



---

---

# Recubrimientos biodegradables para AZ91D, evaluación del desempeño en fluido fisiológico simulado

---

---

María Sara Cavallo

Mariana Lucía Flores

Universidad Nacional de Córdoba  
Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales  
Escuela de Ingeniería Biomédica  
Córdoba Capital, Argentina

2017



---

---

# Recubrimientos biodegradables para AZ91D, evaluación del desempeño en fluido fisiológico simulado

---

---

María Sara Cavallo

Mariana Lucía Flores

Proyecto Integrador de grado presentado como requisito para optar al título de:

**Ingeniera Biomédica**

Asesor:

Dr. Ing. Carlos Oldani

Co-Asesor:

Ing. Laura Reyna Musso

Universidad Nacional de Córdoba

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Escuela de Ingeniería Biomédica

Córdoba Capital, Argentina

2017



## Agradecimientos

A Carlos y Laura por ayudarnos a encontrar el camino para desarrollarnos y brindarnos tanto de su tiempo.

A Luciano, Matías, Alfredo y compañeros del Laboratorio por su buen humor en las charlas, sus consejos y hacernos sentir tan cómodas trabajando.

A Rubén y Gabriela que atendieron todas nuestras consultas desinteresadamente y con tanta calidez.

Todos son para nosotras ejemplos a seguir, como profesionales y como personas.

Lucía y Sara

A mi familia por ser mi motor para seguir adelante, por su apoyo, por todo su esfuerzo y por su amor incondicional y a mis amigos por existir. ¡Siempre están en mi corazón!  
A Alexis por encontrarnos en esta vida, por aguantarme tantas ausencias, por apoyarme en todas mis locuras, por su amor y atención.

A mi compañera y amiga, Sara, por estar presente en todo este camino, por su comprensión y por sobretodo por sus fuerzas para continuar.

A ATLAS J.E. por brindarme herramientas para mejorar continuamente, reforzar mis valores y por hacerme volver a creer que todo puede ser mejor.

Lucía

Al ser mas lindo que conocí, por el apoyo, lucha frente a todo y AMOR diario... ¡gracias MAMÁ! A Agos y Naza, por llenar de risas los días y, por sobre todo, bancarme. A estos tres hermosos pedazos de mi alma y a todo el resto de mi familia, incluso la elegida, por existir. No alcanzan las palabras, ¡los amo mucho!

A los amigos que conocí en la facultad, son lo mas importante (y divertido) que me llevo. A Lu, por la iniciativa y luego su compañía diaria, por marcar un antes y un después en mi vida con su amistad y entusiasmo tan contagioso.

Al Tren, por encender mi corazón con su garra e infinito amor, y hacer que este último tiempo valga tanto la pena.

Sara



## Resumen

El interés en el uso del magnesio y sus aleaciones como metales para implantes radica en su biocompatibilidad, biodegradabilidad y propiedades mecánicas, para aplicaciones en las que se requiere un dispositivo temporal. En este trabajo se realizó un estudio experimental en busca de disminuir el comportamiento altamente reactivo que manifiesta este material en presencia de ciertos iones característicos de los fluidos corporales, situación en la cual se corroen muy rápidamente. En particular, se trabajó con sustratos de aleación de magnesio AZ91D fabricados por pulvimetalurgia, a los que se les aplicaron distintos métodos de recubrimiento superficial.

Se obtuvieron tres tipos de recubrimientos: de hidroxiapatita ( $HAp$ ), tanto por conversión como por deposición, y de fluoruro de magnesio y fluoruro de magnesio-potasio ( $MgF_2$  y  $KMgF_3$ , respectivamente) por conversión. Los recubrimientos fueron caracterizados inicialmente en cuanto a composición y estructura a través de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Posteriormente, se determinó su efectividad evaluando el desempeño de los sustratos recubiertos en un medio fisiológico simulado, a través de ensayos de liberación de hidrógeno ( $H_2$ ) y pérdida de masa, comparándolos con muestras sin recubrimiento.





# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>vii</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>Objetivos</b>	<b>5</b>
<b>1 Fundamentos teóricos</b>	<b>7</b>
1.1 Biomateriales . . . . .	7
1.2 Magnesio como mineral en el organismo humano . . . . .	9
1.3 Nomenclatura de las aleaciones de magnesio . . . . .	10
1.4 El magnesio ( <i>Mg</i> ) y sus aleaciones como biomateriales biodegradables para implantes . . . . .	11
1.4.1 Comparación con otros biomateriales . . . . .	12
1.4.2 Estado del arte . . . . .	14
1.4.3 Mecanismo de degradación . . . . .	14
1.5 Soluciones a los problemas que presenta el magnesio para ser utilizado como biomaterial . . . . .	17
1.5.1 Recubrimiento por métodos de conversión . . . . .	18
1.5.2 Recubrimiento por métodos de deposición . . . . .	20
1.6 Recubrimientos de <i>HAp</i> . . . . .	21
1.6.1 Mediante técnica de inmersión . . . . .	21
1.6.2 Mediante técnicas de deposición . . . . .	22

1.7	Recubrimientos de $KMgF_3$ y $MgF_2$ . . . . .	23
1.8	Caracterización y evaluación de los recubrimientos . . . . .	24
1.8.1	Evaluación del desempeño por medio de la evolución de $H_2$ y pérdida de peso . . . . .	25
<b>2</b>	<b>Materiales y métodos</b>	<b>27</b>
2.1	Preparación de sustratos de AZ91D por pulvimetalurgia . . . . .	27
2.2	Generalidades sobre las soluciones de tratamiento . . . . .	29
2.3	Recubrimientos de $HAp$ por inmersión . . . . .	30
2.4	Recubrimientos de $MgF_2$ y $KMgF_3$ por inmersión . . . . .	35
2.5	Recubrimientos de $HAp$ por electrodeposición . . . . .	35
2.6	Caracterización superficial . . . . .	39
2.7	Evaluación de desempeño . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>45</b>
3.1	Sustratos de AZ91D preparados por pulvimetalurgia . . . . .	45
3.1.1	Molienda de viruta y tamizado del polvo de aleación . . . . .	45
3.1.2	Prensado del polvo . . . . .	45
3.1.3	Sinterizado de los sustratos . . . . .	46
3.2	Evolución de los tratamientos . . . . .	47
3.2.1	Recubrimientos de $HAp$ por inmersión . . . . .	48
3.2.2	Recubrimientos de $MgF_2$ y $KMgF_3$ por inmersión . . . . .	55
3.2.3	Recubrimientos de $HAp$ por electrodeposición . . . . .	56
3.3	Caracterización . . . . .	57
3.3.1	Descripción macroscópica . . . . .	57
3.3.2	Difracciones de rayos X . . . . .	61
3.3.3	Descripción microscópica . . . . .	74
3.4	Evaluación preliminar del desempeño . . . . .	89
3.4.1	Recubrimientos de $HAp$ por inmersión . . . . .	90
3.4.2	Recubrimientos de $KMgF_3$ y $MgF_2$ . . . . .	93

3.4.3	Recubrimientos de $HAp$ por electrodeposición . . . . .	94
3.5	Evaluación final de desempeño . . . . .	96
3.5.1	Recubrimientos de $HAp$ por inmersión . . . . .	98
3.5.2	Recubrimientos de $KMgF_3$ y $MgF_2$ . . . . .	100
3.6	Comparación entre métodos de fabricación de los sustratos . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Conclusión</b>	<b>103</b>
	<b>Trabajo a futuro</b>	<b>105</b>



## Lista de Tablas

2-1. Nomenclatura de los parámetros utilizados en los tratamientos . . . . .	29
2-2. Resumen de las soluciones utilizadas para los tratamientos hidrotermales (HAp) . . . . .	34
2-3. Nomenclatura de las muestras tratadas por inmersión ( <i>HAp</i> ) en Etapa previa, 1 y 2 . . . . .	37
2-4. Nomenclatura de las muestras tratadas por inmersión ( <i>HAp</i> ) en Etapa inter- media . . . . .	38
2-5. Nomenclatura de las muestras tratadas por inmersión en <i>KF</i> y electrodepo- sición de <i>HAp</i> . . . . .	38
2-6. Parámetros DRX en función de las muestras analizadas . . . . .	39
2-7. Reactivos en orden de empleo, cantidades y proveedores . . . . .	42
2-8. Caracterización y evaluación de las muestras tratadas por los tres métodos . . . . .	43
3-1. Posición de los picos en el patrón y en la muestra . . . . .	63
3-2. Correlaciones típicas entre las aberraciones de picos de difracción y los dife- rentes elementos de la microestructura. (Ungár, 2004) . . . . .	63
3-3. Posición de los picos de <i>HAp</i> del patrón de referencia y del recubrimiento de <i>HAp</i> sobre las muestras (inmersión) . . . . .	67
3-4. Posición de los picos de $KMgF_3$ y $MgF_2$ de patrones de referencia y del recubrimiento sobre la muestra Mg0.1a . . . . .	71
3-5. Posición de los picos de <i>HAp</i> del patrón de referencia y de MgE2(PT) . . . . .	73
3-6. Registro de variación de masa de muestras sin recubrir MgB(SBF) con res- pecto al pesaje inmediatamente anterior . . . . .	98

<b>3-7.</b> Registro de variación del peso de muestras recubiertas con <i>HAp</i> (Mg210f), cada una respecto al pesaje anterior . . . . .	100
<b>3-8.</b> Registro de variación del peso de muestras tratadas en KF (Mg0.1f), cada una respecto al pesaje anterior . . . . .	102

## Lista de Figuras

1-1. Composición química de la aleación AZ91D según ASTM B94-94. Extraída de Milne (2015). . . . .	11
1-2. Diagrama representativo del comportamiento de degradación y el cambio de integridad mecánica de los implantes biodegradables durante el proceso de curación del hueso. Extraído de Zheng et al. (2014) . . . . .	12
1-3. Mecanismo de deposición de <i>HAp</i> sobre la aleación. Extraído de Hiromoto and Yamamoto (2009). . . . .	22
1-4. Esquema de ensayo de liberación de $H_2$ . Extraído de Song and Atrens (2003)	25
2-1. Disposición de la muestra (electrodo de trabajo, izquierda) y la barra de grafito (contraelectrodo, derecha) durante la electrodeposición. . . . .	36
2-2. Montaje utilizado para la evaluación de desempeño en las pruebas finales. . .	41
3-1. Imágenes del sustrato sin recubrir. En ambas pueden identificarse poros y microporos (puntas de flecha). . . . .	47
3-2. Evolución de la etapa intermedia al llegar a los 80°C. Se observa que los precipitados gruesos no se adhieren a las pastillas. . . . .	50
3-3. Evolución de las muestras Mg210f y cambios observados en la solución durante en el tratamiento hidrotermal . . . . .	54
3-4. Primer grupo de tratamiento de inmersión en <i>KF</i> , antes de ser retirado. Vista de frente: Solución 0.01 M (a) y 0.1 M (c); desde atrás en (b) y (d), respectivamente. . . . .	56
3-5. Vista en lupa X40 de Mg210f . . . . .	59
3-6. Muestras tratadas en soluciones <i>KF</i> a distintas concentraciones . . . . .	59

<b>3-7.</b> Vista X20 de MgE2, MgE3, MgE4 ((a), (b), (c), respectivamente). . . . .	60
<b>3-8.</b> Difractograma obtenido de la aleación base (muestra MgB). . . . .	61
<b>3-9.</b> Aplicación del difractograma de la fig. <b>3-8</b> , donde se observa el corrimiento de la fase de <i>Mg</i> respecto a patrón disponible en el software. . . . .	62
<b>3-10.</b> Difractogramas de muestras recubiertas con <i>HAp</i> : Mg11a (a), Mg28a (b), Mg29a (c), Mg210a (d) y Mg11b(PT) (e). . . . .	65
<b>3-11.</b> Difractograma de muestra Mg0.1a recubierta con <i>KMgF<sub>3</sub></i> y <i>MgF<sub>2</sub></i> . . . . .	70
<b>3-12.</b> Difractograma obtenido de la muestra MgE2(PT) . . . . .	72
<b>3-13.</b> Superficie de la muestra Mg11a ante SEM. Se observa un vasto recubrimiento poroso, con numerosos cristales individuales aglomerados entre sí. . . . .	75
<b>3-14.</b> Magnificación de los cristales sobre Mg11a ante SEM. Puede verse la morfología de bastones formados por la nucleación de partículas fibrosas. . . . .	75
<b>3-15.</b> Imagen de SEM de Mg11a. Las partículas fibrosas superficiales que forman los bastones se nuclearon en todas las direcciones . . . . .	76
<b>3-16.</b> Imagen de SEM de la superficie de Mg210f. Se observan agregados amorfos de cristales que determinan un recubrimiento trabeculado . . . . .	76
<b>3-17.</b> Imagen de SEM de Mg210 con mayor acercamiento hacia los cristales. Se observan las placas de extremos agudos que los conformaban . . . . .	77
<b>3-18.</b> Acercamiento en SEM a los cristales en flores de la fig. <b>3-16</b> . . . . .	78
<b>3-19.</b> Vista de una sección transversal de Mg11a con SEM. Se observa claramente la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento, así como espesores variables. . . . .	78
<b>3-20.</b> Vista transversal del recubrimiento de Mg210f con SEM . . . . .	79
<b>3-21.</b> At % de los elementos en las superficies de las muestras indicadas (EDS) . . . . .	80
<b>3-22.</b> Imágenes en SEM, apreciación de cristales <i>KMgF<sub>3</sub></i> . . . . .	81
<b>3-23.</b> Morfología de cristales de <i>Mg(OH)<sub>2</sub></i> en Mg0.1f . . . . .	83
<b>3-24.</b> Vista de canto de Mg0.1f con medición del espesor . . . . .	83
<b>3-25.</b> Imágenes de SEM de la superficie de Mg0.1f con magnificaciones X43 (a) y X286 (b) . . . . .	84
<b>3-26.</b> Valores brindados por EDS en Mg0.1f en At % . . . . .	84



---

<b>3-27.</b> Imagen de SEM de MgE2. El recubrimiento constaba de dos tipos de depósitos, uno compacto formado por placas rectangulares y otro amorfo de partículas mucho más pequeñas . . . . .	85
<b>3-28.</b> Imagen de SEM del mismo recubrimiento de la fig. <b>3-27</b> . Algunas placas se disponían de forma más ordenada, por ejemplo, alrededor de un punto central, y presentaron un amplio rango de dimensiones. . . . .	86
<b>3-29.</b> Imagen de MgE2 con SEM. Se observan los pequeños cristales que constituyen las placas, aunque los del recubrimiento amorfo no se evidencian . . . . .	87
<b>3-30.</b> SEM del corte transversal de MgE2. El espesor del recubrimiento es variable, y en el mismo se encuentran algunos poros visibles (izquierda) . . . . .	87
<b>3-31.</b> Acercamiento a la interfaz recubrimiento-sustrato de la fig. <b>3-30</b> , donde se evidencian numerosos poros en dicha superficie . . . . .	88
<b>3-32.</b> Resultados de EDS del recubrimiento sobre MgE2 . . . . .	89
<b>3-33.</b> Comparación de los desempeños de los recubrimientos de <i>HAp</i> por inmersión a diferentes $pH_t$ , en <i>NaCl</i> . . . . .	90
<b>3-34.</b> Comparación de los desempeños de los recubrimientos flourados obtenidos a distintas concentraciones y $t_t$ , en <i>NaCl</i> . . . . .	93
<b>3-35.</b> Comparación del desempeño del recubrimiento obtenido por electrodeposición en MgE(PT) con MgB(NaCl), en <i>NaCl</i> . . . . .	95
<b>3-36.</b> Comparación del desempeño de la muestra sin recubrir en dos soluciones . . . . .	96
<b>3-37.</b> Muestra Mg210f2 luego de 8 horas en SBF. . . . .	97
<b>3-38.</b> Comparación del desempeño de las muestras recubrimientas de <i>HAp</i> en ensayos de liberación de $H_2$ en NaCl y SBF, en contraste con MgB(SBF) . . . . .	99
<b>3-39.</b> Primeros minutos de la comparación de la fig. <b>3-38</b> . . . . .	99
<b>3-40.</b> Comparación del desempeño de las muestras Mg0.1 y Mg0.1f en <i>NaCl</i> y SBF, respectivamente, en los primeros minutos de ensayo, junto con el de MgB(SBF)101	101



# Introducción

El magnesio es el cuarto mineral más abundante en el cuerpo humano, y constituye un elemento esencial para el mismo (Hirschfelder and Haury, 1934). Proviene normalmente de los alimentos y la mayor cantidad se adsorbe en la superficie de los huesos como reservorio, mientras otra parte ingresa a las células según sea requerido y, por último, una proporción mucho menor permanece en el espacio extracelular, es decir, en el plasma sanguíneo y el espacio intersticial (Fox et al., 2001; Vormann, 2003). Su presencia es crucial para la homeostasis del organismo, ya que participa como cofactor enzimático en un gran número de procesos celulares esenciales, como la desfosforilación del ATP, la síntesis de ácidos nucleicos y proteínas, y el mantenimiento del potencial de membrana celular gracias a la regulación del flujo de sodio, potasio y calcio (Barber and Rostron, 2013; Naroo et al., 2013). A través de estas funciones, el magnesio influye directamente en los sistemas muscular, esquelético, nervioso (Zheng, 2015), y circulatorio (Fox et al., 2001). Como explica Vormann (2003), la concentración sérica se mantiene relativamente estable gracias a la regulación renal del magnesio eliminado en orina y a la utilización de las reservas.

Este metal y sus aleaciones tienen características que los hacen deseables para aplicaciones biomédicas, como son su biodegradabilidad y comportamiento mecánico muy similar al del hueso, sobre todo en relación a otros materiales comúnmente usados en esta área, que tienen múltiples prestaciones, así como también ciertas limitaciones. Zheng (2015) realiza una comparación entre aleaciones de magnesio y otros metales, cerámicos y polímeros tradicionalmente utilizados en el campo biomédico. El titanio y algunas de sus aleaciones (Ni-Ti, Ti6Al4V, entre otras), las aleaciones de base de cobalto (Co-Cr-Mo, por ejemplo) y los aceros inoxidables (como el 304L o el 316L), son metales utilizados sobre el tejido óseo

que pueden deteriorar la densidad del mismo porque sus propiedades mecánicas, aunque son su mayor atractivo al representar alta resistencia y durabilidad, son muy distintas a las del hueso humano normal. Además, al ser bioinertes, los dispositivos de fijación requieren ser retirados en una segunda intervención quirúrgica luego de la curación del tejido. Por último, durante la corrosión in vivo de estos metales, pueden desprenderse partículas e iones promotores de inflamación, retrasando la curación. Los cerámicos biodegradables, como pueden ser los sulfatos y fosfatos de calcio o los vidrios bioactivos, por ejemplo, tienen la ventaja de ser absorbidos sin inconvenientes. No obstante, sólo pueden utilizarse como recubrimientos cuando los requerimientos mecánicos del soporte estructural son bajos. En el caso de los polímeros biodegradables (sintéticos como PLA, PGA, PCL; o naturales como algunos polisacáridos, proteínas, biofibras), presentan una cinética de degradación que los hace deseables (Rezwan et al., 2006), por ejemplo, como andamios tisulares y sistemas de liberación controlada de drogas. Un inconveniente de su aplicación deriva de la acidez de sus productos de degradación, que también inducen inflamación y así, retrasan la recomposición tisular. Las propiedades mecánicas de los cerámicos y polímeros biodegradables son superadas por el magnesio. Además de este último, se han desarrollado otros metales biodegradables, como es el caso del hierro y sus respectivas aleaciones. La misma diferencia mecánica en relación al hueso mencionada para los metales bioinertes limita las aplicaciones a stents cardiovasculares, además de que su tasa de degradación es considerada demasiado baja. Esto último es superado por el zinc y sus aleaciones, aunque en este caso, se trata de un material incluso más novedoso que el tratado en este proyecto, por lo cual requieren mayor investigación. La disponibilidad de datos sobre el magnesio y sus aleaciones en aplicaciones biomédicas constituye una ventaja muy importante de este metal frente al hierro y el zinc.

