superior a la del control. Esto podría relacionarse con que en esa condición al tiempo de evaluación (una semana de inmersión) la presencia de esos defectos mencionados se traduce en una gran corrosión localizada ya que a pesar de que la corrosión localizada en el Mg es autolimitante, debido a que se produce una alcalinización local que conduce a la deposición de  $Mg(OH)_2$  (como se explicó en referencia al trabajo de Atrens *et al.* [43]), este film puede volver a atacarse con los cloruros presentes en los fluidos corporales, produciéndose un ciclo continuo de generación y ruptura del film.

El tratamiento químico en silicatos presentó muy buenos resultados a pesar que, a diferencia de lo que sucedió con el tratamiento en KOH, este tratamiento no mostró resultados prometedores en un primer momento. En MO y SEM se observa que inmediatamente después de la modificación en silicatos hay depósitos irregulares en la superficie (Figura 4.7). De la caracterización Raman se obtiene que la superficie tiene la misma composición química que la que se obtiene después de la inmersión en KOH. En lo que respecta a la caracterización electroquímica se encuentra que la superficie tratada con silicatos no aumenta significativamente su resistencia respecto al control: en EIS se ve un comportamiento muy similar en las dos condiciones (Figura 4.32) y las densidades de corrosión que se obtienen para esta condición a tiempo cero son muy similares a las obtenidas para el control. Sin embargo, el

tratamiento químico con silicatos luego de 7 días de inmersión en SBF muestra que la resistencia total aumenta de manera considerable. En las imágenes obtenidas por SEM luego de 7 días puede verse que, contrariamente a lo que ocurre para las condiciones control y KOH, la superficie presenta una apariencia bastante homogénea, presentando un número menor de depósitos sobre su superficie. Además, en esta condición a mayores magnificaciones pueden verse depósitos con una morfología con apariencia de escamas sobre ese óxido fisurado, las cuales son propias de la apatita. Este resultado se verifica con los enlaces fosfato y carbonato presentes en el espectro Raman. Esto es interesante ya que la formación de apatita sobre la superficie de un material en inmersión en SBF es útil para predecir su bioactividad [14, 58, 116]. En la modificación superficial utilizando la solución de silicatos en KOH el aumento de resistencia mencionado luego de 7 días en SBF se ve tanto en los resultados del ensayo de resistencia a la polarización como en resultados obtenidos por EIS. Por su parte, las curvas de polarización corroboran lo observado, ya que muestran que después de una semana de inmersión en SBF, las densidades de corriente de corrosión que se obtienen para las muestras tratadas en silicatos disminuyen aproximadamente en un orden de magnitud, incluso resultando “tan buenas” como las obtenidas para el anodizado. Esto se resalta debido a que, según se mencionó en la introducción, muchos autores prefieren el uso de métodos electroquímicos por dar mejores resultados que los químicos. Si bien, en nuestro conocimiento, no hay bibliografía que explique el gran aumento de resistencia que se obtiene luego de 7 días en SBF, la misma podría deberse al cubrimiento homogéneo de los productos de corrosión sobre la superficie de tal manera que inhiban la reacción catódica de la fase beta, disminuyendo así el efecto galvánico, es decir, la corrosión acelerada de la fase alfa. Esto explicaría también la disminución de evolución de  $H_2$  que se observa en el corrimiento de la curva de polarización catódica hacia menores densidades de corriente a 7 días y la disminución de la corriente de corrosión obtenida para esta condición superficial. Sin embargo, en el ensayo de imágenes para las muestras tratadas con silicatos se observa gran evolución de  $H_2$  a tiempos cortos de inmersión.

Luego, si se analizan las modificaciones superficiales electroquímicas sobre la aleación AZ91 también se han encontrado resultados prometedores. Se obtiene una superficie de aspecto rugoso con unos pocos poros. La apariencia de las superficies anodizadas obtenidas es similar a las reportadas por varios autores [61, 65, 115] en trabajos de anodizado de AZ91 en soluciones alcalinas. La porosidad para el anodizado realizado en 0,1 mol/L pareciera ser mayor que en el caso anodizado en 5 mol/L (Figura 4.9). Es importante destacar que la presencia de discontinuidades en la superficie en la etapa inicial no se considera como un recubrimiento fallido. No se busca un recubrimiento perfecto. El propósito del recubrimiento es proporcionar una superficie bioactiva que retarde las reacciones catódica y anódica que gobiernan el proceso de degradación del material pero sin inhibirlas para así mantener las características biodegradables de las aleaciones de Mg.

Por otro lado, la rugosidad medida en las modificaciones electroquímicas es la esperada para este tipo de tratamientos. La biocompatibilidad de un biomaterial está fuertemente determinada por el comportamiento de las células con la superficie del material. Por lo tanto, las características superficiales del material (topografía, química superficial, energía superficial)

desempeñan un rol esencial en el primer contacto del material con el medio biológico pudiendo conducir a la adhesión exitosa de células osteoblásticas sobre el mismo [9, 145]. Anselme y Bigerelle [146] evaluaron la respuesta de células madres mesenquimales humanas (hMSCs, por sus siglas en inglés *human mesenchymal stem cells*) frente a cambios en la rugosidad. Reportaron que existe un amplio intervalo de rugosidad que es adecuado para la adhesión celular. Según sus resultados, luego de dos días de cultivo, los valores óptimos dependerán del tamaño relativo entre el tipo de célula estudiada y la rugosidad. Con una rugosidad por encima o por debajo de su propio tamaño se adherirán esencialmente a las características nano y submicrónicas de las superficies; mientras que cuando las características de las superficies sean de un tamaño aproximado al propio de las células la adhesión se verá marcadamente reducida. Los autores hipotetizan que dicha reducción en la adherencia es consecuencia de un estrés desfavorable a nivel del citoesqueleto celular. Por otra parte, se ha demostrado que, aunque el proceso de curación comienza a través de una respuesta inflamatoria, en los primeros días las células migran para colonizar alrededor de la superficie del implante de manera de aumentar la mineralización y la matriz extracelular. Esta colonización por parte de las células (beneficiosa para conseguir la osteointegración) es más eficaz para implantes con superficies rugosas en comparación con superficies más lisas [62]. En nuestro estudio sobre la aleación AZ91 se observó que todos los tratamientos aumentaron los parámetros de rugosidad analizados (Ra y Rz) al ser comparados con la aleación desnuda (control), pero sobre todo se registró un aumento significativo de la rugosidad con los anodizados, cuya topografía más “grumosa” se observa por SEM. Además tanto Ra como Rz se vieron incrementados favorablemente luego de 7 días de inmersión en SBF. Por lo tanto, tomando en forma conjunta lo publicado por Anselme y Bigerelle [146], por Rahman [62] y los valores reportados en este proyecto, resultaría prometedor avanzar en el estudio del comportamiento a nivel celular sobre las superficies anodizadas para su potencial aplicación en el área biomédica.

Los análisis Raman hechos para ambas condiciones de anodizado no mostraron diferencias respecto al control; sin embargo, si se observó un comportamiento diferente en los ensayos electroquímicos. Ambas condiciones anodizadas aumentan la resistencia a la corrosión desde un primer momento, siendo el aumento mayor a mayor concentración de KOH. De las curvas de polarización obtenidas a tiempo cero, se observa que en ambos tratamientos electroquímicos disminuyen significativamente las corrientes catódicas. Esto es muy beneficioso teniendo en cuenta que se estaría disminuyendo la velocidad de generación de hidrógeno en las etapas críticas, una de las principales limitaciones del Mg como biomaterial. De los ensayos EIS a tiempo cero lo más destacable es la falta de *loop* inductivo en comparación con otras condiciones analizadas, lo que indica que el recubrimiento se comporta como una buena barrera en los primeros momentos de inmersión. En cuando a la caracterización electroquímica de la superficie anodizada en KOH 0,1 mol/L luego de estar 7 días en SBF, se puede concluir que aparece algún tipo de defecto que, aunque no sea evidente en el SEM, provocaría el inicio de la corrosión localizada (aparición del *loop* inductivo). La resistencia a la corrosión aumenta considerablemente con el tiempo de inmersión y es consistente con las densidades de corriente observadas que, en general, resultaron ser las menores de todas las condiciones analizadas.

Lamentablemente, no se pudo completar la caracterización electroquímica del anodizado realizado en la solución KOH 5 mol/L ya que los resultados no fueron repetitivos. En las muestras analizadas por SEM se ve que luego de 7 días los poros que estaban presentes se agrandaron, a diferencia de lo que ocurre en la condición 0,1 mol/L que parecerían mantenerse del mismo tamaño que en la condición sin inmersión.

Luego de 7 días de inmersión en SBF, para ambos tratamientos electroquímicos, se observa el crecimiento de aglomerados voluminosos con una morfología de tipo coral sobre las superficies, siendo identificados por sus corrimientos Raman como depósitos irregulares de hidroxiapatita, lo cual coincide con lo reportado según bibliografía [14, 22, 27, 116, 117].

En lo que respecta al ensayo de evolución de H<sub>2</sub> es posible notar tanto para la aleación AZ91 control como las tratadas químicamente en KOH y en silicatos una gran generación de burbujas de manera constante (siendo mayor la obtenida en la condición KOH) mientras que en las superficies anodizadas la generación de hidrógeno es muy inferior. A pesar de que el procesamiento digital de imágenes planteado en este proyecto como una medida de la degradación de Mg presentó limitaciones experimentales, resultó útil porque reveló una marcada disminución de la cantidad de hidrógeno gaseoso liberado al medio (SBF) a tiempos iniciales de inmersión por la aleación AZ91 anodizada (en ambas concentraciones) respecto a la condición control o las tratadas con métodos químicos. Es sabido que la evolución de dicho gas durante los primeros momentos del proceso de corrosión es sumamente rápida y en un entorno biológico resultaría muy difícil su absorción por tejidos adyacentes [6, 32, 47, 49]. Por lo tanto, los valores obtenidos en el caso de los anodizados son sumamente beneficiosos y resultan ser prometedores para una futura aplicación en el campo biomédico.

Otra conclusión interesante que puede obtenerse de este trabajo es relacionada a los distintos métodos existentes para evaluar la corrosión de un metal o aleación. La determinación de la velocidad de corrosión utilizando la Ecuación 9 (Punto 2.3.5.1) en sistemas que se corroen por procesos localizados no lleva a un resultado confiable. Se debe tener en cuenta que en esos casos el valor que se obtiene es sólo un indicativo, pero no puede ser tomado como la tasa real de pérdida de material en un tiempo determinado. Este número sólo resultaría de utilidad para predecir su deterioro uniforme en función del tiempo. En el caso de las aleaciones de Mg estudiadas la corrosión no es uniforme, por lo que se decidió informar la densidad de corriente de corrosión como un intento por mostrar las diferencias en la degradación de las distintas condiciones superficiales. Pero se debe ser consciente de que lo que se obtuvo por los métodos electroquímicos es una densidad de corriente de corrosión instantánea y promediada en el área de estudio.

Como otra forma de determinar la velocidad de corrosión numerosos autores [37, 44, 46, 71, 78, 134, 147] realizan ensayos de pérdida de peso, que tienen la ventaja de brindar información sobre la velocidad de corrosión promedio en el tiempo y, adicionalmente, permiten observar el tipo de corrosión predominante que ocurre sobre el material que se estudia. Para las aleaciones de Mg, dicho ensayo conlleva dificultades adicionales respecto a los materiales “tradicionales”.

El Mg y sus aleaciones se corroen en medio acuoso dando  $\text{OH}^-$  como producto de la reacción de reducción del agua (Ecuación 2), lo que lleva a la alcalinización de la solución a tiempos cortos y a la formación de productos de corrosión pudiendo llevar a un incremento del pH hasta 10.5 [36, 43]. Esto implica, experimentalmente, la necesidad de renovación de la solución por solución fresca periódicamente o realizar un sistema de flujo que renueve la solución en manera continua, lo que sería mejor en pos de simular las condiciones de uso real [44]. Adicionalmente, al terminar el ensayo los productos de corrosión deben ser removidos con una solución de ácido crómico con  $\text{AgNO}_3$  que, según se afirma, sólo remueve los productos de corrosión [148], pero al ser base acuosa atacaría el metal base dando resultados poco certeros.

Los métodos usados en este trabajo para determinar los valores de densidad de corriente de corrosión no pretenden establecer una calificación acerca del “mejor” o “peor” método de cálculo, sino conocer las limitaciones de cada uno, las condiciones que se deben respetar para que los resultados sean confiables (una vez aceptada la repetitividad de los propios ensayos) y los posibles errores de cada determinación.

Los ensayos de resistencia a la polarización lineal (RP) y las curvas de polarización potenciodinámicas son normalmente usados con éxito para determinar la densidad de corriente de corrosión. Sin embargo, para el Mg y sus aleaciones su uso se encuentra bastante controvertido [38, 39]. Ambos métodos requieren que exista control por activación en las reacciones anódicas y catódicas en el intervalo de los potenciales de análisis, además, en caso de la extrapolación de Tafel, una década de linealidad en los gráficos de  $E$  vs  $\log j$  y esto a menudo no ocurre para las aleaciones de Mg. Hay abundante bibliografía [36, 41, 149] que describe el mecanismo de disolución Mg en medios acuosos, donde se cita un fenómeno que se conoce como “efecto de diferencia negativa” (NDE) o “evolución de hidrogeno anómala” en el cual se observa que aumenta la evolución de  $\text{H}_2$  (HE) cuando se polariza anódicamente, además de a circuito abierto (o bajo polarización catódica). Entonces, el NDE se define como la diferencia entre la velocidad de HE en condiciones de circuito abierto y la velocidad de la HE durante la polarización anódica. La NDE en Mg polarizado anódicamente es a menudo grande, esto hace que el análisis cuantitativo por Tafel conlleve a errores, ya que no tiene en cuenta este factor. Según Esmaily *et al.* [36], la liberación de hidrógeno que se produce durante la polarización es la responsable de la caída de potencial óhmico durante las medidas electroquímicas (que es difícil de compensar). Durante la perturbación anódica, una cierta cantidad de electrones generados por la reacción de oxidación de Mg (Ecuación 1) no fluyen a través del potencióstato hacia el contraelectrodo, sino que son consumidos por la HER en la superficie del electrodo de Mg sin ser detectados por el potencióstato. El mecanismo por el cual ocurre este NDE en la aleación de Mg es ampliamente discutido y explicado de diversas formas [36, 53, 68]. Teniendo todo esto en cuenta, y de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede ver que la determinación de las  $j_{\text{corr}}$  por el ajuste de Tafel da los menores valores de densidad de corriente entre los cuatro métodos utilizados, probablemente porque desestima el NDE. Por lo tanto, es más certera la extrapolación de Tafel de la curva catódica (si es que presenta control por activación) en conjunto con el OCP.



No obstante, las curvas de polarización son útiles para estudiar la influencia de otros parámetros. En el caso de este trabajo, resultaron útiles para analizar los diferentes tratamientos superficiales en forma comparativa entre sí y establecer un orden de calidad. De hecho, el aspecto más útil de los resultados de polarización potenciodinámica recopilados para las aleaciones de Mg no es la determinación de la velocidad de corrosión en sí, sino los cambios relativos en las ramas que representan la cinética anódica y catódica [36].

Respecto a los ensayos de resistencia a la polarización, a pesar de ser no destructivo y rápido de realizar, hay que considerar que para determinar la  $j_{corr}$  se requieren los valores de las pendientes de Tafel que se obtienen al realizar la extrapolación de Tafel, con las limitaciones explicadas arriba. Sin embargo, de acuerdo a King *et al.*, en la ecuación de Stern-Geary el valor de  $R_p$  tiene más peso que el coeficiente B (que contiene a las pendientes de Tafel) [41]. Según Jones, un error en el valor del coeficiente B de Stern Geary puede llevar a un error a lo sumo del doble del valor real de  $j_{corr}$  [93].

La determinación de  $j_{corr}$  usando el valor de  $R_p$  de las medidas de EIS parecería ser la más conveniente ya que el ensayo de EIS, además de ser no destructivo, es el que considera con más exactitud la resistencia total del sistema, en especial en los casos donde se observan inductancias a baja frecuencia que suelen desestimarse por otros métodos. En general, ocurre una subestimación de los valores de  $j_{corr}$  por  $R_p$  frente a los determinados por EIS, ya sea por no incluir la componente inductiva en el circuito o no realizar el barrido hasta frecuencia lo suficientemente bajas [56]. Por lo tanto, los valores determinados por EIS prometen ser los más representativos del comportamiento real para determinar la  $j_{corr}$  a partir de la ecuación de Stern Geary, considerando conocido el factor B (con las limitaciones ya mencionadas). Por su parte, el ensayo de impedancia requiere equipamiento más sofisticado, mayor tiempo de medición y la necesidad que se cumpla la linealidad, la causalidad, estabilidad y continuidad en la medición de EIS.

Entonces, los métodos electroquímicos son herramientas importantes y rápidas para evaluar la corrosión de los metales, pero se ha demostrado que algunos aspectos de su interpretación no son triviales en el caso de las aleaciones de Mg, ya que su comportamiento es más complejo que el de la mayoría de los otros metales. Debido a las diferentes limitaciones de los diversos métodos, se recomienda que la determinación de la densidad de corrosión en trabajos científicos se realice a través de una batería de ensayos que puedan ser vistos en conjunto [36, 134, 148].

Por último, un párrafo respecto al procesamiento de los materiales utilizados. A pesar de que resultaría de importancia conocer el procesamiento de las aleaciones de Mg, ya que éste y los tratamientos posteriores pueden condicionar la distribución de los elementos de aleación presentes y la microestructura final de las aleaciones y, por lo tanto, influenciar el comportamiento a la corrosión de la mismas; en este trabajo no han sido tenidos en consideración y se han privilegiado otros aspectos. Gusieva *et al.* [143] realizaron un estudio que relaciona el procesamiento de las aleaciones (como el laminado o la extrusión) con su respuesta a la corrosión, considerando que el procesamiento puede afectar el tamaño de grano, la

distribución del intermetálicos o la textura. Sin embargo, llegaron a la conclusión que el cambio que observan en las velocidades de corrosión está más dominado por los cambios en la química de la aleación que por los otros factores. Por su parte, Xia *et al.* [150] confirman estos resultados, demostrando también que los efectos químicos dominan sobre los efectos del procesamiento en lo relacionado con la corrosión de estas aleaciones.