La biodegradabilidad del magnesio viene dada, por un lado, por la baja resistencia a la corrosión que presentan, menor aún en el medio biológico cuando contactan con los fluidos corporales, debido a su alto contenido de iones y sales, y por el otro, por constituir el magnesio un elemento esencial del organismo. En consecuencia, la biocompatibilidad se determina por la naturaleza de los aleantes (Zheng, 2015). Durante la degradación del metal, la consecuente interacción química con el tejido puede contribuir positivamente con el

proceso de regeneración. Actualmente se comercializan y se investigan stents cardiovasculares y dispositivos de osteosíntesis basados en aleaciones de magnesio (Biotronik Magmaris, 2017; WetterlövCharyeva, 2017; Windhagen et al., 2013). El objetivo de utilizar estos materiales en implantes es brindar soporte estructural a un tejido, que le permita recomponerse apropiadamente a la vez que progresa la biodegradación del dispositivo.

El principal problema del magnesio y sus aleaciones en un medio biológico es que su resistencia a la corrosión es muy baja, incluso para aplicaciones biodegradables. Por medio de una serie de reacciones químicas el material libera una gran cantidad de hidrógeno que se acumula, e iones que alteran el pH del medio local, al mismo tiempo que se acelera el deterioro de su estabilidad mecánica.

Existe una extensa bibliografía en donde se consideran las posibles soluciones a estos problemas, para las que Hornberger et al. (2012) distinguió dos vías:

- Mejora del material de base modificando su composición y estructura microscópica, mediante la optimización del proceso de fabricación y el desarrollo de nuevas aleaciones.
- Tratamiento superficial de las piezas finales para generar recubrimientos protectores.

Como se puede observar en la revisión presentada por Hornberger et al. (2012) dentro del campo de investigación del magnesio a nivel mundial, se han propuesto diferentes procedimientos para lograr recubrimientos resistentes y duraderos. A grandes rasgos, pueden diferenciarse dos tipos de métodos: por conversión y por deposición.

Una de las líneas de trabajo que ha seguido el Laboratorio de Materiales y Tecnología de la FCEFyN es el reciclado de virutas residuales, producto del mecanizado de piezas fabricadas con aleación AZ91D de una empresa local, para lo cual se ha desarrollado un proceso de recuperación pulvimetalúrgica que provee material apto para ser utilizado en distintas investigaciones dentro del Laboratorio. Passamai (2014) caracterizó biológicamente la aleación, dando las bases para continuar con el estudio del magnesio como metal biodegradable en el Laboratorio.

En el presente Proyecto Integrador se dará continuación a lo realizado en este último trabajo. A lo largo de su desarrollo se implementaron las mencionadas técnicas de recubrimiento, conversión y deposición, sobre piezas pulvimetalúrgicas de aleación AZ91D, con el

objetivo de obtener una capa protectora de fosfatos de calcio, por un lado, y de fluoruro de magnesio y de magnesio-potasio, por el otro.

Se realizó una caracterización de las muestras sin recubrir utilizando difracción de rayos X (DRX). Las muestras recubiertas fueron caracterizadas inicialmente en cuanto a composición superficial y estructura a través de DRX, microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva (EDS). Luego se estudió su comportamiento frente a la corrosión en fluido fisiológico simulado, mediante ensayos de liberación de hidrógeno y variación de masa, comparándolas con muestras sin recubrimiento.

La estructura del trabajo se encuentra dividida en cuatro capítulos. El capítulo 1 se compone de una recopilación de bases teóricas y antecedentes de la aplicación del magnesio y sus aleaciones como biomateriales, haciendo hincapié en técnicas utilizadas para mejorar su resistencia a la corrosión en el medio corporal. Con estos fundamentos se determinó el curso de acción. Luego, el capítulo 2, consta del detalle de los materiales utilizados y los métodos aplicados en cada etapa, desde la fabricación de las pastillas que constituyen el sustrato o material de base y la realización de los recubrimientos, hasta la evaluación de dichos sustratos, con y sin tratamiento. En el capítulo 3, se plasman los resultados obtenidos y se discuten los mismos. En un capítulo final (cap. 4) se presentan las conclusiones a las que se arriba a partir de los resultados alcanzados y se indican posibles líneas de trabajo futuro.

# Objetivos

## Objetivo general

Evaluar la resistencia a la corrosión en condiciones biológicas, de piezas de aleación de magnesio AZ91D recubiertas.

## Objetivos específicos

- Obtener recubrimientos mediante técnicas de conversión y deposición.
- Caracterizar composición y morfología de los depósitos superficiales en base a la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva.
- Evaluar el desempeño de piezas recubiertas en fluido fisiológico simulado.





# 1 Fundamentos teóricos

## 1.1. Biomateriales

En NIH-Consens-Statement (1982) se definió el concepto de Biomaterial como: cualquier sustancia (distinta de una droga) o combinación de sustancias, de origen sintético o natural, que pueda utilizarse durante cualquier período de tiempo, como un todo o como parte de un sistema que trata, aumenta o reemplaza cualquier tejido, órgano, o función del cuerpo.

En base a la recopilación realizada por Venina dos Santos (2017), se tratan a continuación las consideraciones básicas más importantes respecto a los biomateriales. El principal requerimiento que debe cumplir un biomaterial es que la respuesta biológica generada sea tolerable, lo cual significa que el contacto con los tejidos no cause un daño inaceptable. Para lograrlo, sus características deben ser optimizadas en función de la aplicación específica. Las principales características que debe cumplir un biomaterial para ser utilizado como tal son la biocompatibilidad y biofuncionalidad, y, además, debe ser esterilizable.

Considerando la respuesta del organismo, los biomateriales pueden clasificarse en biotolerables, bioinertes, bioactivos y biodegradables.

Es pertinente conceptualizar los siguientes términos:

- **Biocompatibilidad:** puede definirse como "la capacidad de un material para funcionar con una respuesta de anfitrión apropiada en una situación específica". Se la relaciona entonces con la capacidad del organismo de aceptar un cuerpo extraño y comprende propiedades de los materiales, como toxicidad, compatibilidad con tejidos, hemocompatibilidad y propiedades de biofuncionalidad.

- Biofuncionalidad: es la capacidad de un material para realizar las funciones para las que fue diseñado, por el tiempo requerido y de manera efectiva.
- Biotolerable: aquellos que son tolerados por el organismo induciendo la formación de una cápsula de tejido fibroso entre el tejido huésped y el material del implante, mediante la liberación de compuestos químicos, iones, productos de oxidación, ente otros, desde este último. Son ejemplos los materiales poliméricos sintéticos y la mayoría de los metales.
- Bioinerte: también son biotolerables, aunque la actividad del implante en el tejido es tal que la encapsulación fibrosa es mínima. En esta categoría se encuentran comúnmente la circonia, la alúmina, el titanio y sus aleaciones y el carbono.
- Bioactivo: son materiales que promueven la osteointegración a través de uniones químicas con el tejido óseo, siendo así recubiertos por células óseas. Pueden citarse fosfatos de calcio, hidroxiapatita, vidrios basados en compuestos de fosfato de calcio y vitrocerámicas.
- Biodegradable: Se definen como los materiales que, en contacto con el organismo durante un cierto período de tiempo, se degradan, solubilizan o absorben.

#### **1.1.0.1. Biomateriales biodegradables**

Teniendo en cuenta la definición citada en la sección anterior, los biomateriales biodegradables son aquellos que pueden descomponerse en el organismo. Lo ideal es que sean bioabsorbibles, lo que implica que puedan ser metabolizados y excretados, sin dejar rastros en el organismo. Estos son de gran interés, dado que los implantes biodegradables permiten prescindir de una cirugía adicional en aquellos casos en los que un implante permanente no es deseado e incluso podría generar complicaciones, como pueden ser los casos de sujeciones óseas temporales o de stents cardiovasculares a temprana edad.(Bodelón, 2015)

Como se menciona en Bodelón (2015), es primordial que los materiales biodegradables y bioabsorbibles, además de cumplir con las características básicas de cualquier bioma-

terial, no tengan subproductos de degradación mutagénicos, carcinogénicos, antigénicos ni tóxicos.

Se han desarrollado materiales biodegradables de naturaleza tanto cerámica como polimérica, metálica y compuesta. En el caso de los materiales biodegradables metálicos, el medio biológico puede resultar agresivo para ellos provocando su corrosión. Este último fenómeno es el que los dota de atractivo para su aplicación como implantes, en áreas de ortopedia, pediatría y cardiovasculares.

Dentro de esta categoría, el magnesio se constituye como uno de los principales metales con esta aplicación (Venina dos Santos, 2017). Junto con sus aleaciones, la biodegradabilidad está dada, por un lado, por la baja resistencia a la corrosión que presentan, menor aún en el medio biológico cuando contactan con los fluidos corporales, debido al alto contenido de iones y sales, y por el otro, por constituir el magnesio un elemento esencial del organismo (sección 1.2). En consecuencia, como menciona Zheng (2015), la biocompatibilidad se determina por la naturaleza de los aleantes.

## 1.2. Magnesio como mineral en el organismo humano

Hirschfelder and Haury (1934) fue el primero en demostrar que el magnesio constituye un mineral esencial del organismo humano. La homeostasis del ion  $Mg^{2+}$  es detallada por muchos autores, como es el caso de Schweigel and Martens (2000), Vormann (2003) y Fox et al. (2001). Es el cuarto catión corporal más abundante (un total cercano a 24 gr en promedio para una persona normal), y el segundo a nivel intracelular, siguiendo al potasio. Proviene normalmente de los alimentos y existen suplementos dietarios que lo contienen, es absorbido a nivel intestinal sobre todo por gradiente electroquímico y arrastre de solventes, sin estar sujeto a regulaciones hormonales a pesar de ser vital para múltiples sistemas, como se verá a continuación. La mayor cantidad se adsorbe en la superficie los huesos como reservorio, mientras otra parte ingresa a las células según sea requerido y, por último, una proporción mucho menor permanece en el espacio extracelular, es decir, en el plasma sanguíneo y el espacio intersticial. Su importancia radica en que participa como cofactor enzimático en un gran número de procesos celulares esenciales, como la desfosforilación del

ATP, la síntesis de ácidos nucleicos y proteínas, el mantenimiento del potencial de membrana celular (gracias a la regulación que ejerce sobre el flujo de sodio, potasio y calcio) e influye en el acoplamiento de la excitación y contracción del músculo esquelético (Barber and Roston, 2013; Naroo et al., 2013; Schweigel and Martens, 2000). A través de estas funciones, el magnesio influye directamente en los sistemas circulatorio (Fox et al., 2001), muscular, esquelético y nervioso, así como en el transporte global de energía (Zheng, 2015).

Dentro de las alteraciones de este mineral en el organismo, se encuentra la hipermagnesemia. Es definida por Watson et al. (2012) como una concentración sérica que excede los  $1.2 \text{ mmol/l}$ , no frecuente en individuos con función renal intacta, ya que esta es la vía de excreción normal. Los síntomas de un cuadro leve pueden incluir debilidad, letargo, náuseas, vómitos, enrojecimiento, mareos. Los síntomas musculares aparecen en concentraciones séricas de  $\sim 2.0 \text{ mmol/l}$ , y su aumento progresivo provoca, correspondientemente, alteraciones cardíacas, disfunción ventilatoria, y finalmente, paro cardíaco ( $\sim 7.5 \text{ mmol/l}$ ). La hipermagnesemia se define como reversible: los estados leves a moderados se tratan mediante diuréticos, los cuadros cardíacos y neuromusculares se revierten con medicamentos de administración intravenosa, y los casos de riesgo de vida pueden requerir además diálisis.

### 1.3. Nomenclatura de las aleaciones de magnesio

Esta sigue los lineamientos de ASM-International et al. (1990), según la cual las letras corresponden a los principales elementos aleantes según el porcentaje que representen dentro de la composición, en orden decreciente. El código es el siguiente: A-aluminio, B-bismuto, C-cobre, D-cadmio, E-tierras raras, F-hierro, G-magnesio, H-torio, K-circonio, L-litio, M-manganeso, N-níquel, P-plomo, Q-plata, R-cromo, S-silicio, T-estaño, W-itrio, Y-antimonio, Z-zinc. Luego de las letras se colocan los enteros más próximos correspondientes a los porcentajes, en el orden respectivo. Una última letra en la designación indica alguna variación en la composición química de la aleación. En la fig. 1-1 se muestra la composición química establecida por la norma ASTM B94-94, extraída de Milne (2015), correspondiente a la aleación AZ91 fabricada por inyección a presión.

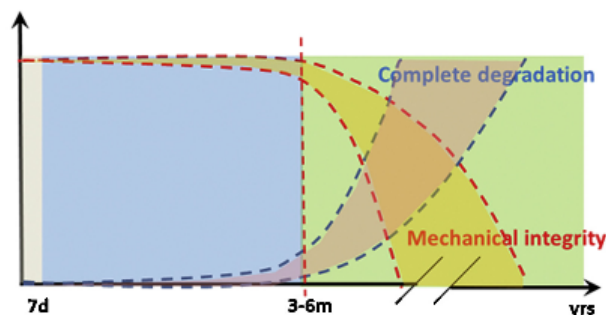
Designación	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Otros	Mg
AZ91D	8,3–9,7	0,35–1,0	Min.0,10	0-0,10	0-0,005	0-0,030	0-0,002	0-0,01	resto

**Figura 1-1.** Composición química de la aleación AZ91D según ASTM B94-94. Extraída de Milne (2015).

## 1.4. El magnesio (*Mg*) y sus aleaciones como biomateriales biodegradables para implantes

La combinación del *Mg* con otros elementos responde a la búsqueda de buenas propiedades mecánicas, y a su vez, la introducción de nuevas aleaciones, además de las tradicionales, responde a combinar tales propiedades con biocompatibilidad y control de la velocidad de corrosión en el medio biológico en particular. El objetivo en el uso de estos metales es brindar soporte estructural a un tejido por un determinado período, que le permita recomponerse apropiadamente a la vez que progresa la biodegradación del dispositivo. Además, durante la degradación del metal, la consecuente interacción química con el tejido puede contribuir positivamente con el proceso regenerativo, por ejemplo, promoviendo la osteogénesis en aplicaciones traumatológicas. Presentan un comportamiento mecánico muy similar al del hueso, lo cual resulta de suma importancia para evitar el fenómeno de stress-shielding, que representa una limitación para otros metales comúnmente utilizados en esta área. Su densidad es de 1.74 a 2.0  $g/cm^3$ , y su módulo de Young de 41 a 45  $GPa$ , similar al hueso (1.8 a 2.1  $g/cm^3$  y 3 a 20  $GPa$ , respectivamente) (Zheng, 2015).

Lo ideal es que la simultaneidad de los dos procesos involucrados, biodegradación del implante y regeneración del tejido, sea lo más perfecta posible. En la figura 1-2 se observan estos procesos en congruencia. En aplicaciones de traumatología el tiempo de permanencia mínimo es de 12 semanas, extendiéndose a 24 en el caso particular del área dental y maxilo-facial (WetterlövCharyeva, 2017). En el campo cardiovascular, un stent es requerido por un período de 6 a 12 meses (Moravej and Mantovani, 2011).



**Figura 1-2.** Diagrama representativo del comportamiento de degradación y el cambio de integridad mecánica de los implantes biodegradables durante el proceso de curación del hueso. Extraído de Zheng et al. (2014)

Para lograr esta congruencia, es necesario optimizar el control que se tiene sobre dichos procesos. En el caso de la biodegradación de los implantes, el factor a controlar es la velocidad con la que se corroen en el interior del organismo, de manera que el material mantenga su integridad estructural, el tejido circundante sea capaz de reabsorber el hidrógeno liberado y así, pueda regenerarse apropiadamente.

La aplicación del sinterizado como método de fabricación para el *Mg* y sus aleaciones representa un gran avance en el ámbito de los implantes óseos, dada la importancia de una estructura de andamio porosa para lograr la osteoconducción y, con ella, una remodelación ósea exitosa. Esto se aplica a todo tipo de materiales, sin embargo en el caso del *Mg*, el grado de avance mencionado se debe a que aún en estas condiciones estructurales mantienen una resistencia mecánica superior a la de los polímeros, a la vez que un menor módulo de Young que los cerámicos (Zheng, 2015). En cuanto a los factores que influyen en la efectividad de los andamios, el tamaño y densidad de los poros son de suma relevancia. Karageorgiou and Kaplan (2005) definen que, para propiciar la migración y el transporte de osteoblastos, el tamaño mínimo de poro necesario es de  $100 \mu m$ , mientras que deben ser mayores a  $300 \mu m$  para beneficiar el proceso de vascularización y, a partir de este, la osteogénesis.

#### 1.4.1. Comparación con otros biomateriales

Zheng (2015) realiza una comparación entre aleaciones de magnesio y otros metales,

cerámicos y polímeros tradicionalmente utilizados en el campo biomédico. El titanio y algunas de sus aleaciones (Ni-Ti, Ti6Al4V, entre otras), las aleaciones de base de cobalto (Co-Cr-Mo, por ejemplo) y los aceros inoxidable (como el 304L o el 316L), son metales utilizados sobre el tejido óseo que pueden deteriorar la densidad del mismo porque sus propiedades mecánicas, aunque son su mayor atractivo al representar alta resistencia y durabilidad, son muy distintas a las del hueso humano normal. Además, al ser bioinertes, los dispositivos de fijación requieren ser retirados en una segunda intervención quirúrgica luego de la curación del tejido.

Por último, durante la corrosión in vivo de estos metales, pueden desprenderse partículas e iones promotores de inflamación, retrasando la curación. Los cerámicos biodegradables, como pueden ser los sulfatos y fosfatos de calcio o los vidrios bioactivos, por ejemplo, tienen la ventaja de ser absorbidos sin inconvenientes. No obstante, sólo pueden utilizarse como recubrimientos o cuando los requerimientos mecánicos del soporte estructural son bajos. En el caso de los polímeros biodegradables (sintéticos como PLA, PGA, PCL; o naturales como algunos polisacáridos, proteínas, biofibras), presentan una cinética de degradación (Rezwan et al., 2006) que los hace deseables, por ejemplo, como andamios tisulares y sistemas de liberación controlada de drogas. Un inconveniente de su aplicación deriva de la acidez de sus productos de degradación, que también inducen inflamación y así, retrasan la recomposición tisular.

Las propiedades mecánicas de los cerámicos y polímeros biodegradables son superadas por el magnesio. Además de este último, se han desarrollado otros metales biodegradables, como es el caso del hierro y sus respectivas aleaciones. La misma diferencia mecánica en relación al hueso mencionada para los metales bioinertes limita las aplicaciones a stents cardiovasculares, además de que su tasa de degradación es considerada demasiado baja. Esto último es superado por el zinc y sus aleaciones, aunque en este caso, se trata de un material incluso más novedoso que el tratado en este proyecto, por lo cual requieren mayor investigación.

La disponibilidad de datos sobre el magnesio y sus aleaciones en aplicaciones biomédicas constituye una ventaja muy importante de este metal frente al hierro y el zinc.

### 1.4.2. Estado del arte

A partir de las primeras aplicaciones del *Mg* como biomaterial para implantes hace 200 años atrás, los cirujanos notaron la necesidad de controlar la reacción in vivo del metal, debido a la rapidez con la que se degradaba en el medio biológico y los grandes volúmenes de hidrógeno liberados. De la mano con la evolución tecnológica, al comienzo del corriente siglo resurgió el interés por este metal, atraído por su carácter de mineral esencial en el organismo humano, explicado en la sección precedente. En esta etapa se aprovechó el grado de avance en cuanto a técnicas de procesamiento de las aleaciones comerciales para obtener buenas propiedades mecánicas (utilizadas en la industria aeroespacial y de transporte, por ejemplo), y se las utilizó para realizar numerosas investigaciones en relación a su biocompatibilidad y biofuncionalidad, tanto mediante pruebas in vitro como in vivo (Zheng, 2015), con resultados favorables. Ejemplos de esto son los citados en las recopilaciones realizadas por Moravej and Mantovani (2011) y WetterlövCharyeva (2017), así como el estudio in vivo realizado por Bodelón (2015) de la aleación AZ31 como prótesis endomedular, quien concluyó que en el modelo por él planteado, los niveles de acumulación de metales en diversos órganos no alcanzaron niveles tóxicos; entre muchas otras investigaciones publicadas y de las cuales algunas se citan en este trabajo. Actualmente ciertos stents cardiovasculares y dispositivos de osteosíntesis de aleaciones de *Mg* han atravesado ensayos clínicos de manera exitosa y están disponibles comercialmente (Böse et al., 2006; Syntellix Magnezix, 2016; Windhagen et al., 2013), mientras otros se encuentran en estadios finales de dichos ensayos (Biotronik Magmaris, 2017; Moravej and Mantovani, 2011).