Entonces del presente trabajo se puede concluir que, a partir de los resultados de los estudios *in vitro* sobre la aleación AZ91, hay una mejora sustancial en cuanto a las propiedades electroquímicas en las muestras tratadas en silicatos y anodizadas, respecto al control. A tiempo inicial de inmersión en SBF, las muestras anodizadas (tanto en 0,1 mol/L como en 5 mol/L) muestran mayor resistencia a la corrosión que la control. Esta mayor resistencia en la condición anod0.1 se mantiene luego de 7 días de inmersión en SBF (tiempo en el cual ambas aumentan su resistencia debido a la formación de productos de corrosión). La condición silic luego de 7 días aumenta su resistencia en forma considerable. Complementando esta información con el ensayo de evolución de H<sub>2</sub>, se observa que en los primeros momentos de inmersión en SBF la condición silic presenta gran generación de burbujas de manera constante mientras que en los anodizados la generación de hidrógeno es muy baja. Teniendo además en cuenta los resultados alentadores obtenidos *in vitro* asociados a la evidencia de compuestos tipo HAC (que indicarían bioactividad) sobre las superficies de la aleación anodizada, se puede concluir que los tratamientos de anodizado en KOH resultarían efectivos como modificaciones superficiales para un potencial implante de aleación de magnesio AZ91 proveyendo una buena barrera para la degradación en medios biológicos y para la liberación de hidrógeno en la etapa temprana.

La producción de este implante para osteosíntesis a escala industrial sería económicamente factible teniendo en cuenta el ejemplo que se estudió (implantes de fijación utilizados en la reparación de fractura de muñeca) en el cual se llegó a la conclusión que el costo de producción de los mismos resultaría competitivo con los precios de venta de los implantes metálicos disponibles actualmente en el mercado para la misma función.

Entonces, teniendo en cuenta que el éxito de un implante biodegradable está determinado por su capacidad para integrarse a los tejidos de un sistema biológico y favorecer la osteoinducción a la vez que se degrada gradualmente, se puede concluir del presente trabajo que la aleación AZ91 modificada por el tratamiento electroquímico de anodizado en KOH 0,1 mol/L a 5 V por 40 minutos resulta una muy buena candidata para fabricar implantes biodegradables temporarios para ser utilizados en procedimientos que requieran fijación para reparación del tejido óseo.

## 7 TRABAJO A FUTURO

A partir de los resultados obtenidos y de las dificultades enfrentadas en el desarrollo del presente trabajo, se proponen los siguientes temas para continuar investigando a futuro:

- ✚ Completar los ensayos electroquímicos *in vitro* de la aleación AZ91 anodizada en 5 KOH mol/L luego de 7 días de inmersión en SBF.
- ✚ Obtener vídeos de evolución de hidrógeno sobre las superficies modificadas de la aleación AZ91 en las mismas condiciones experimentales que las utilizadas para la realización de los ensayos electroquímicos, para su posterior análisis a partir del procesamiento digital de imágenes utilizado en el presente trabajo.
- ✚ Obtener micrografías de ambas aleaciones antes y después del proceso de esterilizado para analizar si se producen cambios significativos en la distribución y presencia de fases al someter las aleaciones a 180°C.
- ✚ Determinar el espesor de las capas de óxido generadas durante el proceso electroquímico de anodizado con ayuda de un *Calotester* o mediante microscopía SEM en corte transversal de la muestra.
- ✚ Estudiar los depósitos presentes en las muestras control y tratadas, por otros métodos complementarios como XPS o DRX.
- ✚ Realizar ensayos en condiciones no estáticas, de manera de simular más adecuadamente la renovación de fluidos en las cercanías del implante. Gonzalez *et al.* [135] en su trabajo dan opciones de configuraciones de operación dinámicas.
- ✚ Realizar ensayos en cultivos celulares *in vitro* de adhesión, proliferación y viabilidad celular.
- ✚ Realizar ensayos *in vivo* para analizar la degradación y la osteointegración de la aleación AZ91 anodizada a partir del análisis de las características morfológicas del nuevo tejido óseo generado.

## 8 REFERENCIAS

- [1] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, and S. Jaiswal, "Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications : A review on corrosion , biocompatibility and surface modifications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 68, pp. 948–963, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.06.020.
- [2] M. S. Uddin, C. Hall, and P. Murphy, "Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 16, no. 5, p. 53501, 2015, doi: 10.1088/1468-6996/16/5/053501.
- [3] L. L. Hench, "Biomaterials: A forecast for the future," *Biomaterials*, vol. 19, no. 16, pp. 1419–1423, 1998, doi: 10.1016/S0142-9612(98)00133-1.
- [4] S. Ramakrishna, M. Ramalingam, T. S. Sampath Kumar, and W. O. Soboyejo, *Biomaterials: A Nano Approach*. CRC Press, 2010.
- [5] D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, and L. Qin, "Current status on clinical applications of magnesium-based orthopaedic implants: A review from clinical translational perspective," *Biomaterials*, 2016, doi: 10.1016/j.biomaterials.2016.10.017.
- [6] C. M. Iglesias Urraca, "Estudio in vitro e in vivo de materiales metálicos de base magnesio microestructurados reabsorbibles y multifuncionales para la osteosíntesis de fracturas," 2015.
- [7] R. Masaeli, K. Zandsalimi, and L. Tayebi, "Biomaterials Evaluation : Conceptual Refinements and Practical Reforms," 2018, doi: 10.1177/2168479018774320.
- [8] D. F. Williams, *The Williams dictionary of biomaterials*, vol. 2, no. 3. 1999.
- [9] S. Bauer, P. Schmuki, K. Von Der Mark, and J. Park, "Progress in Materials Science Engineering biocompatible implant surfaces Part I : Materials and surfaces," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 3, pp. 261–326, 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.09.001.
- [10] C. K. Seal, K. Vince, and M. A. Hodgson, "Biodegradable Surgical Implants based on Magnesium Alloys - A Review of Current Research," pp. 1–5, 2009, doi: 10.1088/1757-899X/4/1/012011.
- [11] L. L. Hench and J. Wilson, *An Introduction to Bioceramics*, vol. 53, no. 9. 1993.
- [12] A. N. Saud Al-Humairi, H. S. Majdi, S. N. Saud Al-Humairi, and M. Al-Maamori, *Biomaterials: A Multidisciplinary approaches and their related applications*. White Falcon Publishing, 2020.
- [13] I. Notingher *et al.*, "Application of FTIR and Raman spectroscopy to characterisation of bioactive materials and living cells," *Spectroscopy*, vol. 17, no. 2–3, pp. 275–288, 2003,

doi: 10.1155/2003/893584.

- [14] T. Kokubo and H. Takadama, "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?," *Biomaterials*, vol. 27, pp. 2907–2915, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.01.017.
- [15] M. Godino Izquierdo, "Capacitación osteogénica in vitro de células madre mesenquimales de médula ósea para su aplicación en resecciones segmentarias de hueso," pp. 1–178, 2015.
- [16] V. Villanueva, "Osteoporosis," *Rev. Posgrado la Cátedra Vía Med. N° 111*, pp. 5–14, 2001.
- [17] A. L. Oliveira, J. F. Mano, and R. L. Reis, "Nature-inspired calcium phosphate coatings : present status and novel advances in the science of mimicry," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 7, pp. 309–318, 2003, doi: 10.1016/j.cossms.2003.10.009.
- [18] B. Clarke, "Normal Bone Anatomy and Physiology," *Clin J Am Soc Nephrol* 3, pp. 131–139, 2008, doi: 10.2215/CJN.04151206.
- [19] D. Guede, P. González, and C. Jr, "Biomechanics and bone (1): Basic concepts and classical mechanical trials," *Rev Osteoporos Metab Min.*, pp. 43–50, 2013.
- [20] Lakes R. S., "Materials with structural hierarchy," *Nature*, vol. 361, pp. 511–515, 1993.
- [21] H. S. Han *et al.*, "Current status and outlook on the clinical translation of biodegradable metals," *Mater. Today*, vol. 23, no. xx, pp. 57–71, 2018, doi: 10.1016/j.mattod.2018.05.018.
- [22] R. Radha and D. Sreekanth, "Insight of magnesium alloys and composites for orthopedic implant applications – a review," *J. Magnes. Alloy.*, 2017, doi: 10.1016/j.jma.2017.08.003.
- [23] C. Shuai, S. Li, S. Peng, Y. L. Pei Feng, and C. Gao, "Biodegradable metallic bone implants," *Mater. Chem. Front.*, 2019, doi: 10.1039/C8QM00507A.
- [24] W. Zhou, T. Shen, and N. N. Aung, "Effect of heat treatment on corrosion behaviour of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 3, pp. 1035–1041, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.11.030.
- [25] B. Salami, A. Afshar, and A. Mazaheri, "The effect of sodium silicate concentration on microstructure and corrosion properties of MAO-coated magnesium alloy AZ31 in simulated body fluid," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 2, no. 1, pp. 72–77, 2014, doi: 10.1016/j.jma.2014.02.002.
- [26] P. Wan, L. Tan, and K. Yang, "Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Bio-adaptability : A Review," *J. Mater.*

*Sci. Technol.*, 2016, doi: 10.1016/j.jmst.2016.05.003.

- [27] L. M. Rueda, C. A. Hernández, F. Viejo, A. E. Coy, J. Mosa, and M. Aparicio, "Diseño de recubrimientos multicapa barrera-biomimético base TEOS-GPTMS sobre la aleación de magnesio Elektron 21 de potencial aplicación en la fabricación de implantes ortopédicos," *Rev. Metal.* 52, vol. 52, no. 3, 2016, doi: 10.3989/revmetalm.075.
- [28] J. Zhuang, Y. Jing, Y. Wang, J. Zhang, H. Xie, and J. Yan, "Degraded and osteogenic properties of coated magnesium alloy AZ31; an experimental study," *J. Orthop. Surg. Res.*, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1186/s13018-016-0362-5.
- [29] M. Carboneras, C. Iglesias, J. A. Valle, and M. A. Alobera, "Comportamiento frente a la corrosión y biocompatibilidad in vitro / in vivo de la aleación AZ31 modificada superficialmente," vol. 47, no. 3, pp. 212–223, 2011, doi: 10.3989/revmetalm.1065.
- [30] I. I. Onche, O. E. Osagie, and S. INuhu, "Removal of orthopaedic implants: indications, outcome and economic implications," *J. West African Coll. Surg.*, vol. 1, no. 1, pp. 101–12, 2011, [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25452945><http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC4170248>.
- [31] A. Merolli and P. Tranquilli Leali, *Using bone repair materials in orthopaedic surgery*, no. 2. Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [32] F. Witte *et al.*, "In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response," *Biomaterials*, vol. 26, pp. 3557–3563, 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.09.049.
- [33] N. Q. Cao, H. M. Le, K. M. Pham, N. V. Nguyen, and S. Hiromoto, "In Vitro Corrosion and Cell Response of Hydroxyapatite Coated Mg Matrix in Situ Composites for Biodegradable Material Applications," pp. 1–15, 2019.
- [34] C. A. Grillo, F. Alvarez, and M. Fernández Lorenzo De Mele, "Degradation of bioabsorbable Mg-based alloys: Assessment of the effects of insoluble corrosion products and joint effects of alloying components on mammalian cells," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 58, pp. 372–380, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.08.043.
- [35] R. W. Li *et al.*, "The influence of biodegradable magnesium alloys on the osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells," pp. 1–12, 2014, doi: 10.1002/jbm.a.35111.
- [36] M. Esmaily *et al.*, "Fundamentals and advances in magnesium alloy corrosion," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 89, pp. 92–193, 2017, doi: 10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.

- [37] G. Song and S. Song, "A Possible Biodegradable Magnesium Implant Material," *Adv. Eng. Mater.*, no. 4, pp. 298–302, 2007, doi: 10.1002/adem.200600252.
- [38] A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, "Accurate Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study," *Electrochim. Acta*, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.124.
- [39] C. K. Yuen and W. Y. Ip, "Theoretical risk assessment of magnesium alloys as degradable biomedical implants," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1808–1812, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.11.036.
- [40] W. Mueller, M. L. Nascimento, M. Fernández, and L. de Mele, "Critical discussion of the results from different corrosion studies of Mg and Mg alloys for biomaterial applications," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1749–1755, 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2009.12.048.
- [41] S. Thomas, N. V. Medhekar, G. S. Frankel, and N. Birbilis, "Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 19, no. 2, pp. 85–94, 2015, doi: 10.1016/j.cossms.2014.09.005.
- [42] G. S. Frankel, A. Samaniego, and N. Birbilis, "Evolution of hydrogen at dissolving magnesium surfaces," *Corros. Sci.*, vol. 70, pp. 104–111, 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2013.01.017.
- [43] A. Atrens, G. L. Song, M. Liu, Z. Shi, F. Cao, and M. S. Dargusch, "Review of recent developments in the field of magnesium corrosion," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, no. 4, pp. 400–453, 2015, doi: 10.1002/adem.201400434.
- [44] I. B. Singh, M. Singh, and S. Das, "A comparative corrosion behavior of Mg, AZ31 and AZ91 alloys in 3.5% NaCl solution," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 3, no. 2, pp. 142–148, 2015, doi: 10.1016/j.jma.2015.02.004.
- [45] S. D. Song G., Atrens A., "An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys," *Essent. Readings Magnes. Technol. pp 565-572. Springer, Cham*, 2016.
- [46] Y. Xin, C. Liu, X. Zhang, G. Tang, X. Tian, and P. K. Chu, "Corrosion behavior of biomedical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids," *J. Mater. Res.*, vol. 22, no. 7, pp. 2004–2011, 2007, doi: 10.1557/jmr.2007.0233.
- [47] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review," *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.003.

- [48] F. Witte, H. Ulrich, M. Rudert, and E. Willbold, "Biodegradable magnesium scaffolds: Part I: Appropriate inflammatory response," *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 79, no. 4, pp. 963–73, 2007, doi: 10.1002/jbm.a.
- [49] E. D. McBride, "Absorbable metal in bone surgery - a further report on the use of Magnesium alloys," vol. 111, no. 27, pp. 2464–2467, 1938.
- [50] G. Song, "Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 4, pp. 1696–1701, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2007.01.001.
- [51] H. Hu, X. Nie, and Y. Ma, "Corrosion and Surface Treatment of Magnesium Alloys," *Magnes. Alloy. - Prop. Solid Liq. States*, 2014, doi: 10.5772/58929.
- [52] Y. Xin, J. Jiang, K. Huo, G. Tang, X. Tian, and P. K. Chu, "Corrosion resistance and cytocompatibility of biodegradable surgical magnesium alloy coated with hydrogenated amorphous silicon," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 89, no. 3, pp. 717–726, 2009, doi: 10.1002/jbm.a.32006.
- [53] S. Leleu, B. Rives, N. Causse, and N. Pébère, "Corrosion rate determination of rare-earth Mg alloys in a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by electrochemical measurements and inductive coupled plasma-optical emission spectroscopy," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 7, no. 1, pp. 47–57, 2019, doi: 10.1016/j.jma.2018.12.002.
- [54] A. A. Nazeer, E. Al-Hetlani, M. O. Amin, T. Quiñones-Ruiz, and I. K. Lednev, "A poly(butyl methacrylate)/graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposite coating with superior corrosion protection for AZ31 alloy in chloride solution," *Chem. Eng. J.*, vol. 361, no. November 2018, pp. 485–498, 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.12.077.
- [55] G. Baril, C. Blanc, and N. Pébère, "AC Impedance Spectroscopy in Characterizing Time-Dependent Corrosion of AZ91 and AM50 Magnesium Alloys Characterization with Respect to Their Microstructures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 12, p. B489, 2001, doi: 10.1149/1.1415722.
- [56] L. G. Bland, A. D. King, N. Birbilis, and J. R. Scully, "Assessing the corrosion of commercially pure magnesium and commercial AZ31B by electrochemical impedance, mass-loss, hydrogen collection, and inductively coupled plasma optical emission spectrometry solution analysis," vol. 71, no. 2, pp. 128–145, 2015, doi: 10.5006/1419.
- [57] G. Song and A. Atrens, "Understanding Magnesium Corrosion. A Framework for Improved Alloy Performance," *Adv. Eng. Mater.*, no. 12, pp. 837–858, 2003, doi: 10.1002/adem.200310405.
- [58] M. Yazdimamaghani, M. Razavi, D. Vashaee, K. Moharamzadeh, A. R. Boccaccini, and L.



- Tayebi, "Porous magnesium-based scaffolds for tissue engineering," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 71, pp. 1253–1266, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.11.027.
- [59] C. Liu, Z. Ren, Y. Xu, S. Pang, X. Zhao, and Y. Zhao, "Biodegradable Magnesium Alloys Developed as Bone Repair Materials: A Review," *Scanning*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/9216314.
- [60] J. Yang, F. Cui, and I. S. Lee, "Surface modifications of magnesium alloys for biomedical applications," *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 39, no. 7, pp. 1857–1871, 2011, doi: 10.1007/s10439-011-0300-y.
- [61] G. L. Song and Z. Shi, *Anodization and corrosion of magnesium (Mg) alloys*, no. Cvd. Woodhead Publishing Limited, 2013.
- [62] M. Rahman, N. K. Dutta, and N. Roy Choudhury, "Magnesium Alloys With Tunable Interfaces as Bone Implant Materials," *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 8, no. June, 2020, doi: 10.3389/fbioe.2020.00564.
- [63] A. Zimmer, D. Veys-Renaux, L. Broch, N. Stein, and E. Rocca, "Oxide Growth Mechanism on Mg AZ91 Alloy by Anodizing: Combination of Electrochemical and Ellipsometric In-Situ Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. C1059–C1066, 2017, doi: 10.1149/2.1421714jes.
- [64] D. Veys-Renaux, E. Rocca, J. Martin, and G. Henrion, "Initial stages of AZ91 Mg alloy micro-arc anodizing: Growth mechanisms and effect on the corrosion resistance," *Electrochim. Acta*, vol. 124, pp. 36–45, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.08.023.
- [65] L. Ling-ling, C. Ying-liang, W. Hui-min, and Z. Zhao, "Anodization of AZ91 magnesium alloy in alkaline solution containing silicate and corrosion properties of anodized films," no. 50471043, pp. 2–7, 2007.
- [66] L. Chai, X. Yu, Z. Yang, Y. Wang, and M. Okido, "Anodizing of magnesium alloy AZ31 in alkaline solutions with silicate under continuous sparking," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 12, pp. 3274–3279, 2008, doi: 10.1016/j.corsci.2008.08.038.
- [67] E. Mena-Morcillo and L. Veleva, "Degradation of AZ31 and AZ91 magnesium alloys in different physiological media: Effect of surface layer stability on electrochemical behaviour," *J. Magnes. Alloy.*, no. xxxx, 2020, doi: 10.1016/j.jma.2020.02.014.
- [68] C. R. Weber, G. Knörnschild, and L. F. P. Dick, "The negative-difference effect during the localized corrosion of magnesium and of the AZ91HP alloy," *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, no. 4, pp. 584–593, 2003, doi: 10.1590/S0103-50532003000400015.