### 1.4.3. Mecanismo de degradación

Una superficie de *Mg* o aleación de este, expuesta al ambiente, desarrolla rápidamente películas de óxido ( $MgO$ ), hidróxido ( $Mg(OH)_2$ ) -con la sola presencia de la humedad ambiente y con mucha mayor facilidad que el  $MgO$ - y carbonatos. Estas películas son porosas, pobremente unidas y no homogéneas, no logrando una protección satisfactoria al metal subyacente contra la corrosión. (Chen et al., 2011)

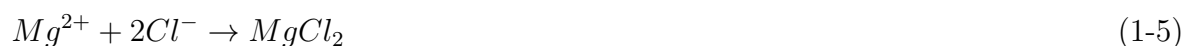
Los fluidos fisiológicos constituyen una solución acuosa cuyo pH (7.2 a 7.4) y com-



posición de iones sulfatos, fosfatos y carbonatos, muy especialmente su contenido de  $Cl^-$ , entre otros, y elementos orgánicos e inorgánicos, provocan la corrosión acelerada del magnesio y sus aleaciones. En este medio, la reacción del metal puede describirse a través de las siguientes ecuaciones (Xin et al., 2007):



Como se puede ver, la ec. 1-1 es una reacción anódica que representa la oxidación del metal, con liberación de iones. A la vez, las moléculas orgánicas, como proteínas y lípidos, se adsorben progresivamente a la superficie del implante. En la reacción catódica de la ec. 1-2, por cada átomo de magnesio corroído se forma una molécula de gas. Como parte del proceso, se produce  $Mg(OH)_2$  que se deposita sobre la superficie a modo de capa (ec. 1-3). Esta última no alcanza a proteger al metal subyacente dada la gran disponibilidad de iones  $Cl^-$  en el medio, que pueden transformar el  $Mg(OH)_2$  en  $MgCl_2$  más soluble (ecs. 1-4 a 1-6 (Xin et al., 2007)), generando una superficie con mayor reactividad y luego un nuevo punto de ataque, derivando en la corrosión por picadura del metal, que es la forma más comúnmente encontrada para estos metales y medios (Zheng, 2015).



En las ecuaciones presentadas también puede notarse que además de la generación de gas  $H_2$ , la disolución del  $Mg$  lleva aparejado un aumento de pH del medio local (ec. 1-2).

Los compuestos de calcio y fosfato del medio también atacan y se depositan en la superficie del metal, generando una capa donde luego las células se diferencian y proliferan de forma preferencial, induciendo el posterior crecimiento de tejido adyacente a dicha capa de productos de corrosión (Zheng, 2015), que a diferencia del  $Mg(OH)_2$ , no es soluble. Xin et al. (2007) estudió la corrosión de la aleación AZ91D en fluido fisiológico simulado (SBF), y añadió una vinculación entre el hecho de que la solubilidad de los compuestos de calcio-fosfato disminuye en soluciones de pH alto, la gran cantidad de iones  $Mg^{2+}$  liberados y la alcalinización de la superficie y el medio circundante con el transcurrir de las reacciones presentadas; tal que una alta concentración de  $Mg^{2+}$  inhibe en parte la precipitación de fosfatos de calcio.

La alta concentración de agentes buffer, característica de los fluidos corporales, también influye negativamente en este proceso de corrosión, ya que consumen rápidamente los hidroxilos generados (ec. 1-2), aumentando la liberación de  $Mg^{2+}$  (Xin et al., 2011).

En cuanto a la corrosión por picadura mencionada, la tendencia a esta, además de depender del contenido de la solución (por ejemplo, un alto contenido de carbonatos la disminuye), aumenta por la formación de micro pares galvánicos dentro de la microestructura de la aleación. En las aleaciones de magnesio con aluminio, se tiene una matriz  $Mg\alpha$  con un contenido de Al que aumenta hacia los bordes de grano, formados por el compuesto eutéctico de  $Mg\alpha$  más segunda fase  $Al_{12}Mg_{17}$  precipitada. Así, se forman micro pares galvánicos en estos bordes, que provocan la delaminación de la segunda fase y, en consecuencia, aparece una picadura en esos puntos. Estas picaduras son porosas y se expanden tanto en profundidad como lateralmente, llegando a unirse. Además, se tiene una corrosión generalizada y localizada en puntos superficiales más vulnerables en relación a su entorno local. (Xin et al., 2011).

## 1.5. Soluciones a los problemas que presenta el magnesio para ser utilizado como biomaterial

La reducción y control de la corrosión del *Mg* y sus aleaciones constituye un gran desafío tecnológico dada su naturaleza altamente reactiva en las condiciones de interés. Existe una extensa bibliografía en donde consideran las posibles formas de abordarlo. Hornberger et al. (2012) distinguió dos vías:

- Mejora del material de base modificando su composición y estructura microscópica, mediante la optimización del proceso de fabricación y desarrollo de nuevas aleaciones.
- Tratamiento superficial de las piezas finales para generar recubrimientos protectores.

En cuando al desarrollo de nuevas aleaciones, a pesar de ser el foco de numerosas investigaciones a nivel mundial, es un proceso complicado dada la baja solubilidad que presentan muchos elementos en Mg; convirtiendo a la segunda en una opción ampliamente abordada.

Como se puede observar en la revisión presentada por el mencionado autor, dentro del campo de investigación del magnesio a nivel mundial, se han propuesto diferentes procedimientos para lograr recubrimientos resistentes y duraderos, además de biodegradables y biocompatibles. A grandes rasgos, pueden diferenciarse dos tipos de métodos: por conversión y por deposición. Diversos autores han realizado revisiones como la citada previamente, en las que se exhiben las distintas clases de recubrimiento de *Mg* y sus aleaciones hasta ahora realizadas a nivel mundial, junto con los resultados obtenidos. Algunas de estas revisiones se citan oportunamente en esta sección para tratar aquellos métodos considerados más relevantes en relación al presente proyecto.

Un proceso puede partir del pretratamiento del *Mg*, en busca de funcionalizar la superficie a tratar (por ejemplo, en medios alcalinos, generando una capa preformada, en este caso el pretratamiento es una conversión en sí misma) o activar la superficie (en medio ácido, eliminando la capa de  $MgO/Mg(OH)_2$  pasivadora). El objetivo es favorecer la etapa de recubrimiento posterior mejorando la adhesión en la interfaz. De la misma manera, puede

completarse con un postratamiento, generalmente aplicado para convertir finalmente algún precursor del recubrimiento, o aumentar su cristalinidad, mediante las condiciones impuestas, distintas a las de tratamiento. Las duraciones de estas etapas previa y posterior pueden ser desde minutos hasta semanas. (Hornberger et al., 2012)

Como menciona Chen et al. (2011) para el caso de recubrimientos de conversión, la calidad de cualquier proceso de este tipo se determina en base a su estructura, composición y desempeño. La misma es influida en gran medida por el pre y postratamiento aplicados, así como también otros factores son determinantes, entre ellos:

- la composición de la aleación de base;
- la composición de la solución de conversión;
- los parámetros operativos aplicados, como  $T^\circ$ , pH, tiempo de inmersión y grado de agitación de la solución.

En cuanto a su estructura, se encuentra que los poros y grietas en el recubrimiento son beneficiosos para la adhesión celular, aunque como indica Zheng (2015), provocan que la superficie subyacente sea más propensa a la corrosión local.

### **1.5.1. Recubrimiento por métodos de conversión**

Se forman por la unión química de compuestos a la superficie, en este caso sales metálicas y óxidos metálicos (Zheng, 2015). Las capas pasivadoras de  $MgO/Mg(OH)_2$ / carbonatos formadas sobre la superficie del  $Mg$  en contacto con el aire o bien en soluciones alcalinas, son ejemplos de capas de conversión.

Una vía efectiva, de costo relativamente bajo y fácilmente implementable para obtener recubrimientos por conversión son los de conversión química por inmersión (Chen et al., 2011). En estos el sustrato a proteger se sumerge en una solución que reacciona con la superficie, alterando tanto la concentración de iones metálicos como el pH en la interfaz entre el metal y la solución. Este cambio en la composición local causa la precipitación desde la solución sobre la superficie del sustrato, formando el recubrimiento. Por lo tanto, estos métodos

se basan en la interacción entre la disolución del sustrato y la precipitación. Al crecer in situ, la adhesión del recubrimiento al sustrato obtenida en los recubrimientos por inmersión es generalmente muy buena, y este es uno de los aspectos que determinan su desempeño final (Hornberger et al., 2012). Algunos ejemplos son las capas de conversión química de fosfatos metálicos, entre ellos, los más importantes en el ámbito biomédico son los de calcio y los que contienen flúor.

El interés que generan los primeros está dado por la posibilidad de formar hidroxiapatita (HAp) y promover particularmente, mediante esta, la osteosíntesis. En este tipo de recubrimientos de fosfatos de calcio, lo más importante es ajustar los parámetros del tratamiento mencionados previamente, de modo que las fases obtenidas tengan la mayor similitud posible al componente mineral del hueso. Hornberger et al. (2012) menciona que se obtienen, por lo general, compuestos principalmente amorfos con alguna proporción de *HAp* y otros fosfatos de calcio, además de compuestos de *Mg* porque la reacción de formación se da directamente sobre este sustrato. La forma de obtener este tipo de recubrimientos de calcio-fosfato es mediante tratamientos de inmersión en soluciones de estos compuestos, como SBF en el caso de los tratamientos de inmersión denominados bio-miméticos, u otras a partir de reactivos apropiados; algunos implican un solo paso y otros más, como por ejemplo postratamientos alcalinos y/o térmicos. Se ha encontrado que algunas capas de conversión de este tipo se desempeñan mejor cuando el sustrato es una aleación de *Mg* en vez del metal de alta pureza.

Los recubrimientos de conversión con contenido de flúor se pueden obtener por inmersión tanto en soluciones ácidas como básicas. Los compuestos obtenidos responden, en general, a la fórmula  $Mg(OH)_{2-x}F_x$ , y los parámetros más determinantes del compuesto final son el tiempo de inmersión y la concentración de  $F^-$  en la solución. Pueden incluirse pretratamientos en *NaCl* o *NaOH*, por ejemplo. Las soluciones ácidas de tratamiento se preparan con *HF* hasta al 50%, y son una vía directa para obtener una conversión de  $MgF_2$  en la superficie (Zheng, 2015). Estas soluciones y este compuesto son los más ampliamente reportados, aunque Pereda et al. (2011), entre otros autores, obtuvo también  $KMgF_3$ , mediante el tratamiento en solución básica de *KF*, reactivo que es preferible tanto en base a los

resultados obtenidos como al manejo que implica la inmersión en mencionado ácido (Pereda et al., 2010; Zheng, 2015). Además de la protección frente a la corrosión, se han encontrado beneficios del  $MgF_2$  en la regeneración ósea (Zheng, 2015).

### 1.5.2. Recubrimiento por métodos de deposición

En estos métodos, los sustratos de  $Mg$  se colocan en un electrolito donde los iones que se quieren depositar están disueltos, y cuya fuerza iónica puede reforzarse con el agregado de otras soluciones (Zheng, 2015). Luego, utilizando un contraelectrodo como ánodo y una fuente de energía, se realiza la electrodeposición a corriente o voltaje constante (galvanostática y potencioestática, respectivamente). También se han encontrado publicaciones como las de Kannan and Wallipa (2013), donde se muestran los mejores desempeños obtenidos cuando se realiza una electrodeposición denominada "por pulsos".

Los recubrimientos obtenidos pueden ser metálicos, orgánicos e inorgánicos, lo cual representa la clasificación aplicada para estos métodos presentada en la revisión de Hornberger et al. (2012). La electrodeposición catódica es un método que concierne, en la práctica, particularmente a los compuestos inorgánicos, y para la cual se han reportado mejores resultados que los tratamientos de inmersión, en el caso de los recubrimientos de  $HAp$ . La aplicación más común de la electrodeposición sobre  $Mg$  son los compuestos de  $HAp$ ,  $Ca - P$  y dicalcio fosfato dehidrato ( $DCPD$ ). En general, su realización requiere tratamientos en varias etapas. (Zheng, 2015)

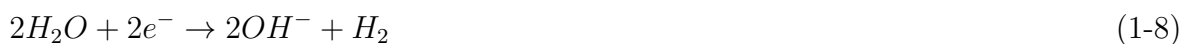
En la sección 1.6 a continuación, se desarrollan los fundamentos de los tratamientos seleccionados para ser abordados en el presente proyecto. Para la elección se tuvo en cuenta principalmente la capacidad de realizarlos en el Laboratorio de Materiales y Tecnología, en base a la infraestructura requerida, los reactivos y equipos necesarios, y la aptitud para aplicarse dentro de los plazos propuestos. Paralelamente, se decidió cuáles de las composiciones de recubrimientos se consideraban más óptimas para aplicaciones biomédicas. En la sección 1.8, se explican aquellos métodos de evaluación de los recubrimientos obtenidos, seleccionados en base al mismo criterio.

## 1.6. Recubrimientos de *HAp*

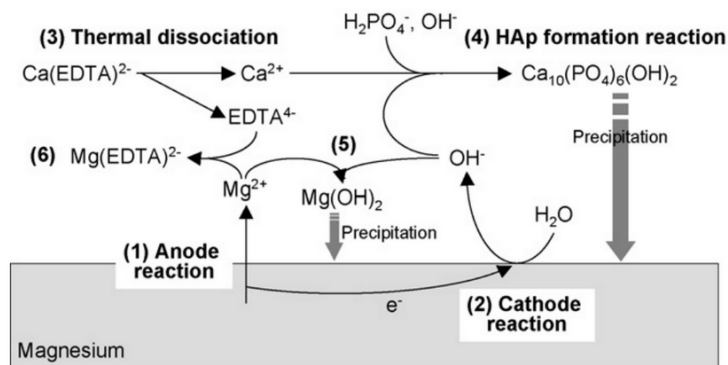
### 1.6.1. Mediante técnica de inmersión

Como se indicó en la sección 1.5.1 la técnica de inmersión tiene como objetivo dar lugar a la formación de una capa protectora sobre un sustrato a partir de la reacción del mismo con una solución de tratamiento. En particular para el recubrimiento en cuestión se utiliza una solución de calcio-fosfato con las condiciones necesarias para que se produzca la conversión.

El mecanismo de deposición propuesto por Hiromoto and Yamamoto (2009) se puede visualizar en la fig. 1-3. Para iniciar la deposición de compuestos de calcio-fosfato es necesaria la corrosión del sustrato de *Mg* y sus aleaciones. En presencia de soluciones de pH menor a 11 se produce una reacción anódica (ec. 1-7) y catódica (ec. 1-8), y en consecuencia, un aumento rápido del pH local por la generación de iones  $OH^-$  y la liberación de iones  $Mg^{2+}$ .



El aumento de pH local brinda las condiciones para que comience la nucleación de los depósitos de fosfatos de calcio en forma de domo sobre la superficie que con el tiempo dan lugar a la formación de una capa densa interna. El compuesto *EDTA – Ca* se disocia a una temperatura cercana a los 80 °C, proveyendo iones  $Ca^{2+}$ , que se combinarán con los fosfatos e hidroxilos de la solución produciendo nucleaciones en el medio, que luego precipitarán en la superficie expuesta al tratamiento, transformándose en la capa porosa externa con una morfología dependiente de las condiciones de temperatura y pH. El crecimiento de la capa aumenta de forma lineal con el tiempo de tratamiento, pero se ve afectado por el crecimiento interno de una capa de  $Mg(OH)_2$ .

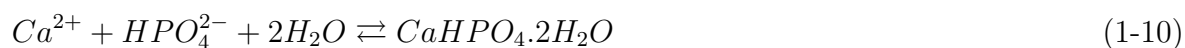


**Figura 1-3.** Mecanismo de deposición de *HAp* sobre la aleación. Extraído de Hiromoto and Yamamoto (2009).

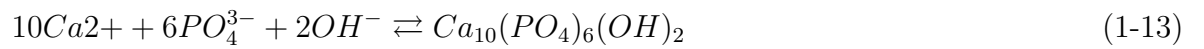
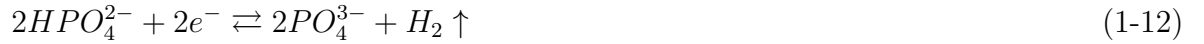
### 1.6.2. Mediante técnicas de deposición

En la sección 1.5.2 se vieron las líneas generales del método y en esta sección se indican las reacciones características para obtener el compuesto. El mecanismo para obtener *HAp* en la superficie de los sustratos mediante electrodeposición es diferente al explicado anteriormente en cuanto a las reacciones específicas para poder lograr el recubrimiento.

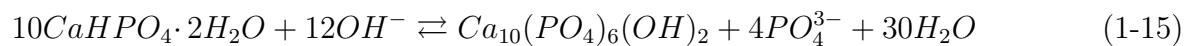
El electrolito está compuesto por cationes de calcio ( $Ca^{2+}$ ) y dihidrogenofosfato ( $H_2PO_4^-$ ), siendo estos últimos sometidos a una reacción de reducción por electrodeposición (ec. 1-9). Considerando que las especies electroactivas son transportadas a los sustratos por vía de difusión superficial, el  $Ca^{2+}$  es transportado hacia la superficie del sustrato por esta vía y allí reacciona con  $H_2PO_4^-$  dando lugar a la precipitación de DCPD (ec. 1-10). Además, la simultaneidad de la reducción localizada de agua ( $H_2O$ ) y una mayor reducción de  $HPO_4^{2-}$  (ec. 1-11 y 1-12) pueden posibilitar la nucleación de las fases de apatitas (*HAp* en la ec. 1-13). La yuxtaposición de los hidroxilos ( $OH^-$ ) y  $HPO_4^{2-}$  conducirá a una mayor reducción de  $HPO_4^{2-}$  (ec. 1-14), además de simular la nucleación de las fases de apatita.







El postratamiento en  $NaOH$  convierte químicamente la fase de DCPD a fase de apatita (ec. 1-15). El mecanismo de conversión se basa en la disolución de la fase  $DCPD$  por acción de los  $OH$  de la solución  $NaOH$ , dando como resultado la liberación de  $Ca^{2+}$  y  $HPO_4^{2-}$ . Como se mencionó anteriormente en presencia de  $OH^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  se reduce por lo cual existe un incremento de  $PO_4^{3-}$  y de  $Ca^{2+}$  que a pH alto da lugar a la nucleación y crecimiento de apatitas sobre la superficie del sustrato. (Shahri et al., 2016)

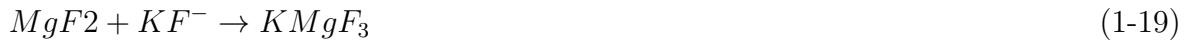
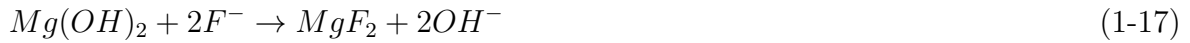


## 1.7. Recubrimientos de $KMgF_3$ y $MgF_2$

Como se mencionó en la sección 1.5.1 este recubrimiento se obtiene a partir del método de conversión química por inmersión. Para entender la conversión se describirán las reacciones necesarias para dar lugar a los compuestos deseados.

Partiendo desde las ecuaciones 1-1, 1-2 y 1-3 se observa que luego de las reacciones catódicas el compuesto en la superficie es  $Mg(OH)_2$ , este es la base para la reacción en un medio de inmersión con  $F^-$ .