- [69] Y. Song, D. Shan, R. Chen, F. Zhang, and E. H. Han, "Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 29, no. 3, pp. 1039–1045, 2009, doi: 10.1016/j.msec.2008.08.026.
- [70] R. Zeng, J. Chen, W. Dietzel, N. Hort, and K. U. Kainer, "Electrochemical behavior of magnesium alloys in simulated body fluids," no. 8655, pp. 7–11, 2007.
- [71] F. Witte *et al.*, "In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys," *Biomaterials*, vol. 27, no. 7, pp. 1013–1018, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.07.037.
- [72] M. Aparicio *et al.*, "Consolidated Melting Gel Coatings on AZ31 Magnesium Alloy with Excellent Corrosion Resistance in NaCl Solutions: An Interface Study," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 3, pp. 3493–3505, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b20199.
- [73] L. Tan *et al.*, "Loss of mechanical properties in vivo and bone – implant interface strength of AZ31B magnesium alloy screws with Si-containing coating," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 5, pp. 2333–2340, 2014, doi: 10.1016/j.actbio.2013.12.020.
- [74] L. C. Córdoba, C. Hélyary, F. Montemor, and T. Coradin, "Bi-layered silane-TiO<sub>2</sub>/collagen coating to control biodegradation and biointegration of Mg alloys," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 94, pp. 126–138, 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.09.032.
- [75] H. Fukuda and Y. Matsumoto, "Effects of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> on anodization of Mg-Al-Zn alloy in 3 M KOH solution," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 9, pp. 2135–2142, 2004, doi: 10.1016/j.corsci.2004.02.001.
- [76] A. Francis, S. Virtanen, M. C. Turhan, and A. R. Boccaccini, "Investigating the effect of salicylate salt in enhancing the corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy for biomedical applications," *BioNanoMaterials*, vol. 2015, pp. 113–119, 2015, doi: 10.1515/bnm-2015-0008.
- [77] K. A. Hing, P. A. Revell, N. Smith, and T. Buckland, "Effect of silicon level on rate, quality and progression of bone healing within silicate-substituted porous hydroxyapatite scaffolds," vol. 27, pp. 5014–5026, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2006.05.039.
- [78] X. P. Zhang, Z. P. Zhao, F. M. Wu, Y. L. Wang, and J. Wu, "Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 20, pp. 8523–8528, 2007, doi: 10.1007/s10853-007-1738-z.
- [79] M. S. Joni and A. Fattah-alhosseini, "Effect of KOH concentration on the electrochemical behavior of coatings formed by pulsed DC micro-arc oxidation ( MAO ) on AZ31B Mg

- alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 661, pp. 237–244, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.11.169.
- [80] C. E. Barchiche, E. Rocca, C. Juers, J. Hazan, and J. Steinmetz, "Corrosion resistance of plasma-anodized AZ91D magnesium alloy by electrochemical methods," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 417–425, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.030.
- [81] L. Isac, "El Microscopio Óptico.," *Revista de Actualización Clínica Investiga*, 2012. <https://www.mundomicroscopio.com/>.
- [82] M. Ipohorski and P. b Bozzano, "Microscopía Electrónica de Barrido (SEM): en la Caracterización de Materiales," *Cienc. Invest.*, vol. 63, no. 3, pp. 43–53, 2013, doi: 10.1093/nq/s10-IV.96.358-a.
- [83] J. Renau-piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," pp. 73–92, 1965.
- [84] R. P. Pueyo, "Procesado y optimización de espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: aplicación a la identificación de materiales pictóricos," *Univ. Politècnica Catalunya*, pp. 10–34, 2005.
- [85] Renishaw, "Espectroscopía Raman." <https://www.renishaw.es/es/documentacion-sobre-el-microscopio-raman--39206>.
- [86] Grupo Tecnología Mecánica, "Rugosidad Superficial," pp. 1–16.
- [87] T. Hobson, "Guía del usuario Surtronic 25," vol. 44, no. 0.
- [88] R. G. Flemming, C. J. Murphy, G. A. Abrams, S. L. Goodman, and P. F. Nealey, "Effects of synthetic micro- and nano-structured surfaces on cell behavior," vol. 20, no. 1999, 2015.
- [89] A. Almaguer-flores, P. Silva-bermudez, R. Galicia, and S. E. Rodil, "Bacterial adhesion on amorphous and crystalline metal oxide coatings," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 57, pp. 88–99, 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.07.031.
- [90] Y. Shibata and Y. Tanimoto, "A review of improved fixation methods for dental implants. Part I: Surface optimization for rapid osseointegration," *J. Prosthodont. Res.*, pp. 1–5, 2014, doi: 10.1016/j.jpor.2014.11.007.
- [91] D. M. Dohan Ehrenfest, P. G. Coelho, B. S. Kang, Y. T. Sul, and T. Albrektsson, "Classification of osseointegrated implant surfaces: Materials, chemistry and topography," *Trends Biotechnol.*, vol. 28, no. 4, pp. 198–206, 2010, doi: 10.1016/j.tibtech.2009.12.003.
- [92] Gamry, "Application note - Getting Started with Electrochemical Corrosion Measurement."

- [93] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice-H. 1996.
- [94] D. E. C. Morquecho and J. P. Estrella, "Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3.5% de Cloruro de Sodio."
- [95] Gamry, "The basics of electrochemical impedance spectroscopy."
- [96] G. Instruments, "A Snapshot of Electrochemical Impedance Spectroscopy," 2008.
- [97] M. E. Orazem, "Electrochemical Impedance Spectroscopy," 2008.
- [98] G. W. Walter, "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals," vol. 26, no. 9, pp. 681–703, 1986.
- [99] Gamry Instruments, "Physical Electrochemistry & Equivalent Circuit Elements."
- [100] B. Hirschorn, M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, and M. Musiani, "Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 21, pp. 6218–6227, 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.065.
- [101] C. H. Hsu and F. Mansfeld, "Technical Note : Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance," vol. 57, no. 9, pp. 747–748, 2001.
- [102] M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 4, pp. B129–B136, 2006, doi: 10.1149/1.2168377.
- [103] J. Jorcin, M. E. Orazem, P. Nadine, and B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," vol. 51, pp. 1473–1479, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.128.
- [104] A. Atrens, M. Liu, N. Ishida, and Z. Abidin, "Corrosion mechanism applicable to biodegradable magnesium implants," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 20, pp. 1609–1636, 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2010.12.017.
- [105] M. Curioni, "The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging," *Electrochim. Acta*, vol. 120, pp. 284–292, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.109.
- [106] N. I. Zainal Abidin, D. Martin, and A. Atrens, "Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg<sub>2</sub>Zn<sub>0.2</sub>Mn in Hank's solution at room temperature," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 3, pp. 862–872, 2011, doi: 10.1016/j.corsci.2010.10.008.
- [107] F. J. Buchelly, M. Gomez, S. M. Cere, J. Ballarre, V. L. Ballarin, and J. I. Pastore,

- "Measurement of the Degradation Rate of Anodized AZ91 Magnesium Temporary Implants Using Digital Image Processing Techniques," *IFMBE Proc.*, vol. 75, pp. 290–297, 2020, doi: 10.1007/978-3-030-30648-9\_37.
- [108] M. Bornapour, H. Mahjoubi, H. Vali, D. Shum-Tim, M. Cerruti, and M. Pekguleryuz, "Surface characterization, in vitro and in vivo biocompatibility of Mg-0.3Sr-0.3Ca for temporary cardiovascular implant," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 67, pp. 72–84, 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.04.108.
- [109] J. M. Seitz *et al.*, "The effect of different sterilization methods on the mechanical strength of magnesium based implant materials," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 13, no. 12, pp. 1146–1151, 2011, doi: 10.1002/adem.201100074.
- [110] P. C. Grassi, *Mejora del comportamiento a la corrosión de aleaciones de Mg mediante recubrimientos protectores realizados por proyección térmica y láser*. 2010.
- [111] "Magnesium alloy AZ31 - online catalogue source - supplier of research materials in small quantities - Goodfellow." <http://www.goodfellow.com/E/Magnesium-alloy-AZ31.html> (accessed Oct. 29, 2020).
- [112] Scribner, "Software Corware y CView2 para Windows," 2007.
- [113] Scribner, "Software ZPlot y ZView2 para Windows." 2007.
- [114] A. Baloch and M. B. Kannan, "Electropolymerisation of aniline on AZ91 magnesium alloy: The effect of coating electrolyte corrosiveness," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 12, 2017, doi: 10.3390/met7120533.
- [115] D. Veys-Renaux, C. Barchiche, and E. Rocca, "Corrosion behaviour of AZ91 Mg alloy anodized by low-energy micro-arc oxidation: Effect of aluminates and silicates," *Surf. Coat. Technol.*, 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.04.031.
- [116] H. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, and T. Nakamura, "Apatite-Forming Ability of Alkali-Treated Ti Metal in Body Environment," 1997.
- [117] T. Kokubo and S. Yamaguchi, *Biomineralization of metals using chemical and heat treatments?* Elsevier Ltd., 2016.
- [118] L. G. Bland, K. Gusieva, and J. R. Scully, "Effect of Crystallographic Orientation on the Corrosion of Magnesium: Comparison of Film Forming and Bare Crystal Facets using Electrochemical Impedance and Raman Spectroscopy," *Electrochim. Acta*, vol. 227, no. 3, pp. 136–151, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.107.
- [119] E. F. De Oliveira and Y. Hase, "Infrared study and isotopic effect of magnesium