Al entrar en contacto con el medio, reacciona y forma un compuesto de  $Mg$  con contenido de  $F^-$  (ec. 1-16). Reemplazando en la ecuación anterior y suponiendo que  $x=2$ , se puede obtener el compuesto deseado (ec. 1-17). Si adicionalmente en la solución de tratamiento se encuentran iones  $K^+$  y dependiendo de la concentración de  $F^-$ , se puede obtener  $KMgF_3$  siguiendo dos posibles caminos (ec.1-18 o ec. 1-19). (Pereda et al., 2011)



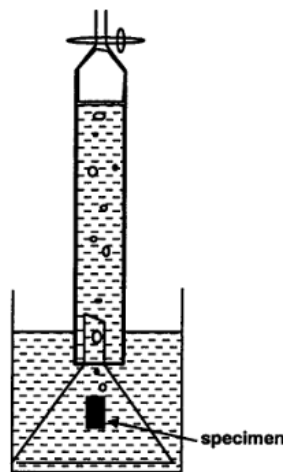
## 1.8. Caracterización y evaluación de los recubrimientos

En términos generales, el rendimiento protector de un revestimiento de conversión se puede determinar por varias características, como su espesor, número y tipo de defectos presentes, adherencia al sustrato, resistencia al ataque químico de las soluciones de prueba, entre otros. (Chen et al., 2011) Variables como el fluido en movimiento y el recambio periódico del mismo pueden añadirse para simular incluso añadiendo flujo y recambio de un medio biológico.

La forma más utilizada para evaluar la tasa de corrosión de una muestra de  $Mg$  son las mediciones por técnicas electroquímicas, sin embargo, pueden presentar problemas, como ser brindar información similar en dos aleaciones con una tasa de corrosión muy diferente. Para solucionar ello y realizar un estudio más cualitativo del fenómeno, se utiliza el ensayo de liberación de hidrógeno ( $H_2$ ). (Song and Atrens, 2003)

### 1.8.1. Evaluación del desempeño por medio de la evolución de $H_2$ y pérdida de peso

Se utiliza un sistema como el observado en fig. 1-4. El principio de funcionamiento está basado en la ecuación 1-4, donde se expone que por la disolución de cada mol de  $Mg^{2+}$  se libera un mol de  $H_2$ , por ello la medición del gas producido por la pieza es equivalente al peso perdido en el proceso. Además, se comprobó que la contribución del oxígeno de las reacciones de reducción era insignificante y no influía en los resultados, así como que los productos de corrosión no cambiaban la relación entre la liberación de  $H_2$  y la disolución de  $Mg$ . Dado que este método se basa en la ecuación 1-4, existe un error (menor al 10%) cuando se ensayan aleaciones de  $Mg$ , ya que no todas las fases presentes responden a dicha ecuación. (Song and Atrens, 2003)



**Figura 1-4.** Esquema de ensayo de liberación de  $H_2$ . Extraído de Song and Atrens (2003)



## 2 Materiales y métodos

### 2.1. Preparación de sustratos de AZ91D por pulvimetalurgia

El material de base utilizado para fabricar las muestras fue la aleación de *Mg* AZ91D, provista por la empresa Volkswagen en forma de briquetas, formadas por una leve compactación de virutas residuales de mecanizado. El primer paso para reutilizarlas fue un proceso de limpieza, que se realizó según se describió en Milne (2015). Las virutas limpias se llevaron a un molino de bolas de alta energía por 15 minutos, en fracciones de 2 gr. El polvo resultante de cada molienda se tamizó utilizando una malla #120, permitiendo obtener partículas de granulometría menor a 125  $\mu m$ . Con el fin de lograr muestras de 8 mm de diámetro x 2.5 mm de espesor, se calculó la masa de cada pieza sobredimensionando al segundo en 0.5 mm, teniendo en cuenta las pérdidas de material en el desbastado que se realizaría posteriormente. Por medio de la siguiente fórmula se obtuvo la masa necesaria:

$$\begin{aligned} m_p &= \delta.V = \delta.\pi.r^2.e = 1.81gr/cm^3.\pi.(0.4cm)^2.0.3cm \\ m_p &= 0.27gr \end{aligned} \tag{2-1}$$

Donde  $\delta$  representa la densidad de la aleación utilizada<sup>1</sup>, y  $V$ ,  $r$ , y  $e$ , el volumen, radio y espesor de las piezas sobredimensionadas, respectivamente. El material fue pesado en una balanza electrónica Ohaus® Pionner™ PA1502 con resolución de 0.01 gr. Para la compactación se utilizó una matriz de acero cilíndrica de doble efecto, con un diámetro interno de

---

<sup>1</sup>Gupta and Ling (2011)

8 mm, cuya tensión máxima admisible -600 MPa- fue determinada por la resistencia de los tornillos que unían las piezas que la conformaban. Cada fracción  $m_p$  se colocó en la matriz y se llevó a una máquina hidráulica universal de ensayos mecánicos, donde se aplicó una tensión máxima de 586.05 Mpa, a velocidad moderada regulada manualmente. El tiempo por pieza varió en función de la velocidad con la que se aplicó la carga y de la organización de las partículas.

Una vez finalizada la compactación, se inició el proceso de sinterizado en un horno eléctrico tipo mufla O.R.L®), en atmósfera de argón de alta pureza y con control automático de temperatura. La tapa se reemplazó por una modificada, que permitió el ingreso de la cámara. Esta última contaba con un tubo que acoplaba la entrada de argón a la cámara propiamente dicha, y una tapa perforada. Las muestras compactadas se colocaron en la cámara en grupos de 8, y se ajustó la tapa antes del ingreso al horno, de modo que no fuera expulsada por la presión de gas que se generaba en el interior a la vez que permitiera la salida del gas. Este último llegaba a la cámara a temperatura ambiente, a flujo regulado manualmente mediante un flujómetro fuera del horno, antes de iniciar el sinterizado. La cámara ingresó al horno a temperatura ambiente y se programó una temperatura de corte de 600°C. El tiempo de sinterizado fue de una hora, cronometrado una vez alcanzada la temperatura seteada.

Cumplido ese tiempo, se retiró la cámara del horno y se mantuvo la atmósfera de argón por 30 minutos, hasta que se enfriara lo suficiente para poder ser manipulada y evitar efectos indeseados del cambio de temperatura en las pastillas. Seguidamente se cortó el suministro de gas y se retiraron las pastillas.

Las muestras fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio (*SiC*) de granulometría #800, #1000, #1200 y #1500, sucesivamente, con etanol en vez de agua para evitar la corrosión. Luego se realizó un lavado por ultrasonido (US) en etanol por 10 minutos, para desprender todas las partículas adheridas y desengrasar las superficies. Las muestras se retiraron y dejaron secar al aire ambiente para poder ser utilizadas en los tratamientos posteriores.

## 2.2. Generalidades sobre las soluciones de tratamiento

Para la preparación de las soluciones en general, se utilizó agua destilada con una conductividad de  $1 \mu S$  y 0 ppm. La misma también se usó para limpiar los recipientes y el instrumental de laboratorio empleado para la preparación de las soluciones (matraces aforados, beakers de vidrio borosilicato 3.3 y de polipropileno -PP-, entre otros) y su almacenamiento (frascos de vidrio color caramelo o de PP). Los reactivos fueron pesados en balanzas electrónicas Ohaus® Pionner™ PA1502 con una resolución de 10 mg y Shimadzu® AU220 de resolución de 0.1 mg. Para medir el pH de las soluciones se empleó el instrumento de testeo Hanna® Instruments HI 98129, que se enjuagó con agua destilada entre cada medición. Todas las soluciones que fueron almacenadas permanecieron a temperatura ambiente en frascos cerrados de material adecuado; y los reactivos se guardaron en un desecador. Un agitador magnético Arcano 78HW-1 provisto con base calefactora y sensor de temperatura, se utilizó para agitar y calentar las soluciones, y se añadió un control externo de temperatura mediante un termómetro de mercurio. En la tabla **2-1** se muestra la nomenclatura de los parámetros más importantes utilizados en los tratamientos.

**Tabla 2-1.** Nomenclatura de los parámetros utilizados en los tratamientos

Denominación	Parámetro representado
[X]	Concentración molar del compuesto X
$Si$	Solución de $Ca - EDTA$ y $KH_2PO_4$ número i
$Si_a, Si'_a$	Dos volúmenes de $Si$ con ajuste de pH mediante $NaOH$
$pH_i, pH_t, pH_f$	pH inicial (sin ajuste), pH al que se realizó el tratamiento, pH medido luego del tratamiento
$V_i, V_f$	Volumen de solución antes del ajuste (inicial) luego del mismo (final)
$t_E, t_t$	Tiempo de estacionamiento de la solución $Si$ antes de utilizarse, tiempo de tratamiento
$T_i, T_t$	Temperatura de las soluciones de tratamiento a la que se colocan las pastillas (inicial), temperatura de tratamiento que se mantiene durante $t_t$

## 2.3. Recubrimientos de *HAp* por inmersión

Los métodos se seleccionaron en base a lo estudiado de las investigaciones realizadas por Hiromoto and Tomozawa (2011); Hiromoto and Yamamoto (2009); Tomozawa and Hiromoto (2011).

Para el pretratamiento, se preparó una solución al 8 v/v % de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) - 1 v/v % de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), ambos de Cicarelli®. Para preparar las soluciones de tratamiento se utilizaron los reactivos ácido etilendiaminotetraacético disódico cálcico dihidratado ( $Ca - EDTA$ ), de grado alimenticio provisto por la empresa Químicos Essiod S.A., y fosfato de potasio monobásico anhidro ( $KH_2PO_4$ ), de grado analítico de Biopack®. El pH fue ajustado con una solución 1 M  $NaOH$ , reactivo de grado analítico de Cicarelli®. Por último, en algunos casos se aplicó un postratamiento (PT) utilizando la solución 1 M  $NaOH$  a 80°C por 2 horas.

El procedimiento general consistió en el pretratamiento de las pastillas mediante un decapado ácido por 10 segundos en beakers de vidrio, antes de colocarlas en recipientes con solución de tratamiento de 250 mM  $Ca - EDTA$ /250 mM  $KH_2PO_4$  con pH ajustado a 8.9 con  $NaOH$  1 M y realizar el tratamiento hidrotermal en un baño a 90 °C por 4 horas. Al finalizar, se retiraron y dejaron secar al aire ambiente. El estacionamiento de las soluciones en cuestión se refiere al tiempo transcurrido desde la preparación hasta antes del ajuste de pH, y se unificó en 24 horas en función de la disponibilidad horaria del laboratorio donde se trabajó. En la tabla **2-1** se mostró la nomenclatura utilizada para las distintas variables.

En la tabla **2-2** se resumen las soluciones empleadas con su nomenclatura correspondiente y en las tablas **2-3** - **2-4**, las pastillas tratadas en cada prueba y los parámetros utilizados. Con el fin de exponer de manera clara lo experimentado, se realizará una presentación sectorizada, explicando en cada apartado los materiales y métodos empleados:

- Etapa previa: en busca de conocer macroscópicamente el proceso y de detectar los posibles inconvenientes que pudieran surgir, se realizaron diferentes pruebas preliminares donde se pudo establecer si existían relaciones entre la evolución y/o resultados de los tratamientos y el material de los recipientes utilizados, así como también la influencia de estar cerrados o abiertos al aire, en base a observaciones macroscópicas. Se realizaron



pruebas preliminares del tratamiento en una solución denominada  $S_0$ . Se prepararon 100 ml de  $S_0$  con 250 mM de  $Ca - EDTA$ /250 mM de  $KH_2PO_4$ , mezclando 50 ml de  $Ca - EDTA$  con igual cantidad de  $KH_2PO_4$ , ambos a 500 mM; luego se separaron 50 ml ( $V_i$ ), se midió el  $pH_i$  y se añadieron alrededor de 10 ml de 1 M  $NaOH$  para el ajuste a  $pH_i$  de 8.9. Se trató un total de cuatro pastillas, denominadas en función de las variantes aplicadas:

- 10 ml de solución en tubos de ensayo de vidrio abierto (MgVA) y cerrado (MgVC);
- 10 ml en tubos de PP de base cónica de 15 ml de capacidad, abierto (MgPA) y cerrado (MgPC);

Se realizó el decapado ácido por 10 segundos, se retiraron dejando escurrir la solución remanente y se llevaron inmediatamente a la solución de tratamiento que se encontraba a temperatura ambiente ( $T_i$ ) en los recipientes, dentro de un baño hidrotérmico. Este último estaba formado por un beaker de vidrio con agua colocado en la placa calefactora del agitador magnético, además de una plancha de telgopor a medida para sostener los recipientes. Se introdujeron en el baño y comenzó el incremento de temperatura hasta los  $90 \pm 3$  °C de tratamiento ( $T_t$ ), que se mantuvo por 4 horas ( $t_t$ ). Transcurrido el tiempo, las muestras se retiraron de las soluciones y se dejaron secar al aire.

- Etapa 1: Se utilizaron dos soluciones que se llamaron  $S_1$  y  $S_2$ , con concentraciones de 250 mM de  $Ca - EDTA$ /250 mM de  $KH_2PO_4$  y 375 mM de  $Ca - EDTA$ /250 mM de  $KH_2PO_4$ , respectivamente. Las tres pastillas que se trataron con  $S_1$  se denominaron Mg11a, Mg11b y Mg11c; y Mg12a, Mg12b y Mg12c para el caso de  $S_2$ . Luego de un  $t_E$  de 24 horas, se midieron los  $pH_i$  de 50 ml de  $S_1$  y  $S_2$ , y se ajustó a un  $pH_t$  de 8.9 añadiendo 10 y 17 ml de 1 M  $NaOH$ , respectivamente. Se utilizaron envases cónicos de PP con 15 ml de capacidad y tapa roscada, con 10 ml de solución. Tanto el pretratamiento como el tratamiento se realizaron de la misma manera que en el caso previo, añadiendo un termómetro de mercurio para control del termostato del calentador. Al finalizar el tratamiento las muestras se retiraron y se dejaron secar al aire.

A las soluciones de Mg11a y Mg12a se les midió el pH al terminar el tratamiento ( $pH_f$ ), colocándolas en beakers.

Luego del secado, las pastillas Mg11b y Mg12b fueron inmersas en la solución 1 M  $NaOH$  a  $80\pm 2^\circ C$  por 2 horas para realizar el postratamiento (PT) y, luego se dejaron secar al aire.

- Etapa intermedia: Habiendo transcurrido 48 horas desde la preparación de las  $S1$  y  $S2$ , almacenadas en sus respectivos recipientes, se las examinó en busca de defectos en la homogeneidad con el fin de ser utilizadas para la inmersión de dos nuevas pastillas, denominadas MgI1 ( $S1$ ) y MgI2 ( $S2$ ), siguiendo el mismo procedimiento anterior. Una nueva solución de 1 M  $NaOH$  ( $NaOH(n)$ ) fue preparada con sal de la misma fuente que se utilizó anteriormente. Con esta se ajustó el pH de las soluciones de tratamiento, denominándose  $S1'_a$  y  $S2'_a$ , y se midió su valor al finalizar ( $pH_f$ ). Como se describe en la sección 3.2.1.3, los resultados de la Etapa 1 no se pudieron reproducir a pesar de que el procedimiento seguido no se alteró, a excepción del uso de  $NaOH(n)$ . En base a lo observado se determinaron las variables que pudieron haber causado de la desestabilización, y se ejecutó un testeo de las mismas:
  - Verificación del funcionamiento de la balanza utilizada para la pesar reactivos con una pesa de 200 gr y diferentes volúmenes de agua desde 1 ml, medidos con pipeta de 10 ml.
  - Verificación del funcionamiento del peachímetro con soluciones de pH conocido,  $HCl$  y  $NaOH$ , ambos 1 M.
  - Prueba de la aptitud de  $NaOH(n)$  colocando en el baño hidrotérmico dos tubos, de los cuales uno contenía 10 ml de  $S1'_a$ , en donde se trató MgI3; mientras que en el otro se colocó el mismo volumen de  $S1$  (sin ajuste de pH) luego del  $t_E$  de 48 horas para tratar MgI4. La  $T_i$ ,  $T_t$  y el  $t_t$  fueron temperatura ambiente,  $90\pm 3^\circ C$  y 90 minutos, respectivamente.
  - Preparación de  $S3$  con 250 mM  $Ca - EDTA$ /250 mM  $KH_2PO_4$ , que se utilizó sin ajuste para tratar MgI5 y con  $pH_t$  de 8.9 ( $S3_a$ ) para tratar MgI6, mediante

la adición de 10 ml de  $NaOH(n)$  a 50 ml de solución. El  $t_E$  en este caso fue de 2 horas, y el  $t_t$  de 90 minutos.

- Preparación de  $S4$  con las mismas concentraciones de reactivos y con  $KH_2PO_4$  deshidratado en estufa a  $150^\circ C$  por media hora, pesando en la balanza electrónica de resolución 0.1 mg y repitiendo el proceso hasta obtener una diferencia mínima entre los pesajes. Luego de un  $t_E$  de  $S4$  de 24 horas, se ajustó el valor del  $pH_t$  a 8.9 y se trató MgI7 durante un  $t_t$  de 90 minutos.
- Medición del pH de una solución de los reactivos ( $Ca - EDTA$  y  $KH_2PO_4$ ), preparadas a concentraciones según las especificaciones de fábrica y se contrastaron los valores obtenidos.
- Tratamiento de una pastilla (MgI8) en  $S3$  con  $t_E$  de 24 horas y pH ajustado ( $S3'_a$ ), ingreso en  $T_i$   $90^\circ C$  y por  $t_t$  de 90 minutos.
- Utilización de agua tridestilada y desionizada comercial para la preparación de las soluciones  $S5$  (250 mM  $Ca - EDTA/250$  mM  $KH_2PO_4$ ) y  $NaOH(n1)$  (1 M  $NaOH$ ), además de enjuagar todos los instrumentos y recipientes con la misma; y posterior tratamiento de MgI9 con  $S5_a$ .

Al finalizar, las muestras se retiraron y dejaron secar al aire en todos los casos.

- Etapa 2: en base a los resultados de las pruebas anteriores se optó por realizar un ajuste de los parámetros para poder obtener recubrimientos satisfactorios. Se realizaron tratamientos partiendo de soluciones 250 mM de  $Ca - EDTA/250$  mM de  $KH_2PO_4$ . Se ajustó el pH con 1 M  $NaOH$  y se denominó a las soluciones de tratamiento según el pH final:  $S8,90$  (solución de tratamiento de tres pastillas denominadas Mg28a, Mg28b, Mg28c; utilizando un  $pH_t$  de 8.9),  $S9,40$  (pastillas Mg29a, Mg29b y Mg29c;  $pH_t$  de 9.40) y  $S10,94$  (Mg210a, Mg210b y Mg210c;  $pH_t$  de 10.94). El tratamiento final utilizó una solución  $S10,94f$  ( $pH_t$  de 10.94) y 15 muestras, que se llamaron en conjunto Mg210f. Los primeros tres tratamientos fueron realizados en beakers de vidrio de 50 ml, mientras que para el tratamiento final se utilizó uno de 300 ml. Estos recipientes fueron sellados con film plástico y sujetadores elásticos. Las muestras a tratar se prepararon

mediante desbaste, lavado ultrasónico en alcohol y decapado ácido por 10 segundos, y posteriormente se colocaron en las soluciones correspondientes a una  $T_i$  de 40 °C; luego la temperatura del baño se elevó de forma escalonada, estableciendo 2 horas a  $80\pm 2$  °C ( $T_{t1}$ ) - 2 horas a  $90\pm 4$  °C ( $T_{t2}$ ). Una vez finalizada la inmersión, se retiraron las muestras dejándolas secar al aire como en los casos anteriores. El  $t_E$  fue de 24 horas en todos los casos. El postratamiento se realizó a una muestra del grupo Mg210f denominada Mg210f(PT) en una solución 1 M  $NaOH$  por 2 horas en baño maría a 80°C. Al finalizar se retiró y se dejó secar al aire.