- hydroxide," *Vib. Spectrosc.*, vol. 25, no. 1, pp. 53–56, 2001, doi: 10.1016/S0924-2031(00)00107-7.
- [120] S. Kaabi, S. Nemeth, and M. Jen, "Mechanism of calcium phosphate deposition in a hydrothermal coating process," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 270, pp. 197–205, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.03.003.
- [121] M. W. Akram *et al.*, "In vitro evaluation of the toxic effects of MgO nanostructure in Hela cell line," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-23105-y.
- [122] J. T. Kloprogge, L. Hickey, and R. L. Frost, "FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydroxalcalites," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 35, no. 11, pp. 967–974, 2004, doi: 10.1002/jrs.1244.
- [123] S. Agathopoulos, D. U. Tulyaganov, J. M. G. Ventura, S. Kannan, M. A. Karakassides, and J. M. F. Ferreira, "Formation of hydroxyapatite onto glasses of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system with B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> additives," *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1832–1840, 2006, doi: 10.1016/j.biomaterials.2005.10.033.
- [124] I. Rehman, L. L. Hench, W. Bonfield, and R. Smith, "Analysis of surface layers on bioactive glasses," *Biomaterials*, vol. 15, no. 10, pp. 865–870, 1994, doi: 10.1016/0142-9612(94)90044-2.
- [125] X. Fu, A. Wang, and M. J. Krawczynski, "Characterizing amorphous silicates in extraterrestrial materials: Polymerization effects on Raman and mid-IR spectral features of alkali and alkali earth silicate glasses," *J. Geophys. Res. Planets*, vol. 122, no. 5, pp. 839–855, 2017, doi: 10.1002/2016JE005241.
- [126] M. V. Gonzalez Galdos, J. I. Pastore, J. Ballarre, and S. M. Ceré, "Dual-surface modification of titanium alloy with anodizing treatment and bioceramic particles for enhancing prosthetic devices," *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 15, pp. 9151–9165, 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1079-5.
- [127] H. Aguiar, J. Serra, P. González, and B. León, "Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 8, pp. 475–480, 2009, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.010.
- [128] G. Penel, G. Leroy, C. Rey, and E. Bres, "MicroRaman spectral study of the PO<sub>4</sub> and CO<sub>3</sub> vibrational modes in synthetic and biological apatites," *Calcif. Tissue Int.*, vol. 63, no. 6, pp. 475–481, 1998, doi: 10.1007/s002239900561.
- [129] R. L. Frost, S. J. Palmer, and L. M. Grand, "Raman spectroscopy of gallium-based hydroxalcalites of formula Mg<sub>6</sub>Ga<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 7,

- pp. 791–796, 2010, doi: 10.1002/jrs.2508.
- [130] T. E. Johnson, W. Martens, R. L. Frost, Z. Ding, and J. T. Kloprogge, “Structured water in hydrotalcites of formula  $Mg_xZn_{6-x}Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$ : A Raman microscopic study,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 33, no. 8, pp. 604–609, 2002, doi: 10.1002/jrs.886.
- [131] E. R. Camargo, E. Longo, and E. R. Leite, “Synthesis of ultra-fine columbite powder  $MgNb_2O_6$  by the Polymerized Complex Method,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 17, no. 2, pp. 111–121, 2000, doi: 10.1023/A:1008735232224.
- [132] L. Borromeo *et al.*, “Raman spectroscopy as a tool for magnesium estimation in Mg-calcite,” no. November 2016, 2017, doi: 10.1002/jrs.5156.
- [133] M. Salehi, S. Maleksaeedi, M. Ling, S. Nai, and M. Gupta, “Towards additive manufacturing of magnesium alloys through integration of binderless 3D printing and rapid microwave sintering,” *Addit. Manuf.*, vol. 29, no. May, p. 100790, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.100790.
- [134] Z. Shi, M. Liu, and A. Atrens, “Measurement of the corrosion rate of magnesium alloys using Tafel extrapolation,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 579–588, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.10.016.
- [135] J. Gonzalez, R. Q. Hou, E. P. S. Nidadavolu, R. Willumeit-Römer, and F. Feyerabend, “Magnesium degradation under physiological conditions – Best practice,” *Bioact. Mater.*, vol. 3, no. 2, pp. 174–185, 2018, doi: 10.1016/j.bioactmat.2018.01.003.
- [136] R. L. Frost, “Raman spectroscopic study of the magnesium carbonate mineral hydromagnesite ( $Mg_5[(CO_3)_4(OH)_2] \cdot 4H_2O$ ),” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 42, no. 8, pp. 1690–1694, 2011, doi: 10.1002/jrs.2917.
- [137] U. P. Morales, Á. M. Camargo, and J. J. O. Flórez, “Impedancia electroquímica-interpretación de diagramas típicos con circuitos equivalentes,” *DYNA*, vol. 77, no. 164, pp. 69–75, 2010.
- [138] B. Testing, “EIS of Coated Metals.”
- [139] A. M. Fekry and R. M. El-sherif, “Electrochimica Acta Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid,” vol. 54, pp. 7280–7285, 2009, doi: 10.1016/j.electacta.2009.07.047.
- [140] “Reparación de la fractura del radio distal con placa de Volar | Grupo médico ortopédico de la costa central.” <https://centralcoastortho.com/es/patient-education/distal-radius-fracture-repair-with-volar-plate/> (accessed Oct. 26, 2020).

- [141] “Arthrex - Distal Radius Plates and Screws.” <https://m.arthrex.com/hand-wrist/distal-radius-plates-and-screws> (accessed Oct. 26, 2020).
- [142] Cátedra Ingeniería Económica, “Apuntes - Costos de producción.” pp. 1–21, 2019.
- [143] K. Gusieva, C. H. J. Davies, J. R. Scully, and N. Birbilis, “Corrosion of magnesium alloys: The role of alloying,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 60, no. 3, pp. 169–194, 2015, doi: 10.1179/1743280414Y.0000000046.
- [144] M. Taheri, R. C. Phillips, J. R. Kish, and G. A. Botton, “Analysis of the surface film formed on Mg by exposure to water using a FIB cross-section and STEM – EDS,” *Corros. Sci.*, vol. 59, pp. 222–228, 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.001.
- [145] K. Anselme *et al.*, “Qualitative and quantitative study of human osteoblast adhesion on materials with various surface roughnesses,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 49, no. 2, pp. 155–166, 2000, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(200002)49:2<155::AID-JBM2>3.0.CO;2-J.
- [146] K. Anselme and M. Bigerelle, “On the relation between surface roughness of metallic substrates and adhesion of human primary bone cells,” *Scanning*, vol. 36, no. 1, pp. 11–20, 2014, doi: 10.1002/sca.21067.
- [147] N. T. Kirkland, J. Lespagnol, N. Birbilis, and M. P. Staiger, “A survey of bio-corrosion rates of magnesium alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 2, pp. 287–291, 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.09.033.
- [148] N. T. Kirkland, N. Birbilis, and M. P. Staiger, “Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 925–936, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2011.11.014.
- [149] A. Atrens and W. Dietzel, “The negative difference effect and unipositive Mg,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 9, no. 4, pp. 292–297, 2007, doi: 10.1002/adem.200600275.
- [150] X. Xia, J. F. Nie, C. H. J. Davies, W. N. Tang, S. W. Xu, and N. Birbilis, “The Influence of Low Levels of Zinc, Calcium, Gadolinium, Strontium, and Zirconium on the Corrosion of Magnesium for Wrought Applications,” *Corrosion*, vol. 71, no. 11, pp. 1370–1386, 2015, doi: 10.5006/1802.
- [151] J. Gutiérrez Gómez, “El proceso de remodelación ósea,” pp. 170–176, 2008.
- [152] P. Tortolini and S. Rubio, “Diferentes alternativas de rellenos óseos,” 2010.



## **9 ANEXO**

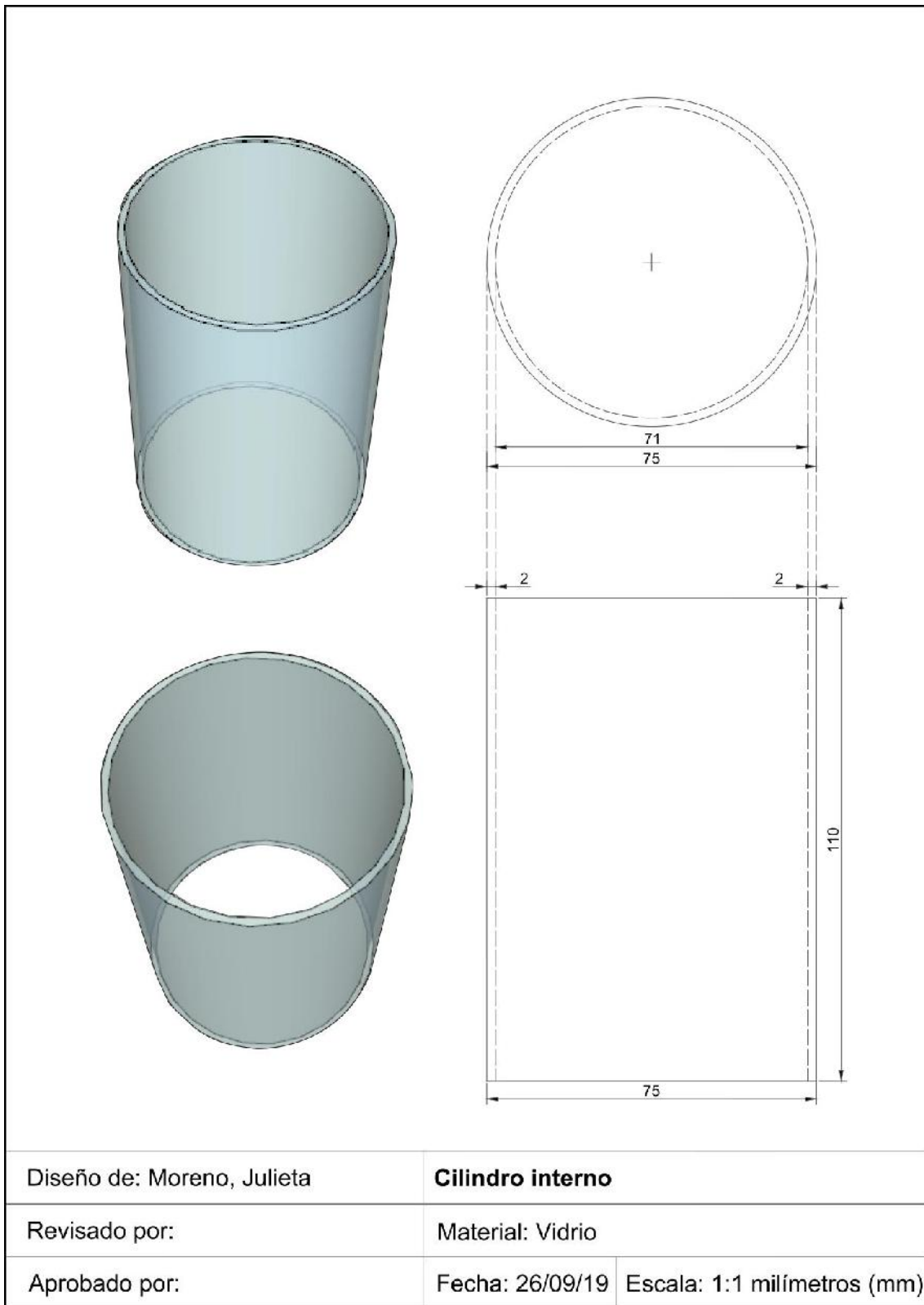
### **9.1 Construcción de celda electroquímica**

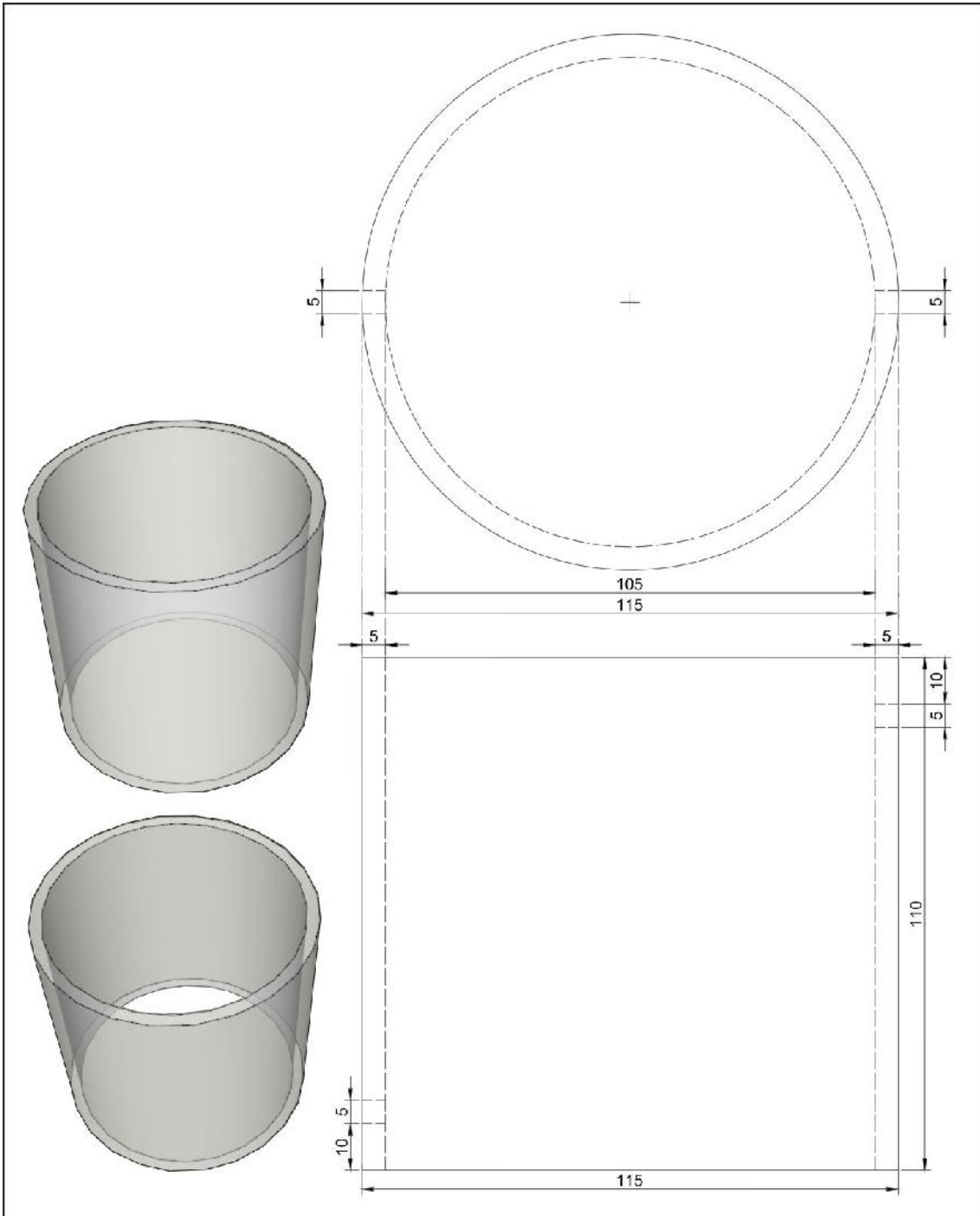
#### **9.1.1 Materiales necesarios**

Para construir la celda se utilizó:

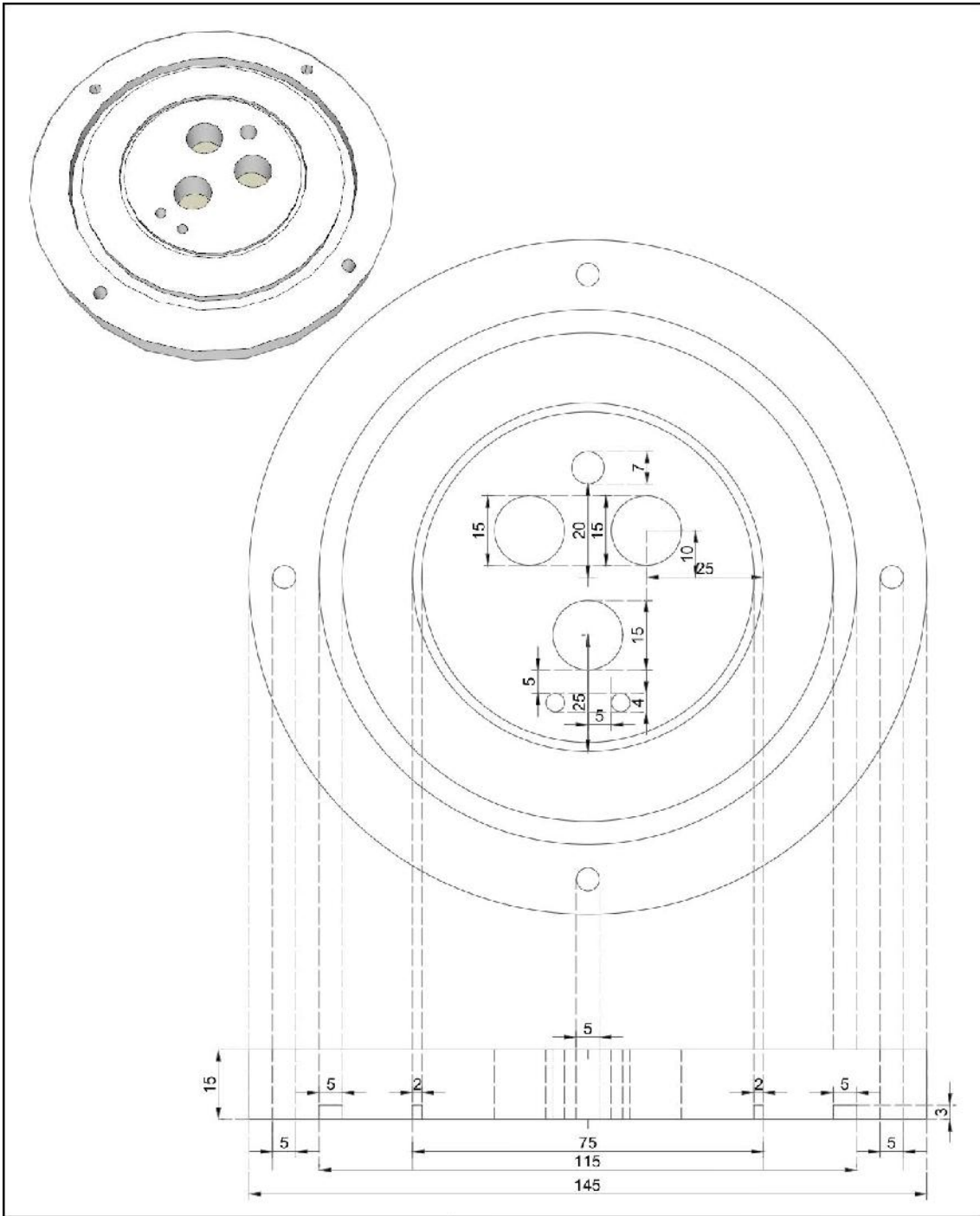
- 1 cilindro de vidrio de 75 mm de diámetro por 110 mm de largo, con una capacidad para casi 500 mL de líquido;
- 1 cilindro de acrílico (PMMA) de 115 mm de diámetro externo, 110mm de largo y 5 mm de espesor de pared (espesor mínimo para que pueda ser roscado sin que se fisure);
- 2 Tapas de Grilon® de 145 mm de diámetro y 15 mm de espesor;
- 4 tuercas mariposa de acero inoxidable 3/16";
- 1 metro de varilla roscada de acero inoxidable 3/16";
- 2 acoples rápidos para las mangueras de entrada y salida del refrigerante;
- 4 O-rings: 2 de 72 mm de diámetro y 2 de 105 mm de diámetro.