**Tabla 2-2.** Resumen de las soluciones utilizadas para los tratamientos hidrotermales (HAp)

Sin ajuste de pH					Con ajuste de pH			Observaciones
$S_i$	[Ca – EDTA]	[ $KH_2PO_4$ ]	$pH_i$	$V_i$ (ml)	$S_{i_a}$	$pH_t$	$V_f$ (ml)	
S0	250 mM	250 mM	5.25	50	$S0_a$	8.9	≈60	$t_E$ 24 h
S1	250 mM	250 mM	5.35	50	$S1_a$	8.9	≈60	$t_E$ 24 h
					$S1'_a$	8.9	≈60	$t_E$ 24 h
S2	375 mM	250 mM	5.3	50	$S2_a$	8.9	≈60	$t_E$ 24 h
					$S2'_a$	8.9	≈67	$t_E$ 48 h
S3	250 mM	250 mM	-	50	$S3_a$	8.9	≈60	$t_E$ 2 h
					$S3'_a$			$t_E$ 24 h
S4	250 mM	250 mM	-	50	$S4_a$	8.9	≈60	$KH_2PO_4$ deshidratado, $t_E$ S4 24 h
S5	250 mM	250 mM	-	50	$S5_a$	8.9	≈60	Agua TD <sup>a</sup> , $t_E$ 24 h
S8,90	250 mM	250 mM	-	50	S8,90	8.9	≈60	$t_E$ 24 h
S9,40	250 mM	250 mM	-	50	S9,40	9.4		$t_E$ 24 h
S10,94	250 mM	250 mM	-	50	S10,94	10.94		$t_E$ 24 h
S10,94f	250 mM	250 mM	5.49	200	S10,94f	10.94	290	$t_E$ 24 h

<sup>a</sup>Agua tridestilada y desionizada comercial

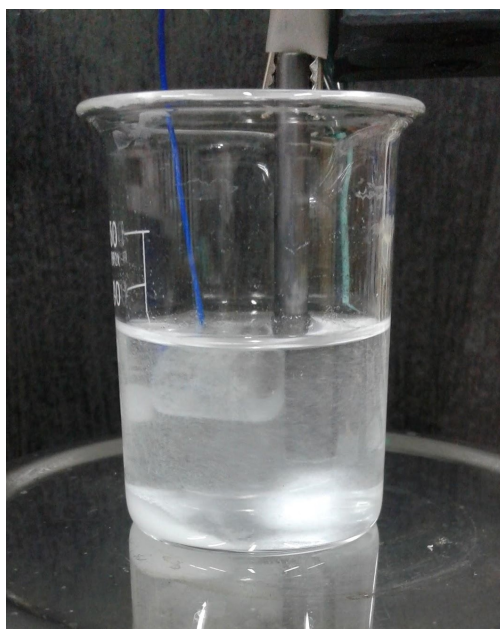
## 2.4. Recubrimientos de $MgF_2$ y $KMgF_3$ por inmersión

Para preparar las soluciones 0.1 M  $KF$  y 0.01 M  $KF$  se utilizó fluoruro de potasio anhidro ( $KF$ ) de grado analítico de Biopack®. Se emplearon tubos cónicos de PP de 15 ml con tapa a rosca para pruebas del método, y un recipiente de PP de 100 ml con tapa a rosca para el tratamiento final. Se llevó a cabo el pretratamiento sugerido por Thomann et al. (2010), que consistió en una inmersión de las muestras en una solución 5 M  $NaOH$  en agitación magnética por 15 minutos. Finalizado esto, las muestras fueron retiradas, enjuagadas en agua destilada y colocadas a secar al aire. A continuación, se tuvo en cuenta lo estudiado por Pereda et al. (2010, 2011) para el tratamiento de prueba, y también lo realizado por Mao et al. (2015a) en el caso del tratamiento final. En el primero, dos muestras secas se introdujeron en 10 ml de solución 0.1 M  $KF$  (Mg0.1a y b) y otras dos en una solución de concentración diez veces menor (Mg0.01a y b) (tabla 2-5). Ambos pares se trataron por 24 horas en total. El tratamiento final, en cambio, se realizó por 48 horas, a un total de 15 pastillas (Mg0.1f), colocadas en conjunto en 80 ml de solución 0.1 M  $KF$ , cuyo pH se midió antes y después del proceso. Una vez transcurridos los correspondientes tiempos de tratamiento, las muestras se extrajeron y se secaron al aire.

## 2.5. Recubrimientos de $HAp$ por electrodeposición

Para la preparación de muestras se utilizó un cable unifilar de cobre de 0.5 mm, que fue soldado con St/Pb, utilizando un soldador instantáneo tipo pistola de 100 W marca Vesubio modelo C2; seguido a esto, las muestras fueron embebidas en resina autopolimerizable dentro de moldes plásticos de 1 cm de diámetro, y se dejaron secar por 48 horas. Luego se desbastaron con lijas de  $SiC$  comenzando con una granulometría #200, para poder exponer la superficie metálica, y se continuó con #800, #1000, #1200 y #1500, sucesivamente. La resina no presentó buena tolerancia al etanol, por lo que solo se utilizó este último en cantidades mínimas, para poder desengrasar. La electrodeposición se llevó a cabo con la guía de los estudios realizados por Assadian et al. (2016). Como pretratamiento se empleó una solución 1 M  $NaOH$ , en la cual las muestras fueron sumergidas por 30 minutos, a tempe-

ratura ambiente y sin agitación. Luego cada una se enjuagó tres veces en agua destilada y se dejó secar al aire. La solución electrolito fue 0.42 M de nitrato de calcio tetrahidratado ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ )/0.25 M de fosfato monobásico de amonio ( $NH_4H_2PO_4$ ), ambos reactivos de grado analítico de Biopack®. Se utilizó una barra de grafito como ánodo y la muestra de magnesio encapsulada en resina como cátodo, bajo una corriente de  $0.50 \pm 0.05$  mA. Dicha corriente se controló con un multímetro Tobax Instruments DT-890”G”. Los electrodos fueron sumergidos en 40 ml de solución bajo agitación media (fig. 2-1), con una distancia menor a 2 mm entre ambos, y ubicando la superficie de la muestra contra del flujo de partículas creada por el agitador.



**Figura 2-1.** Disposición de la muestra (electrodo de trabajo, izquierda) y la barra de grafito (contraelectrodo, derecha) durante la electrodeposición.

Luego de 1 hora las muestras fueron retiradas, enjuagadas con agua destilada tres veces, y se dejaron secar por 24 horas a temperatura ambiente. Una muestra encapsulada y pretratada (MgE1) se empleó para monitorear el potencial de circuito abierto ( $E_{ocp}$ ), tomándolo como el valor del potencial estable medido entre ambos electrodos sumergidos, sin circulación de corriente (circuito abierto); mientras que otras tres muestras (MgE2, MgE3 y MgE4) recibieron el tratamiento en cuestión, sumergiéndolas con el circuito cerrado.

Para finalizar, se realizó un postratamiento en una solución 0.25 M  $NaOH$  a  $80^{\circ}C$  por 2 horas, seguido por un último enjuague con agua destilada y secado al aire a temperatura ambiente. En esta etapa las muestras se denominaron MgE2(PT), MgE3(PT) y MgE4(PT). Este tratamiento también se resume en la tabla **2-5**.

**Tabla 2-3.** Nomenclatura de las muestras tratadas por inmersión ( $HAp$ ) en Etapa previa, 1 y 2

Etapa	Muestra	Solución de tratamiento	Condiciones	$pH_f^a$	PT <sup>b</sup>
Etapa previa	MgPA	$S_0$	Decapado por 10 S $T_i=20^{\circ}C$ $T_t=90\pm 3^{\circ}C$ $t_t=4$ hs		
	MgPC				
	MgVA				
	MgVC				
Etapa 1	Mg11a	$S_{1a}$	$T_i=20^{\circ}C$ $T_t=90\pm 3^{\circ}C$ $t_t=4$ hs	X	
	Mg11b				X
	Mg11c				
	Mg12a	$S_{2a}$			X
	Mg12b			X	
	Mg12c				
Etapa 2	Mg28a,b,c	$S_{8,90}$	Decapado por 10 s $T_i= 40^{\circ}C$ $T_{t1}= 80\pm 2^{\circ}C$ (2 h) $T_{t2}= 90\pm 4^{\circ}C$ (2 h)		
	Mg29a,b,c	$S_{9,40}$			
	Mg210a,b,c	$S_{10,94}$			
	Mg210f	$S_{10,94}$			X <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Muestras en las que se les midió el  $pH_f$  de la solución de tratamiento

<sup>b</sup>Muestras que fueron postratadas

<sup>c</sup>Mg210f(PT)

**Tabla 2-4.** Nomenclatura de las muestras tratadas por inmersión (*HAp*) en Etapa intermedia

Etapa	Muestra	Solución de tratamiento	Condiciones	$pH_f^a$
Etapa Intermedia	MgI1	$S1'_a$	Idem a Etapa previa y Etapa 1	X
	MgI2	$S2'_a$		X
	MgI3	$S3'_a$		
	MgI4	$S1$ con 48 h de $t_E$		
	MgI5	$S1'_a$	Idem a Etapa previa y Etapa 1	X
	MgI6	$S2'_a$		X
	MgI7	$S3'_a$		
	MgI8	$S1$ con 48 h de $t_E$		

<sup>a</sup>Muestras a las cuales se les midió el  $pH_f$  de la solución de tratamiento

**Tabla 2-5.** Nomenclatura de las muestras tratadas por inmersión en *KF* y electrodeposición de *HAp*

Método	Muestra	Solución de tratamiento	Condiciones	$pH_f^a$	PT <sup>b</sup>
Inmersión en <i>KF</i>	Mg0.1a y b	0.1 M <i>KF</i>	Pretat. 15 min en 5M		
	Mg0.01a y b	0.01M <i>KF</i>	<i>NaOH</i> ; $T_i=20$ °C; $t_t=24$ hs		
	Mg0.1f	0.1 M <i>KF</i>	Ídem con $t_t=48$ hs	X	
Electrodeposición de <i>HAp</i>	MgE1	Solución electrolito <sup>c</sup>	sin conexión de I		
	MgE2		$I_i = 1$ mA/cm <sup>2</sup> $t_T = 1$ h		X
	MgE3				X
	MgE4				X

<sup>a</sup>Muestras en las que se les midió el  $pH_f$  de la solución de tratamiento

<sup>b</sup>Muestras que fueron postratadas

<sup>c</sup>0.42 M  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ /0.25 M  $NH_4H_2PO_4$



## 2.6. Caracterización superficial

El estudio del sustrato se realizó por medio de observación con lupa estereoscópica Konus ST 30 2L con aumento X40 de una muestra desbastada con papeles de *SiC* desde #800 hasta #1500, y también mediante micrografía X1000 utilizando un microscopio invertido Leica Microsystems DM IL LED, de una muestra desbastada y pulida con pasta de diamante y paños. Por otro lado, se realizó una caracterización macroscópica de la morfología de los recubrimientos con una la lupa estereoscópica utilizando aumentos X20 y X40. Para poder visualizar la morfología microscópica de los recubrimientos se utilizó un microscopio de barrido electrónico ZEISS SIGMA VP-FE-SEM (SEM) del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX). A través de una espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se obtuvo un conteo del porcentaje atómico (At. %) de los elementos que se encontraban sobre el sustrato. El reconocimiento de fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X (DRX) en el mismo Laboratorio, mediante un difractómetro Philips PW1800/10 con geometría ( $\theta/2\theta$ ), monocromador de grafito, tubo con ánodo de cobre y parámetros de trabajo estándar de 40 kV y 30 mA. Otros parámetros (tabla 2-6) se eligieron en función de las muestras a analizar. En cuanto a estas últimas, se estudió una muestra de cada tipo de recubrimiento (2-8) incluyendo a una muestra base, denominada MgB, que se preparó únicamente mediante desbastado con papel SiC desde #800 hasta #1500 y enjuague en US con alcohol por 10 minutos, con el fin de obtener el difractograma del sustrato sin tratamiento con el cual se compararon los demás.

**Tabla 2-6.** Parámetros DRX en función de las muestras analizadas

Tipo de muestra	Rango barrido [ $2\theta, ^\circ$ ]	Paso [ $^\circ$ ]	Tiempo por paso [s]
Sustrato base (aleación sin recubrir)	20 a 65	0.02	2.5
<i>HAp</i> por inmersión	20 a 65, 23 a 33 y 43 a 55	0.02	1.5, 2.5 y 3.0
<i>KMgF<sub>3</sub></i> y <i>MgF<sub>2</sub></i> por inmersión	30 a 90	0.02	2.5
<i>HAp</i> por electrodeposición	20 a 65	0.02	1.5

Con el fin de identificar las fases presentes en los difractogramas obtenidos, se utilizó el software PANalytical X'pert Highscore Plus V2.1.2. Se realizó un análisis cualitativo de los patrones utilizando el libro de Warren (1969) para conocer los principios físicos del estudio y se siguieron las sugerencias del apunte de Speakman (2013).

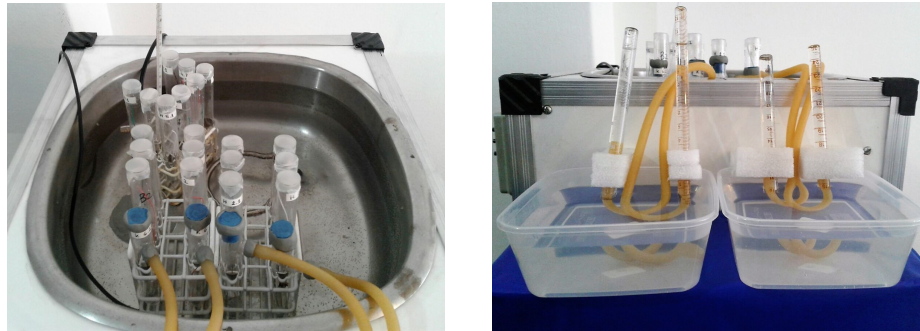
## 2.7. Evaluación de desempeño

Para evaluar la capacidad de los recubrimientos para el retraso del inicio de la corrosión del sustrato y/o disminución de la tasa con la que se daba dicho fenómeno, se realizaron pruebas de liberación de  $H_2$  y variación de masa en SBF (pruebas finales), a las que antecedieron otras de liberación de  $H_2$  en solución de  $NaCl$  (pruebas preliminares). Previo a someter las muestras a estos los ensayos, se delimitó la superficie expuesta a  $0.5\text{ cm}^2$ , mediante el encapsulado con dos sustancias. En el caso de las pruebas preliminares, se trató de esmalte sintético; mientras que para las pruebas finales se utilizó resina autopolimerizable. Se fijó un cable para una mejor manipulación de las muestras en las pruebas finales.

Para los ensayos de liberación de  $H_2$  se utilizaron tubos de ensayo modificados en el Taller de Vidrio de la FCEFyN, que contaban con una salida lateral en forma de pico para conectarlos a un tubo calibrado en volumen a través de una manguera de goma, permitiendo medir la evolución de  $H_2$  de las muestras. A estos tubos se les colocaron tapones para evitar la fuga de gases, que fueron sellados al igual que la conexión con la manguera, como se puede ver en el caso de las pruebas finales en la fig. **2-2a**.

El ensayo de variación de masa se realizó en tubos de ensayos sin modificar cubiertos con Parafilm® perforado, para evitar el ingreso de partículas a las soluciones a la vez que pueda liberarse el hidrógeno generado (fig. **2-2a**). Se colocó un termómetro de mercurio en un tubo con agua para control de temperatura, y una bomba circuladora de agua para mantener la uniformidad de este parámetro en todo el líquido. El montaje completo utilizado en las pruebas finales se muestra en la fig. **2-2**.

El procedimiento seguido para la preparación de SBF fue el establecido por Oyane et al. (2003) y se siguieron además las sugerencias de Chikara (2009). Se seleccionaron los elementos disponibles más adecuados para poder reproducirlos lo más fielmente posible.



(a) Disposición de tubos con Parafilm® ( $\Delta m$ ) y tapones ( $H_2$ ).

(b) Tubos calibrados para la medición del volumen de  $H_2$ .

**Figura 2-2.** Montaje utilizado para la evaluación de desempeño en las pruebas finales.

Los reactivos utilizados, expuestos en la tabla 2-7, fueron de grado analítico y se pesaron en beakers de vidrio para poder utilizar toda la masa necesaria mediante el enjuague del recipiente de pesado; mientras que el  $HCl$  se añadió utilizando una pipeta.

En las pruebas preliminares de liberación de  $H_2$ , las muestras se colocaron en 14 ml de solución al 0.9%p/v  $NaCl$ , reactivo de grado industrial de Montreal®; y se calentaron a  $37 \pm 3$  °C (control con termómetro de mercurio) en un baño de agua en el agitador con base calefactora. Periódicamente se registraron los volúmenes liberados en cada muestra ensayada y estos resultados se plasmaron en curvas de evolución de  $H_2$  en función del tiempo. Las muestras evaluadas en esta etapa se muestran en la tabla 2-8, donde MgB(NaCl) y MgB(SBF) representan a dos pares de muestras (MgB(NaCl)1.1 y 1.2, MgB(SBF)1.1 y 1.2) preparadas de la misma forma que MgB (sólo desbaste y lavado en alcohol antes del encapsulado) evaluadas en  $NaCl$  y SBF, respectivamente.

Para el desarrollo de la evaluación final se utilizó un baño termostatzado con control de temperatura automático, fabricado por pasantes del Laboratorio de Materiales, seteando la temperatura en  $37 \pm 0.5$  °C. El volumen de fluido en el que se colocó cada muestra, tanto en las pruebas de liberación de  $H_2$  como de variación de masa, fue de 10 ml. En el primer caso, las mediciones del volumen liberado fueron tomadas en tiempos variables. En el segundo, las muestras con recubrimientos de base fluorada se retiraron cada 1 hora, mientras que las recubiertas por  $HAp$  cada 4 horas en el caso de los dos primeros pares y cada 1 hora los

siguientes; luego se colocaron a secar al aire y se midió el pH final del fluido.

**Tabla 2-7.** Reactivos en orden de empleo, cantidades y proveedores

Orden	Reactivo	Cantidad	Proveedor
1	<i>NaCl</i>	8.035 gr	Cicarelli ®
2	<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	0.335 gr	Cicarelli ®
3	<i>KCl</i>	0.225 gr	Cicarelli ®
4	<i>K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></i>	0.176 gr	Anedra ®
5	<i>MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</i>	0.311 gr	Cicarelli ®
6	1 M <i>HCl</i>	39 ml	Cicarelli ®
7	<i>CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O</i>	0.386 gr	Biopack ®
8	<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	0.072 gr	Cicarelli ®
9	<i>TRIS</i>	6.118 gr	Baker Analyzed ®
10	1 M <i>HCl</i>	0-5 ml	Cicarelli ®

Una vez secas, las muestras se pesaron en la balanza electrónica Shimadzu® AUY220 de resolución de 0.1 mg. En ambas instancias, las mediciones se tomaron en dos muestras de cada tipo simultáneamente, posteriormente los datos se promediaron y se plasmaron en curvas de evolución de los ensayos.

En el ensayo final de desempeño en SBF se colocaron también muestras de la misma aleación (partiendo de las mismas virutas) fabricadas por fundición, con las mismas dimensiones y preparación que las muestras pulvimetalúrgicas. Estos resultados se discuten en la sección 3.6. En la tabla a continuación (tabla 2-8) se tiene la caracterización y evaluación realizada a las distintas muestras.

**Tabla 2-8.** Caracterización y evaluación de las muestras tratadas por los tres métodos

Muestra	Lupa X40	DRX	SEM	$H_2$ en $NaCl$	$H_2$ en SBF	$\Delta m$ en SBF
MgB	X	X		X	X	X
Mg11a	X	X	X			
Mg11b(PT)	X	X				
Mg11c	X			X		
Mg12a, b, c y (PT)	X					
MgI1 a 9	X					
Mg28a	X	X				
Mg28b y c	X		X			
Mg29a	X	X				
Mg29b y c	X			X		
Mg210a	X	X				
Mg210b y c	X			X		
Mg210f(PT)	X			X		
Mg210f	X	X	X		X	X
Mg0.01a y b	X			X		
Mg0.1a y b	X	X		X		
Mg0.1f	X		X	X	X	X
MgE2(PT)	X	X	X			
MgE3(PT) y 4(PT)	X			X		



## **3 Resultados y discusión**

### **3.1. Sustratos de AZ91D preparados por pulvimetalurgia**

#### **3.1.1. Molienda de viruta y tamizado del polvo de aleación**

El tiempo seleccionado para la molienda mecánica (15 minutos) produjo una pérdida de entre el 20 - 45.5 % de masa de magnesio después de tamizar.