### 9.1.2 Planos

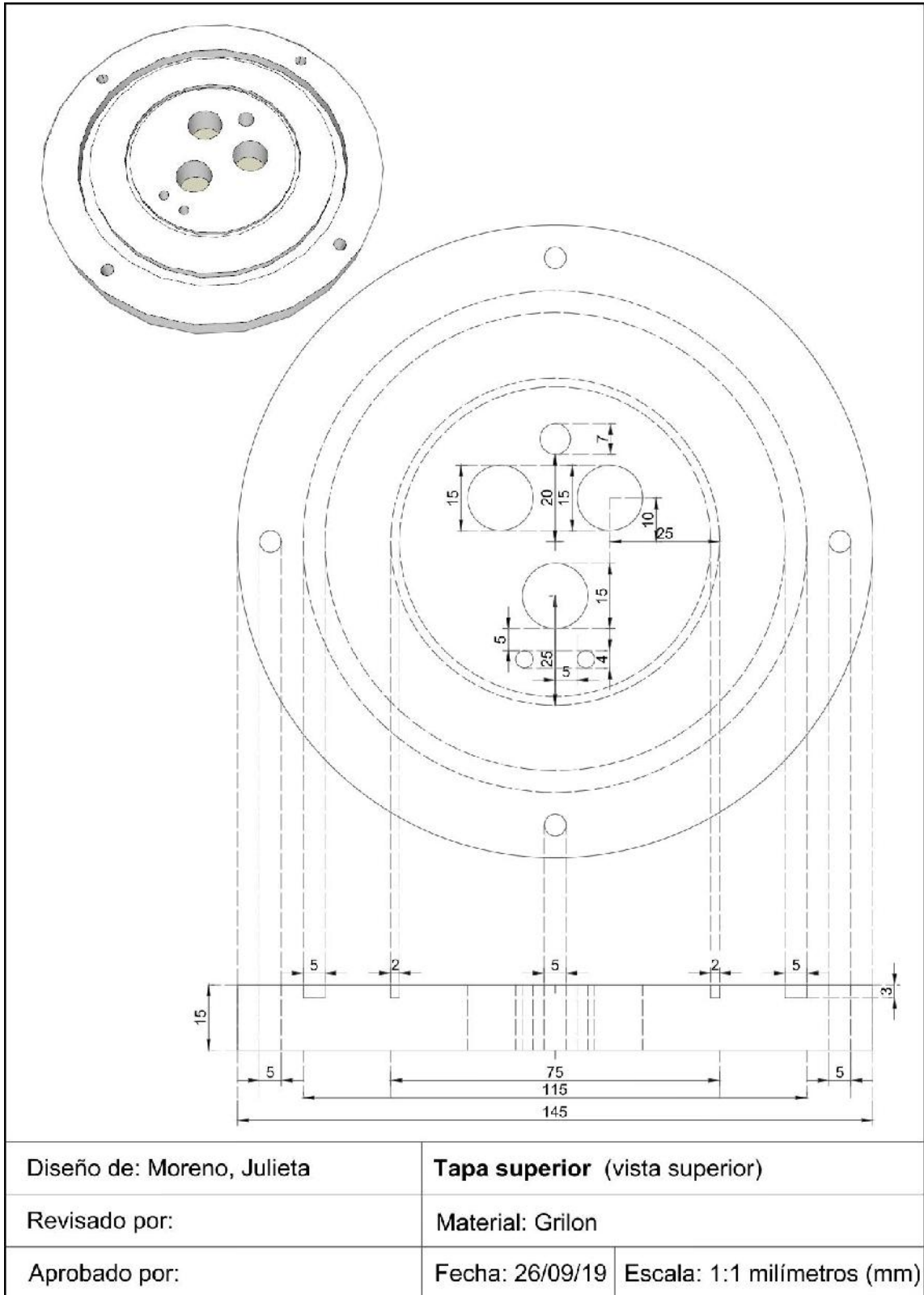


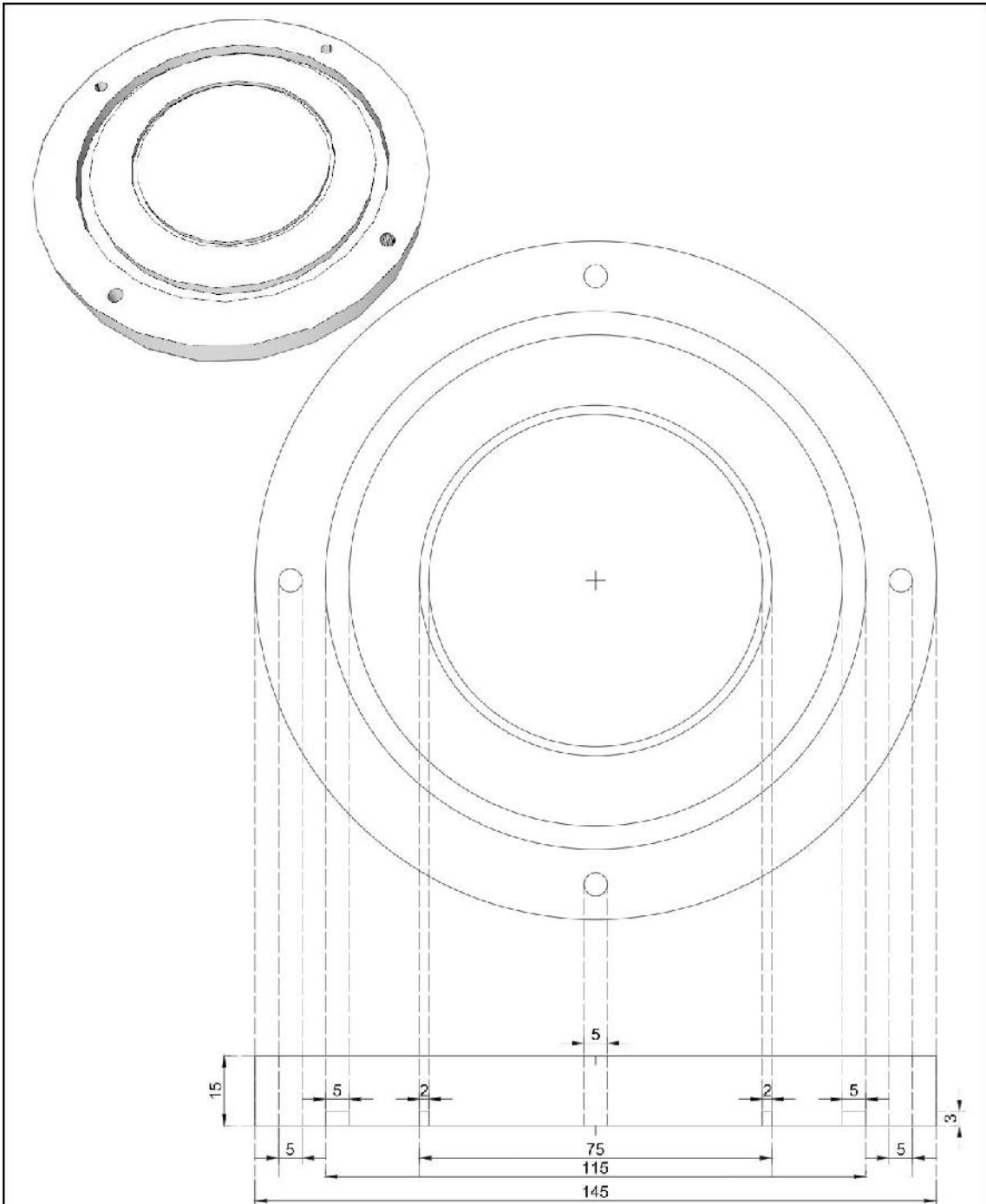


Diseño de: Moreno, Julieta	<b>Cilindro externo</b>	
Revisado por:	Material: PMMA	
Aprobado por:	Fecha: 26/09/19	Escala: 1:1 milímetros (mm)



Diseño de: Moreno, Julieta	<b>Tapa superior</b> (vista inferior)	
Revisado por:	Material: Grilon	
Aprobado por:	Fecha: 26/09/19	Escala: 1:1 milímetros (mm)





Diseño de: Moreno, Julieta	<b>Tapa inferior</b> (vista superior)
Revisado por:	Material: Grilon
Aprobado por:	Fecha: 26/09/19 Escala: 1:1 milímetros (mm)