#### **3.1.2. Prensado del polvo**

Se compactó un total de 81 pastillas. Solo una de ellas se descartó ya que se partió durante el compactado; probablemente fue debido a que el pistón superior se haya trabado al encontrarse con alguna partícula, en una etapa ya avanzada del prensado, y la presión acumulada ejercida cuando se reanudó el movimiento pudo haber facturado la pastilla. En cada una se pudo ver, en la zona central alrededor de todo el borde lateral, una marca de grosor variable que no dependía de la velocidad de compactado, representando la zona de menores tensiones axiales.

Por otro lado, en la superficie de una de las caras de la mayoría de las pastillas se observó marcada por un círculo interno con mayor porosidad, apreciable a simple vista y cercana al borde, representando, en este caso, una presión de compactado no uniforme sobre la superficie de la pastilla que puede ser causada por la superficie de los vástagos de la matriz.

### 3.1.3. Sinterizado de los sustratos

Se obtuvo un total de 72 pastillas sinterizadas para utilizar posteriormente como sustrato de AZ91D. En cada sinterizado ingresaron 8 muestras en la cámara, la muestra más cercana a la salida de gas, se encontró con cara superior adherida a la tapa de la cámara, al ser separada se pudo apreciar que tuvo una deformación coincidente con la salida del gas, esto se debe a que a los 600°C, temperatura en la cual se realiza el sinterizado, la aleación Mg-Al se encuentra en fase semi-líquida y sigue el flujo de gas. El tiempo de sinterizado se seleccionó de una hora en base al método propuesto por Milne (2015), teniendo en cuenta la diferencia entre las cámaras utilizadas.

Al finalizar cada sinterizado se advirtió que la cara inferior de pastillas en contacto con la entrada de argón a la cámara, se encontraba recubierta por óxido de magnesio. Esto pudo deberse al cambio brusco de temperatura en ese sector.

En todas las caras internas se observó una superficie platinada, en ocasiones con las zonas más externas oxidadas, el color varió de metalizado a gris opaco. Por otro lado, en los bordes laterales de todas las pastillas se pudieron observar líneas de óxido, siguiendo un patrón que dependía de la posición de cada pastilla respecto al flujo de argón en el interior de la cámara. Ante esta observación se pudo determinar que el flujo de gas no fue uniforme durante el proceso. La porosidad superficial no presentó variaciones en relación a cómo se observaba antes del ingreso al horno.

#### 3.1.3.1. Macro y micrografía de los sustratos

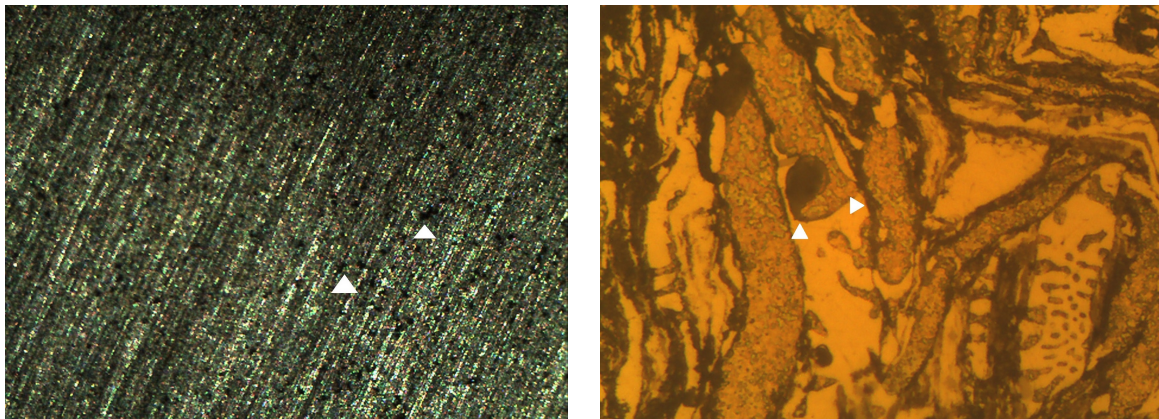
Luego de la preparación se obtuvieron superficies metálicas brillantes con líneas de desbaste como la que se observa en la fig. **3-1a**, obtenida con lupa estereoscópica X40. Se puede ver una alta porosidad superficial, con una densidad de poros mayor en la zona periférica en forma de aureola, concordando con lo mencionado en las secciones 3.1.2 y 3.1.3.

En la fig. **3-1b** se observa la superficie pulida a X1000. También a este nivel se presenta una gran cantidad de poros y microporos entre las partículas. Esto tiene su origen en el método de fabricación mismo, ya que el tamaño de las partículas de polvo, su grado de compactación y la eficiencia del sinterizado en fase sólido-líquido determinan el tamaño



y densidad final de los poros de las muestras obtenidas.

Al no haberse atacado químicamente la superficie, no pueden distinguirse las fases que componen la microestructura de los granos ni su distribución. En concordancia con lo expuesto en la sección 1.4.3, los resultados de DRX del sustrato (sección 3.3.2.1) demostraron la presencia tanto de fase  $\alpha$  (Mg) como  $\beta$  (compuesto  $Al_{12}Mg_{17}$ ). En cuanto a su disposición dentro de los granos del sustrato, teniendo en cuenta que esta no varía entre el método de fundición y el de pulvimetalurgia, pudieron obtenerse algunos datos en base a Lucci (2015), que realizó metalografías de piezas fundidas fabricadas a partir de las mismas virutas de Mg AZ91D que las utilizadas en el presente proyecto. Dichas metalografías comprobaron una composición de fase  $\alpha$  con precipitados aislados  $\beta$  en los bordes de grano. Además, según el diagrama de equilibrio de fases, la fase  $\beta$  puede presentarse hasta en un 21 %, lo cual no permitiría una distribución continua.



(a) Superficie desbastada vista a X40

(b) Micrografía X1000 de una muestra pulida

**Figura 3-1.** Imágenes del sustrato sin recubrir. En ambas pueden identificarse poros y microporos (puntas de flecha).

## 3.2. Evolución de los tratamientos

A continuación, se describen los cambios observados en las soluciones de tratamiento y las muestras durante los mismos. Como se explicó en la sección 2.1, las muestras se preparan mediante un desbastado, lavado ultrasónico en alcohol y finalmente un pretratamiento en

función del tratamiento posterior.

### 3.2.1. Recubrimientos de $HAp$ por inmersión

De acuerdo a lo explicado en la sección 2.3, en la Etapa 1 se utilizaron soluciones de pH 8.9 con dos concentraciones distintas de  $Ca-EDTA$ , con y sin postratamiento en  $NaOH$ ; y en la Etapa 2, soluciones de pH 8.9, 9.4 y 10.94, con y sin postratamiento sólo en el último caso. Al realizar el pretratamiento se observó que, al ingresar al medio ácido, las pastillas iniciaban una gran reacción, liberando hidrógeno rápidamente. Se retiraron escurriendo parte del ácido remanente contra las paredes del recipiente e inmediatamente fueron introducidas a las soluciones de tratamiento.

#### 3.2.1.1. Etapa previa

El  $pH_i$  medido a  $S0$  fue de 5.25; se presentó como una solución homogénea y transparente, sin precipitados, que se mantuvo con estas características después de la adición de  $NaOH$ . Luego del decapado ácido, al colocar las muestras en sus correspondientes contenedores, se observó una gran liberación de hidrógeno desde todas las caras, que se mantuvo aproximadamente por media hora, mientras la solución aumentaba su temperatura hasta  $90^{\circ}C$ . A medida que se daba dicho aumento, se observó una opacificación progresiva de la solución, en la cual adquiere un tono blanquecino; y, por otro lado, una disminución en la liberación de  $H_2$  de las pastillas en todos los casos, pero manteniendo la reactividad superficial. Luego de 20 minutos de alcanzar  $80^{\circ}C$ , se hicieron visibles algunos precipitados en la base de los recipientes y sobre la superficie de las pastillas, que comenzaron como finas partículas que se aglomeraron y crecieron progresivamente, coincidiendo con el proceso de nucleación en la solución descrito por Hiromoto and Yamamoto (2009). El líquido que se encontraba alrededor de estas adquirió una apariencia gelatinosa, que perduró durante el tratamiento. La opacidad de las soluciones se mantuvo y la cantidad de precipitados fue aumentando progresivamente, tanto en la base del recipiente como sobre las pastillas, siendo mayores ambos para las soluciones más concentradas. La temperatura se controló entre  $87$  y  $93^{\circ}C$  por 4 horas.

Durante el tratamiento no se observaron diferencias significativas entre la variación de volúmenes ni materiales de los recipientes.

### **3.2.1.2. Etapa 1**

El  $pH_i$  de  $S1$  y  $S2$  fue de 5.35 y 5.39, respectivamente. Durante el tratamiento se manifestaron los eventos descritos en la etapa precedente. La medición del pH final fue de 9.34 para la solución de Mg11a y de 9.83 para la de Mg12a. Tomozawa et al. (2010) menciona que registra incrementos despreciables de pH al finalizar los tratamientos, y lo explica por la formación de una capa de  $HAp$  sobre el magnesio, que detiene la corrosión que se dio inicialmente. Si bien la apreciación es relativa, podemos decir que los aumentos registrados en nuestro caso, considerando a estos últimos como significativos, implican que la corrosión del sustrato no se detuvo, lo que se condice con la liberación de  $H_2$  observada durante todo el tratamiento.

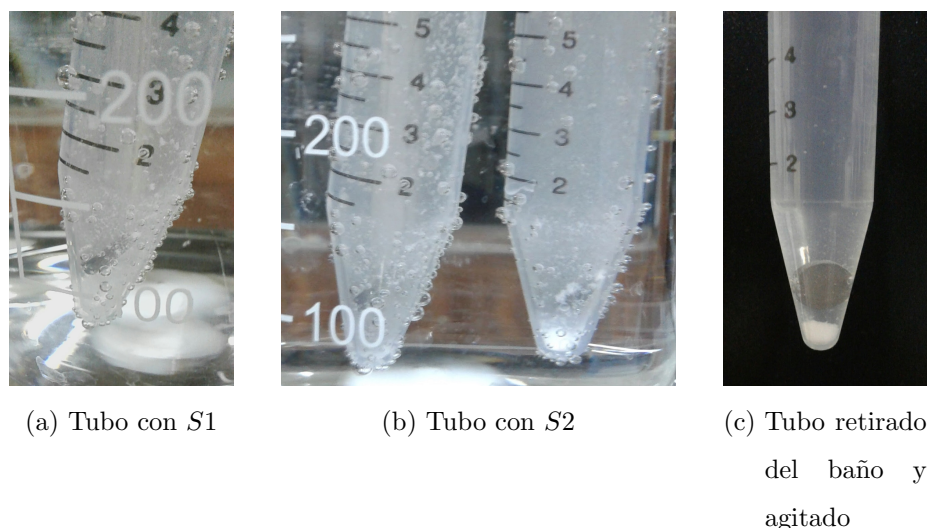
En las muestras Mg11b y Mg12b que se sometieron a postratamiento se observó que, transcurridos unos minutos, iniciaron una ligera liberación de  $H_2$  desde los poros, que luego disminuyó su magnitud sin desaparecer. Este hecho implica que el sustrato se estaba corroyendo en algunos puntos, lo cual podría haber derivado en un entorno con mayor concentración de iones  $Mg^{2+}$ . La temperatura se mantuvo entre 78 y 82°C. A simple vista no se advirtió un proceso de disolución del recubrimiento mientras transcurría el postratamiento, sin embargo, no se realizó un filtrado de la solución remanente en busca de partículas desprendidas o precipitadas.

### **3.2.1.3. Etapa Intermedia**

Antes de adentrarse en la Etapa 2, es necesario describir el proceso previo a la selección experimental del método utilizado en la misma, ya que no se pudieron replicar los resultados de la etapa anterior.

Como  $S1$  y  $S2$  no presentaban precipitados visibles, se ajustó el pH a 8.9 para ser utilizadas en el tratamiento de MgI1 y MgI2. A la salida del decajado ácido, en el cual ambas muestras reaccionaron de la misma manera que anteriormente, se llevaron a recipientes con

sus respectivas soluciones. Allí, la liberación de  $H_2$  tanto de MgI1 como de MgI2 cesó mucho más rápidamente, mientras se elevaba la temperatura luego de colocarlas en el baño hidrotérmico. Se alertaba del aspecto opaco y oscurecido que adquirían progresivamente. Al llegar a los  $80^\circ\text{C}$ , ambas soluciones se veían blanquecinas opacas, sin embargo, en contraposición a lo ocurrido en la Etapa 1, las reacciones se detuvieron al llegar a los  $90^\circ\text{C}$ , reflejándose en el aclaramiento de las soluciones, sin reactivarse posteriormente. Al cabo de una hora, se observaba una suspensión de partículas de mayor tamaño que las observadas en el tratamiento de la Etapa 1. Se notó además que estos aglomerados más voluminosos no estaban adheridos a la superficie de las pastillas, y fueron acumulándose en el fondo de los recipientes, como se muestra en la fig. 3-2.



**Figura 3-2.** Evolución de la etapa intermedia al llegar a los  $80^\circ\text{C}$ . Se observa que los precipitados gruesos no se adhieren a las pastillas.

Las pastillas se mantuvieron sin reacción importante por el resto de las 4 horas y no fueron rodeadas por una fase gelatinosa. Luego de ese tiempo se retiraron de las soluciones y se colocaron a secar de igual manera que en la Etapa 1. No se advirtieron variaciones significativas en cuanto al pH final de las soluciones, siendo de 9.50 ( $S1$ ) y 9.58 ( $S2$ ).

Ante las diferencias presentadas respecto a la Etapa 1, y comprobando una falla en el tratamiento según se explica más adelante en la sección 3.3.1.1, se analizaron todas las

posibles fuentes de variación teniendo en cuenta, por un lado, la pasivación de las pastillas en las soluciones (demostrado por el hecho de que MgI1 y MgI2 no sufrieron corrosión en igual magnitud que las pastillas Mg1), y por el otro, la diferencia en los cambios de la solución: (a) alteraciones de los instrumentos de medición susceptibles de error: balanza y peachímetro; (b) alteración en la solución de  $NaOH(n)$  con la que se ajustó el pH; (c) alteraciones de las soluciones de  $Ca - EDTA$  y  $KH_2PO_4$  durante el tiempo transcurrido desde su preparación; (d) mal estado de los reactivos; (e) alteraciones en la superficie de las pastillas inherentes a las mismas.

La aleatoriedad en la selección de las muestras (preparadas en iguales condiciones, como se explicó en la sección 2.1), que a simple vista tenían el mismo grado de porosidad entre sí, el lapso de 24 horas transcurrido entre una prueba y otra, el desbastado de las mismas antes de utilizarse (que eliminó cualquier película de óxido pasivadora formada) y que el comportamiento en los ácidos también fue de igual magnitud que en las pruebas anteriores, descartó que fueran la fuente de cambios.

En el proceso de descarte de las demás fuentes de variación mencionadas, se determinó mediante el procedimiento presentado en la sección 2.3 que tanto la balanza como el peachímetro funcionaban correctamente, descartando la opción (a).

La influencia del  $NaOH(n)$  (opción (b)) se descartó dado que durante el tratamiento de MgI3 y MgI4 se observó exactamente el mismo tipo de reacción anormal en ambos tubos (aunque de menor magnitud en el tubo de  $S1'_a$  que en el de  $S1$  con  $t_E$  de 48 h); en consecuencia, el tratamiento se detuvo luego de 90 minutos.

Como la reacción del tubo que contenía  $S1$  sin  $NaOH(n)$  falló en esta prueba, se continuó por descartar la opción (c) referida al  $t_E$  de las soluciones de tratamiento. Para ello, se trataron las pastillas MgI5 y MgI6 en  $S3$  y  $S3_a$ , respectivamente. El proceso se detuvo luego de una hora y media a  $90 \pm 3$  °C, debido a que ambos tubos presentaron el mismo patrón que se había observado previamente en esta etapa. El descarte de la opción (e) dio lugar a determinar que la pasivación excesiva de las superficies de magnesio debía darse ante el contacto con la solución. De acuerdo al mecanismo de formación de los recubrimientos propuesto por Hiromoto and Yamamoto (2009), al entrar en contacto la superficie del metal

y la solución acuosa, se forma una capa de  $Mg(OH)_2$  sobre el sustrato, a la cual se suma la  $HAp$  gracias a la elevación del pH local provocada por el proceso de corrosión. Ambos compuestos pasivan parcialmente la superficie, y la nucleación continúa en el seno de la solución con la consiguiente unión a la capa preformada, aumentando el depósito superficial. En base a esto, podía tratarse de compuestos que sólo podían formarse en el seno de la solución y no sobre las pastillas; y, por otro lado, no se unían a la capa de pasivación.

Respecto a la mayor reacción de la solución sin ajuste de pH, esta podría deberse a la mayor disponibilidad de calcio y fosfatos para la precipitación frente a la solución con  $NaOH$  añadido, que contenía relativamente menor proporción de  $Ca - EDTA$  y  $KH_2PO_4$ .

El comportamiento de  $S3$  aumentó la posibilidad (d) acerca del mal estado de los reactivos. Tanto el  $Ca - EDTA$  como el  $KH_2PO_4$  habían permanecido en los mismos recipientes y en el mismo desecador, y habían sido manipulados sin variaciones notorias. No se apreciaron cambios macroscópicos en las mencionadas sales. Teniendo en cuenta que ambos compuestos son higroscópicos según sus especificaciones, se pensó en la posibilidad de que se hubieran humedecido en exceso. El  $Ca - EDTA$  se tenía en forma de compuesto hidratado mientras que el  $KH_2PO_4$  en forma anhidro; por lo tanto, sólo este último se secó en estufa. El resultado de  $MgI7$  tratada con  $S4_a$  fue fallido.

De esta forma quedaba por descartar alguna otra anomalía de los reactivos. La medición del pH de soluciones de concentración determinada por especificaciones de fábrica arrojó, tanto para el caso del  $Ca - EDTA$  como  $KH_2PO_4$ , resultados dentro de los valores normales. En cuanto al  $Ca - EDTA$  puntualmente, se retomó al mecanismo de la reacción previamente expuesto (Hiromoto and Yamamoto, 2009), y se pensó en alguna alteración de los reactivos que hiciera que se necesite que la pastilla activada tome contacto con la solución recién cuando el  $Ca^{2+}$  estuviera dissociado del  $EDTA^{4-}$ , lo cual ocurre con el incremento de la temperatura según comprobaron Fujishiro et al. (1993). Esto se descartó cuando, al tratar  $MgI8$  según se especifica en la sección 2.3, se obtuvo el mismo resultado. Por otro lado, la posibilidad de que el reactivo  $Ca - EDTA$ , al ser de grado alimentario, haya contenido algún contaminante que desfavoreció a todas las reacciones subsiguientes a las de la Etapa 1, no pudo descartarse.

Otro factor común en todas las pruebas de esta Etapa Intermedia fue la fuente de la cual se obtenía el agua destilada, por ello se buscó descartar la posibilidad de alguna alteración en la misma mediante el uso de *S5* y *NaOH(n1)* para el tratamiento de *MgI9* de forma convencional. El resultado fue insatisfactorio nuevamente.

Luego de realizar las pruebas para encontrar la causa de la alteración en el proceso de inmersión, no pudo descartarse que la fuente del problema sean los reactivos. Al no estar el cambio de estos dentro de las posibilidades, se decidió adaptar los parámetros del procedimiento de forma experimental, hasta obtener un resultado que se consideró favorable.

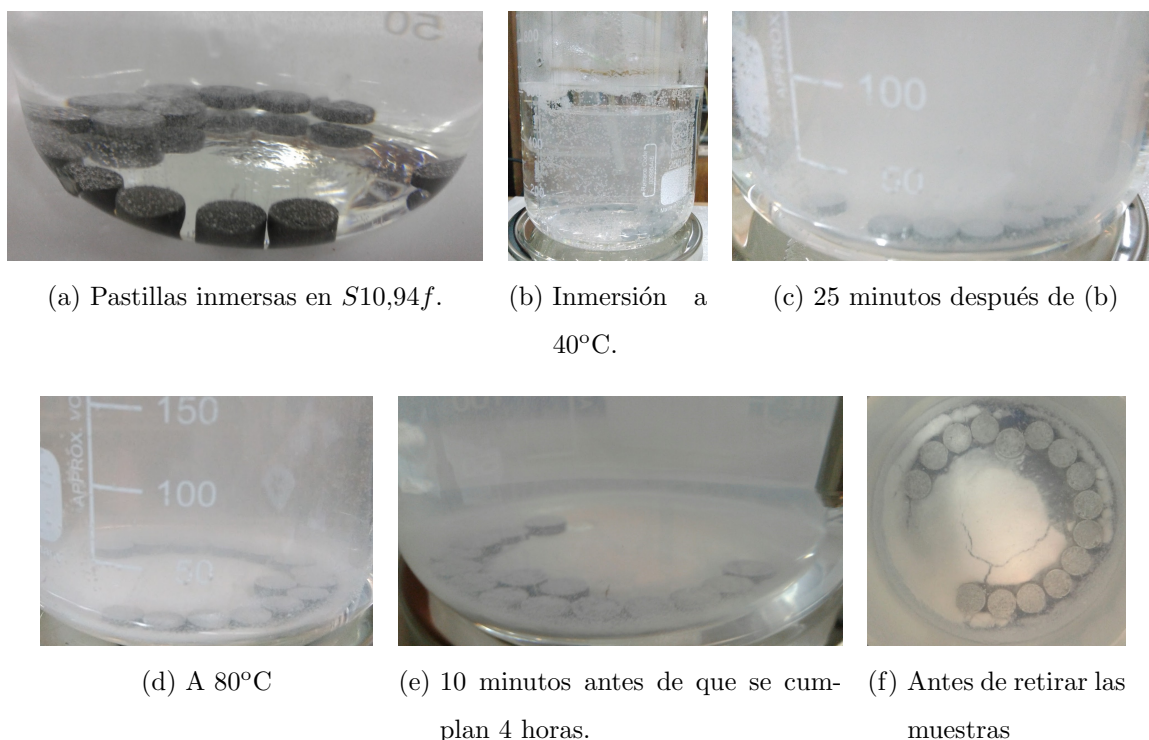
#### **3.2.1.4. Etapa 2**

Ante el hecho de que antes de llegar a los 90°C, podía verse una reacción en las soluciones, identificable por el cambio en su aspecto, según se detalló en la sección anterior, se decidió realizar el ascenso de temperatura de forma escalonada, así como ingresar las muestras a la solución una vez que esta última aumentó su temperatura.

Paralelamente, se probó la influencia del pH de la solución. En la sección 3.2.1.3 se comentó que se obtuvo un resultado fuera de lo esperado cuando se trató a *MgI4* en *S1* sin ajuste de pH en el baño hidrotermal. El  $pH_t$  en ese caso fue cercano a 5.4, que corresponde a uno de los valores utilizados por Hiromoto and Yamamoto (2009). Por lo tanto, se procedió a ajustarlo a valores mayores a los 5.4 y 8.9 de las etapas precedentes; y fueron de 9.40 y 10.94 como valores previos a los 11.3 y 11.9 reportados por el mencionado autor. El  $pH_t$  de 8.9 también se utilizó en esta etapa.

Al momento de colocar las muestras *Mg28* y *Mg29* en la solución, estas presentaron una baja liberación de hidrógeno, mientras que fue más notoria en el caso las *Mg210*. Al colocar los recipientes en el baño a 40°C, las tres soluciones se comenzaron a opacar progresivamente cuando la temperatura se acercaba a 80°C, de forma mínima en las *S8,90*, y mayor en las dos restantes. Se mantuvieron en ese estado y solamente en las *S9,40* y *S10,94* se comenzaron a formar precipitados, pocos minutos después de haber alcanzado la temperatura mencionada ( $T_t1$ ). Con el transcurrir del tratamiento, habiendo completado las 2 horas a entre 78 y 82°C y transcurriendo los 90°C (mantenido entre 88 y 94°C), la *S8,90* no

presentó precipitados gruesos en ninguna de las tres pastillas correspondientes, sino que se apreciaron pequeñas acumulaciones blancas, algunas de las cuales se encontraban sobre la cara superior de las pastillas, dándoles un aspecto gris claro uniforme. Esto se contrapuso a lo que había sido observado hasta el momento en la Etapa Intermedia para este valor de  $pH_t$ .



**Figura 3-3.** Evolución de las muestras  $\text{Mg}_{210f}$  y cambios observados en la solución durante en el tratamiento hidrotérmal

En el caso de  $S_{9,40}$ , se observó lo mismo que en  $S_{8,90}$  en cuanto a la formación de partículas, aunque además se tenían algunas de mayor tamaño e irregulares que recordaban a las de la Etapa Intermedia, localizadas en toda la solución y sobre la superficie de las pastillas, por encima de la capa uniforme recién mencionada. Esto último también fue observado en  $S_{10,94}$ , aunque mucho más intensamente. El aclaramiento de las soluciones se dio durante el tratamiento  $T_{t1}$ , aproximadamente media hora después de su inicio. Fue casi completo en  $S_{8,90}$ , intermedio en la  $S_{9,40}$  y relativamente muy bajo en  $S_{10,94}$ . El fondo de los tres recipientes se cubrió de precipitados, en una proporción que aumentaba a medida que lo



hacia el  $pH_t$ .

Luego, en base a los resultados de los ensayos preliminares de liberación de hidrógeno que se muestran en la sección 3.4, se realizó el tratamiento final con  $S10,94f$ . En la fig. **3-3** se observa la evolución de las pastillas y de la solución de inmersión.

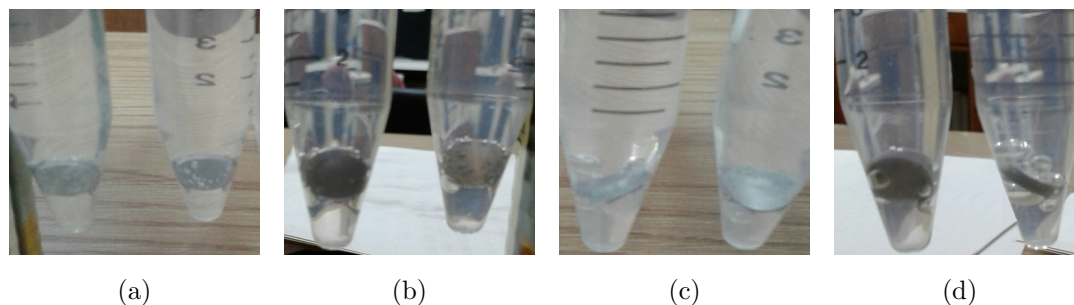
El  $pH_i$  de esta solución de tratamiento fue de 5.49. Mientras transcurría este, ocurrieron los mismos fenómenos que los que se habían observado en las pastillas Mg210a, b y c y en las soluciones en las que se trataban las mismas.

Durante el postratamiento de Mg210f(PT), se tuvieron las mismas apreciaciones que en la Etapa 1.

### **3.2.2. Recubrimientos de $MgF_2$ y $KMgF_3$ por inmersión**

Durante el pretratamiento se pudo observar una leve liberación de  $H_2$  desde las muestras, que tendió a disminuir con el paso del tiempo, esto fue congruente con la esperada conversión superficial que da lugar a una capa de  $Mg(OH)_2$ , necesaria para la formación posterior de los compuestos fluorados, como se expresa en Pereda et al. (2011). Sin embargo, en el mencionado estudio no se realiza un pretratamiento para la formación de este compuesto, por ello se optó por asegurar su presencia siguiendo lo realizado por Thomann et al. (2010). Al ser llevadas a la solución de tratamiento de  $KF$ , en ninguna de las concentraciones se hicieron evidentes las reacciones superficiales, tanto para el grupo de prueba como para el de tratamiento final. No se observó generación de gas proveniente de las pastillas como en el pretratamiento, sino solo el crecimiento de burbujas estacionadas sobre las paredes del recipiente y de las muestras (fig. **3-4**).

En base al resultado de la liberación de  $H_2$  del grupo de prueba (sección 3.4.2), se decidió tratar al grupo final con la solución 0.1 M  $KF$  y duplicar el tiempo, ya que Pereda et al. (2010) comprobó que con el paso del tiempo el espesor de la capa de conversión tendía a aumentar y, por otro lado, en base a Mao et al. (2015a), se esperó que 48 horas no tuviera efectos contraproducentes.



**Figura 3-4.** Primer grupo de tratamiento de inmersión en  $KF$ , antes de ser retirado. Vista de frente: Solución 0.01 M (a) y 0.1 M (c); desde atrás en (b) y (d), respectivamente.

El pH de la solución 0.1 M antes del tratamiento final fue de 7.28, y se elevó hasta 9.7 luego del mismo, concordando con la generación de iones  $OH^-$  esperada cuando el  $Mg(OH)_2$  se coloca en una solución que contiene  $F^-$  y  $K^+$  (Pereda et al., 2011).

### 3.2.3. Recubrimientos de $HAp$ por electrodeposición

Al ingresar las muestras a la solución de pretratamiento, se observó liberación de  $H_2$  desde la superficie expuesta, que se fue atenuando con el tiempo sin llegar a cesar ya que existían poros en donde la liberación fue constante durante todo el pretratamiento. Para comenzar a realizar la experiencia, en un primer momento se mezclaron las soluciones 0.42 M de nitrato de calcio tetrahidratado ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) y 0.25 M de fosfato monobásico de amonio ( $NH_4H_2PO_4$ ) en un recipiente de vidrio transparente y se observaron los cambios en la solución a través del mismo por un par de horas. Para evitar la precipitación al mezclar las soluciones de partida, esto se realizó justo antes de comenzar la electrodeposición sin estacionamiento, en busca de promover depósitos superficiales de menor tamaño y en mayor cantidad. Cuando los electrodos ingresaron a la solución, se distinguió una leve liberación de  $H_2$ , posiblemente debido a una película de  $Mg(OH)_2$  producto del pretratamiento, que pudo pasivar a la superficie en el medio ácido. El potencial a circuito abierto ( $E_{ocp}$ ) fue -1.680 V.

Al conectar la fuente de corriente a los electrodos, se apreció un incremento en la liberación de  $H_2$ , que se mantuvo durante todo el proceso. Luego de 20 minutos, aparecieron

finos precipitados blancos en la solución, que fueron arrastrados hacia la superficie de las muestras. Al culminar el tratamiento, las muestras se enjuagaron y se apreció el desprendimiento de partículas no adheridas.

Desde los primeros instantes de postratamiento, se observó la liberación de  $H_2$  en la zona de contacto entre la muestra y el encapsulado, debido probablemente a corrosión por picadura. En esta etapa, algunas zonas de la cápsula se desgranaron parcialmente, mientras que los depósitos superficiales de las muestras se mantuvieron intactos.

### **3.3. Caracterización**

#### **3.3.1. Descripción macroscópica**

##### **3.3.1.1. Recubrimientos de *HAp* por inmersión**

Se comienza esta descripción mencionando que, en general, todas las muestras se observaron con una cantidad mucho mayor de depósitos cubriendo su cara superior que la base y bordes, las cuales sólo tuvieron depositada una pequeña cantidad opaca a simple vista. A partir de esto, a continuación, se presentan los resultados del examen macroscópico de las muestras luego de las inmersiones, realizado una vez que hayan pasado 24 horas de secado a temperatura ambiente.

- Etapa 1: En todas las muestras se vieron superficies blancas no uniformes, con mayor densidad de depósitos en algunos sectores que en otros. Las pastillas Mg11 se veían más recubiertas que las Mg12. En la observación con lupa estereoscópica X40, se pudo apreciar una morfología arborescente, que dejaba ver el sustrato de manera irregular por debajo de su estructura, con pocos espacios sin cubrir. Estos últimos coincidían con los poros que presentaba el sustrato, propios del método de fabricación, ya que la mayor liberación de  $H_2$  en esos sitios impedía la adhesión de los precipitados. La opacidad de los bordes y base se correspondió con una menor densidad de partículas depositadas en dichas zonas. Ante la lupa, se pudo determinar que la diferencia entre los grupos Mg11 y Mg12 radicaba en la mayor densidad de depósitos adheridos.

En base a lo descrito en la sección 3.2.1, esto se corresponde con el mayor grado de precipitación observado durante la inmersión, ya que una vez cubiertas por una primera capa de depósito, cuanto mayor era la cantidad de partículas formadas en la solución, mayor era la unión de estas a la capa de base. En cuanto a Mg11b y Mg12b que fueron postratadas, se pudo advertir, luego del secado, una disminución del depósito que se había observado y que fue previamente descrito. Ante la lupa X40, aparentaba haber ocurrido una disolución del recubrimiento en el  $NaOH$ , especialmente de las partículas más superficiales, por lo cual podía apreciarse mayor superficie metálica desnuda.

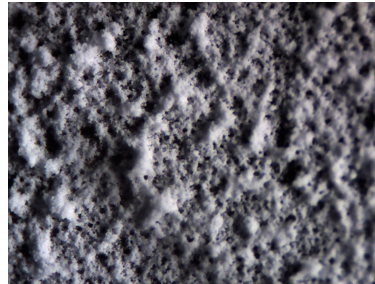
- Etapa intermedia: Al secarse las pastillas sobre las que se realizaron los tratamientos a pH 8.9 en esta etapa, se comprobaba lo que había sido advertido durante las inmersiones, según se mencionó en el apartado 3.2.1.3. Podía considerarse que no se había obtenido el depósito superficial, observándose a X40 la mayor parte descubierta, con acumulaciones aisladas en una superficie descubierta gris oscura y opaca.

- Etapa 2: Las pastillas tratadas en S8,90, poseían una superficie opaca, con una cara superior de tonalidad gris clara, sin acumulaciones gruesas adheridas, lo cual le daba un aspecto uniforme a simple vista. Con aumento X40, podían verse zonas metálicas. Aquellas que habían estado en S9,40, contaban con una capa de base como la recién descrita sobre toda la pastilla, y además algunas partículas gruesas en algunos puntos, por lo cual se observaba mayor recubrimiento que en las anteriores. La arborescencia de las acumulaciones, apreciable a X40, era relativamente baja.

El tratamiento en S10,94 dio como resultado una cobertura de mayor intensidad que en los casos anteriores (fig. 3-5), en forma de una película blanca mucho más densa y más arborescente, aunque no uniforme, ya que entre los depósitos se tenían puntos vacíos visibles a X40.

El postratamiento enjuagó las pastillas, tal como ocurrió en la Etapa 1. En todas las muestras con postratamiento en  $NaOH$  se observó que a pesar de que permanecían cubiertas, la cantidad de depósito había disminuido, sobre todo en cuanto a la extensión de las arborescencias. Con la lupa estereoscópica se distinguió una cubierta con la

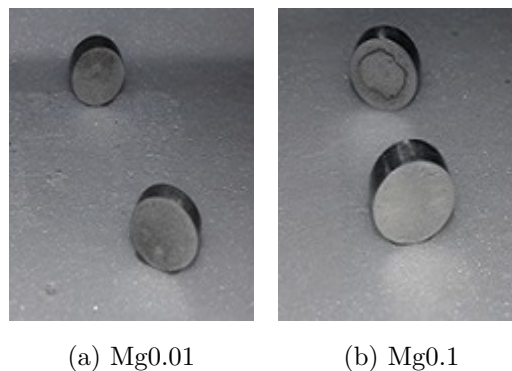
morfología característica de cada tratamiento que había sido advertida previamente, pero en menor cantidad. Esto demostró que, a nivel macroscópico, el contacto de los recubrimientos con una solución acuosa provocó su disolución parcial, efecto que coincide con el advertido por Song et al. (2010) para el caso del compuesto DCPD.



**Figura 3-5.** Vista en lupa X40 de Mg210f

### 3.3.1.2. Recubrimientos de $MgF_2$ y $KMgF_3$

En las muestras Mg0.01 no se pudo distinguir a simple vista la existencia de alguna conversión superficial. Se mostraron con una superficie lisa y brillante, sin variaciones respecto a su aspecto previo. Bajo lupa X40, la superficie se vio metálica, con marcas de desbastado, brillante a la luz. En la fig. 3-6 pueden verse las muestras tratadas por 24 horas.



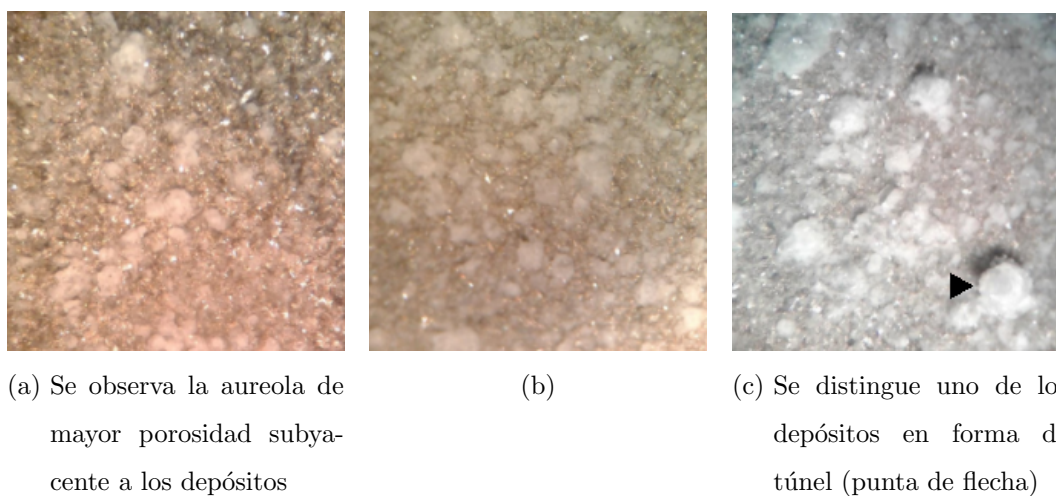
**Figura 3-6.** Muestras tratadas en soluciones KF a distintas concentraciones

Las Mg0.1 y Mg0.1f poseían una superficie también lisa, pero ligeramente opaca. Si en la muestra había marcas y poros antes del tratamiento, estos persistieron después del mismo. Variando la dirección de incidencia de luz sobre los sustratos se observó que la

superficie era tornasolada. Cuando se examinaron con la lupa estereoscópica X40, se apreció una cara superior metálica opaca que reflejaba medianamente la luz; mientras que la base permaneció metálica brillante, con notorias marcas del desbastado.

### 3.3.1.3. Recubrimiento de *HAp* por electrodeposición

Sobre las muestras tratadas sin postratamiento se apreció la formación de un recubrimiento blanco y brillante a la luz. Bajo la lupa X40, el recubrimiento exhibió pequeños cristales, casi en su totalidad distribuidos aleatoriamente, a excepción de algunos que se unían en un punto central. Formaban una capa gruesa y no homogénea, con elevaciones muy sobresalientes en forma de túneles, que partían desde puntos de superficie descubierta, probablemente poros desde los que se liberaba  $H_2$  en la solución de tratamiento y alrededor de los cuales se depositaron partículas continuamente. Otros puntos metálicos descubiertos podían verse a simple vista. Como se puede observar en la fig. 3-7.



**Figura 3-7.** Vista X20 de MgE2, MgE3, MgE4 ((a), (b), (c), respectivamente).

Por otro lado, culminado el postratamiento, enjuague y secado, la superficie de las muestras mostró ser más blanca y de mayor uniformidad, en relación al estado previo. Permanecieron las formas tipo túnel, aunque el fondo de estos que antes era metálico se cubrió, y también puntos descubiertos. Al compararlas con las imágenes de las muestras de Assadian et al. (2016), se advirtió que existía una gran diferencia entre ellas, sobre todo

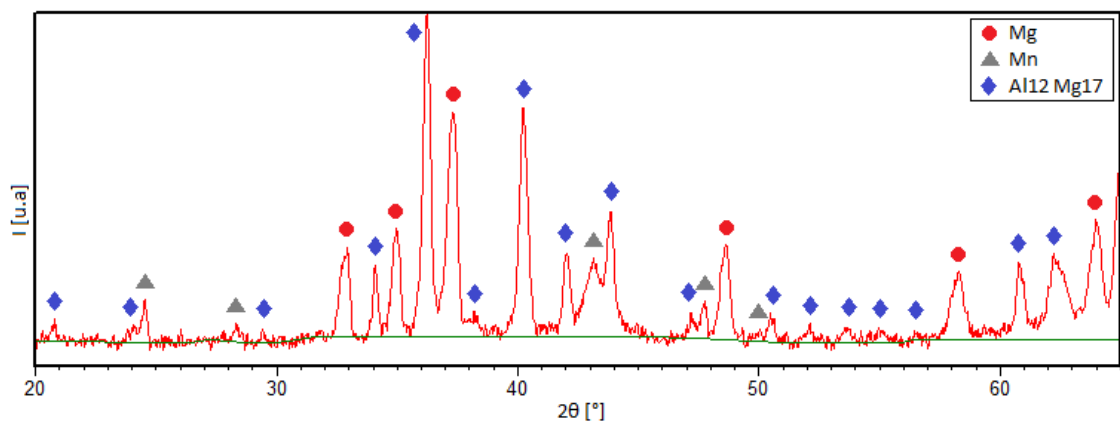
por las estructuras columnares y los cristales visibles en el recubrimiento desarrollado. Estas diferencias pueden deberse a los sustratos y al pH de las soluciones en las que se realizó la electrodeposición, en relación a lo utilizado por el mencionado autor.

### 3.3.2. Difracciones de rayos X

Como se mencionó en la sección 2.6, los espectros obtenidos por DRX se analizaron con el software PANalytical X'pert Highscore Plus y se realizó el análisis cualitativo que se expone a continuación.

#### 3.3.2.1. DRX del sustrato

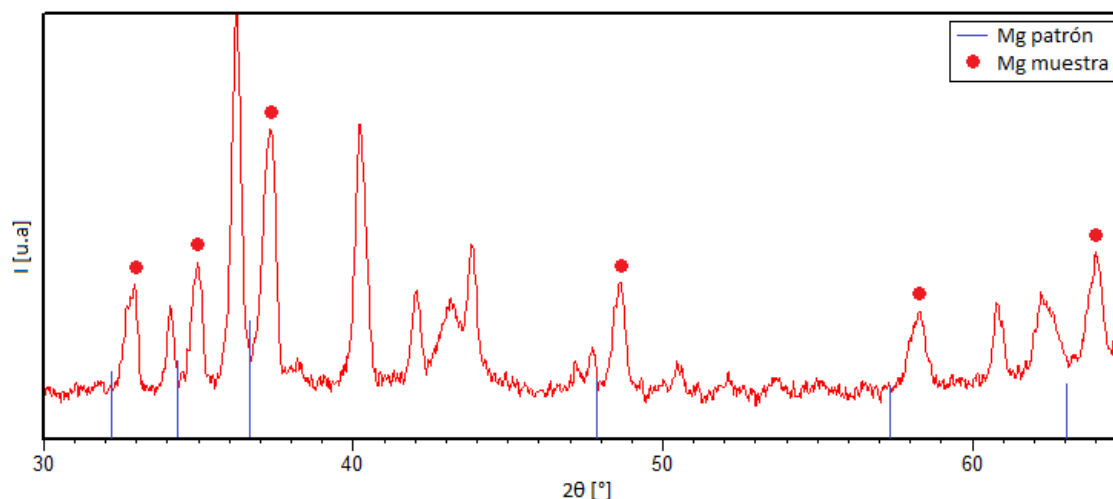
La fig. 3-8 muestra el difractograma de la muestra de AZ91D pulida sin tratar (MgB). Comparando los espectros de la muestra con espectros patrón se pudieron reconocer tres fases cristalinas: magnesio,  $Al_{12}Mg_{17}$ , y manganeso, de elementos que se encuentran en la tabla de aleantes de AZ91D (fig. 1-1), y también corresponden a las descritas para la microestructura de esta aleación. Dada la naturaleza del magnesio, es esperable que se encuentre óxido de magnesio en la superficie, aunque no se pudo identificar en el diagrama.



**Figura 3-8.** Difractograma obtenido de la aleación base (muestra MgB).

La primera observación que puede hacerse sobre el difractograma de MgB, es que los picos se ven ensanchados, si se lo comparara con el diagrama de una muestra cristalina típica. Ungár (2004) analiza esta variación en estudios de difracción de RX, y menciona

que el ensanchamiento de picos puede deberse a microtensiones introducidas por abundantes imperfecciones de la red cristalina, que dependen de las características de la microestructura del material, o bien, a tamaños de cristales menores a  $1 \mu m$ . En este caso, partimos de que, al tratarse de una muestra sinterizada, aparecen tensiones que no existen cuando la muestra es en polvo. Adicionalmente, se encontró que los picos que corresponden al magnesio presentaban un desplazamiento menor a un grado hacia la derecha con respecto a la muestra patrón para dicho elemento, como se puede ver en la fig. 3-9.



**Figura 3-9.** Aplicación del difractograma de la fig. 3-8, donde se observa el corrimiento de la fase de *Mg* respecto a patrón disponible en el software.

Los ángulos se especifican en la tabla 3-1. En general, las alteraciones en los espectros de difracción, en relación a un patrón en polvo ideal, pueden deberse a características y diversos defectos tanto del material como del instrumento de medición, es decir, el difractómetro utilizado.

Según Ungár (2004) los defectos cristalinos en los materiales se clasifican en: desplazamiento de picos, ensanchamiento de picos, ensanchamiento de picos anisotrópicos y diferentes formas de pico. Las posibles causas de pueden observar en la tabla 3-2.



**Tabla 3-1.** Posición de los picos en el patrón y en la muestra

Patrón [°]	MgB [°]	Diferencia [°]
63.058	64.010	0.952
57.376	58.296	0.920
47.829	48.650	0.821
36.619	37.451	0.832
34.397	35.043	0.646
32.192	32.958	0.766

**Tabla 3-2.** Correlaciones típicas entre las aberraciones de picos de difracción y los diferentes elementos de la microestructura. (Ungár, 2004)

Fuente de deformación	Tipo de aberración				
	Movimiento de pico	Ensanchamiento de pico	Asimetría de pico	Ensanchamiento de pico anisotrópico	Forma de pico
Dislocaciones		+	+	+	+
Fallas de apilamiento	+	+	+	+	+
Maclado	+	+	+	+	+
Microtensiones		+			
Tensiones internas de orden mayor	+		+		
Límites de grano	+	+			
Sub-límites	+	+			
Tensiones internas	+				
Deformación coherente	+	+	+		
Heterogeneidades químicas	+	+	+		
Vacancias					+
Precipitados e inclusiones			+		+
Cristalitos de pequeño tamaño		+		+	+

El desplazamiento puede deberse principalmente a los diferentes tipos de tensiones internas y planos de falla, especialmente las fallas de apilamiento o los límites gemelos (maclado). A esta teoría sobre fallas cristalinas se agrega el aporte realizado por Mahmudi et al. (2011), quienes establecen una relación entre los defectos que aparecen luego de un recocido

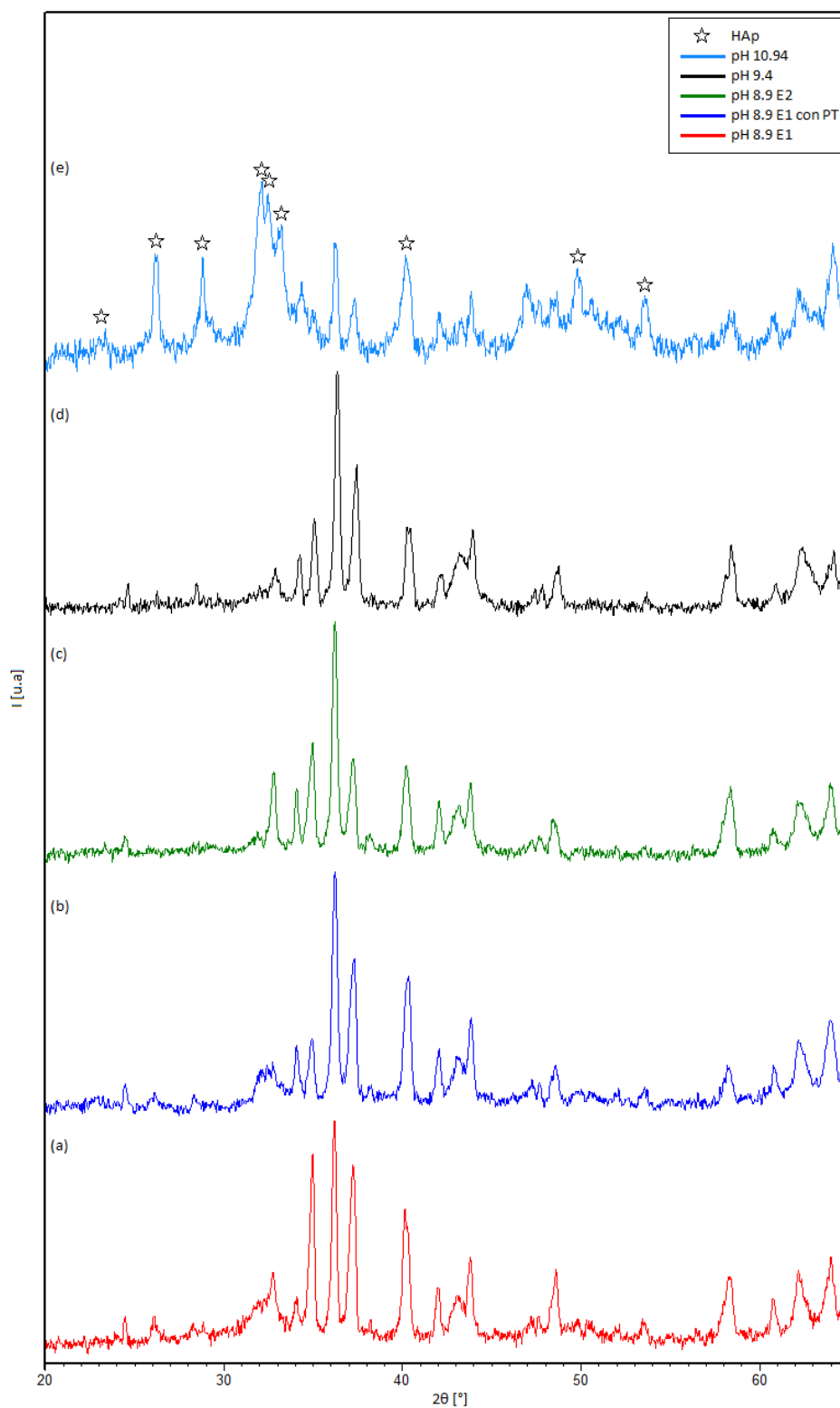
de piezas de AZ91 y el desplazamiento de los picos de magnesio, también hacia la derecha, debido a una disolución de la fase  $Al_{12}Mg_{17}$  en la matriz  $Mg$ , la cual crea una solución supersaturada de átomos de  $Al$  en la matriz, modificando el parámetro de red y desplazando los picos de magnesio. Esta es una demostración práctica de que el tratamiento térmico de la aleación produce variaciones en los difractogramas.

Los autores muestran que los picos presentados por piezas pulidas de la aleación fundida, sin tratamiento térmico posterior, coinciden con los de la muestra en polvo patrón. En el caso del diagrama **3-9** no se observó esta coincidencia, lo cual permitió pensar que el proceso completo del material de partida utilizado en el presente proyecto para obtener discos sinterizados (sustratos), modificó su estructura y esto se reflejó en el difractograma.

### **3.3.2.2. DRX de recubrimiento de $HAp$ por inmersión**

En todos los difractogramas estudiados (fig. **3-10**) se pudieron apreciar los desfases en los picos pertenecientes al magnesio, como fue explicado en la sección 3.3.2.1; y además se observaron corrimientos de alrededor de  $0.2^\circ$  hacia la derecha para todos los picos del sustrato base obtenidos en el citado diagrama.

Para poder diferenciar el compuesto  $HAp$  de otras posibles apatitas, se estudiaron los picos que se sumaron al espectro de  $MgB$ , contrastando con los patrones brindados por el software, específicamente PDF No. 01-082-1943 para  $HAp$ . Si bien los patrones de las apatitas, en general, tienen un amplio espectro y pueden sumarse a los patrones característicos de la aleación, dejan entrever algunos picos de gran importancia para poder definir el compuesto que se encuentra sobre el sustrato. Se tuvo en cuenta que algunos de los picos característicos que se identificaron en los difractogramas de las muestras recubiertas presentan un desfase con respecto al patrón, menor a  $0.5^\circ$  en todos los casos. Al igual que todas las alteraciones que alejen un difractograma obtenido del esperado, este desfase puede tener causas experimentales (equipo de medición) como propias a la muestra. En este último caso, como explica Ungár (2004), pueden ser múltiples y dependen de varios factores, como la inhomogeneidad de la estructura química, o la presencia de textura cristalográfica, que puede provocar que los planos cristalinos predominantes sean diferentes a los de la muestra patrón.



**Figura 3-10.** Difractogramas de muestras recubiertas con *HAp*: Mg11a (a), Mg28a (b), Mg29a (c), Mg210a (d) y Mg11b(PT) (e).

Una de las primeras apreciaciones que puede hacerse es que, excepto para el caso de Mg210a, los picos pertenecientes a MgB tienen una mayor intensidad que los del recubrimiento. Esto depende de la eficiencia de cada fase para difractar los RX recibidos, y no necesariamente es un indicador de la proporción relativa en la que se encuentran (Speakman, 2013). Además, si la capa de *HAp* obtenida no tiene el espesor suficiente como para evitar que la penetración del dispositivo alcance la aleación, entonces la difracción de esta última no puede ser opacada por la del recubrimiento.

La segunda apreciación general, con la misma excepción, es que la forma global de los picos pertenecientes a los compuestos buscados dista de la que se obtendría con una muestra completamente cristalina, como es el caso de las muestras patrón. En ningún caso se pudo detectar la presencia de  $Mg(OH)_2$ . Este es reconocido en difractogramas de Tomozawa et al. (2010), los autores lograron controlar la formación de este compuesto en una de las capas que obtienen sobre su sustrato de *Mg* puro, mediante la reducción del tiempo de tratamiento de 8 a 2 horas. En estudios posteriores (Tomozawa and Hiromoto, 2011), utilizando el tiempo ya reducido, tampoco pueden reconocer el compuesto en cuestión mediante DRX, aunque sugieren su presencia, relacionando sus resultados de EDS con los obtenidos por DRX y TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión) en un estudio previo de los mismos autores (Tomozawa et al., 2010), donde si lo confirmaron.

En la figura **3-10a**, **3-10d**, **3-10e** se pueden apreciar los difractogramas de las muestras Mg11a, Mg29a y a Mg210a, respectivamente. Los ángulos de los picos característicos encontrados en los diagramas y los de los patrones se encuentran en la tabla **3-3**. Se puede observar que los ángulos de los picos en estos tres diagramas son similares. Se indican gráficamente en el esquema (e).

Analizando el primer pico característico común en estos tres diagramas, cercano a  $26^\circ$ , se puede apreciar que en los diagramas de la fig. **3-10a** y **3-10d**, se encuentra presente con una proporción ancho-alto del pico que a simple vista se puede notar baja. Esto puede sugerir que la estructura no es totalmente cristalina, o bien, que el tamaño de los cristales es pequeño, lo cual provoca menor definición de picos. Los picos de mayor intensidad del patrón correspondiente a *HAp* se encuentran en el tramo de  $31^\circ$  a  $33^\circ$ . Los mismos están presentes

en los diagramas expuestos, no como picos definidos claramente de manera individual, sino como el resultado de la suma gaussiana de estos, ensanchada y con intensidad relativamente baja. Sólo la formación de dicha suma explica la morfología de los diagramas expuestos en esa franja. Alrededor de los  $40^\circ$  aparece un “pico doble”, resultante de la proximidad de las difracciones de un plano de aleación de *Al* y *Mg* con otro de *HAp*. El pico ubicado entre  $49^\circ$  y  $50^\circ$  también es perteneciente al patrón en estudio, con una proporción alto-ancho baja.

**Tabla 3-3.** Posición de los picos de *HAp* del patrón de referencia y del recubrimiento de *HAp* sobre las muestras (inmersión)

Patrón [°]	Mg11a [°]	Mg29a [°]	Mg210a [°]
22.797	-	-	23.171
25.879	26.120	26.200	26.277
28.809	28.838	28.434	28.803
31.662	31.920	31.991	32.108
32.148	32.323	32.371	32.511
32.768	32.875	32.891	33.213
40.292	40.301	40.395	40.436
49.414	49.799	49.930	49.773
53.216	53.427	53.631	53.570

Al analizar el diagrama **3-10e**, se advierte una diferencia significativa con los anteriores, ya que no se pueden diferenciar a simple vista los picos de la aleación, por lo cual se podría deducir que la muestra poseía una capa lo suficientemente densa como para atenuar la penetración del haz incidente. Podría también contribuir, a esta característica, una mejor capacidad de difracción de la muestra, lo cual es apoyado además por el aumento en la proporción alto-ancho de los picos característicos, en relación a los casos anteriores, sugiriendo una mayor cristalinidad. Es posible identificar un pico que no había estado presente en los difractogramas anteriores, alrededor de los  $23^\circ$ , también presente en la muestra de *HAp* patrón y que corresponde al plano 111. Más adelante en el diagrama, el pico en

26° tiene una intensidad mucho mayor, lo cual puede deberse a una textura cristalina que favorezca la reflexión en este ángulo, es decir, que los cristales hayan crecido en la dirección 002, y/o que el eje de esos planos estaba orientado perpendicularmente a la superficie de la muestra (Tomozawa and Hiromoto, 2011). Entre los ángulos 31° - 33° se pueden diferenciar claramente la porción superior de los tres picos más intensos de los patrones de *HAp*, aunque siguen coexistiendo en la parte inferior de los mismos. El último de ellos, alrededor de los 33°, está precedido por un pico de *Mg*, pero en el caso de este difractograma, todos los de este elemento se ven disminuidos en gran medida respecto a las demás muestras, y por lo tanto se atribuye el incremento de la intensidad en esa zona a la *HAp*. Unas décimas de grado antes de 50°, se distingue un pico más claramente definido, en contraste con los otros diagramas. Estos hechos sugieren que el incremento del pH podría dotar a la estructura de mayor cristalinidad, en relación a lo obtenido a menores pH, y, además, que promueve la deposición.

En base al análisis realizado de los datos presentados, se sugiere que el compuesto obtenido mediante el tratamiento hidrotérmal de los sustratos es *HAp*. Dada la forma global de los picos pertenecientes a este compuesto, excepto en el caso Mg210a, y considerando además los resultados del trabajo de Bigi et al. (1993), se advierte que como consecuencia del desprendimiento de iones  $Mg^{2+}$  desde el sustrato durante los tratamientos, podía tratarse de una *HAp* sustituida por magnesio en un 10% o menor, teniendo en cuenta que el tiempo de paso de la DRX realizada por el autor es doce veces superior al nuestro. Esta estructura de baja cristalinidad pudo mejorarse aumentando el pH de la solución de inmersión, como se ha visto.

Se realizó un estudio a una muestra Mg11b(PT), expuesto en la fig. **3-10b**. En esta última, se puede ver que los picos pertenecientes a la aleación se presentaron con mayor intensidad, lo cual podría deberse al aumento de superficie descubierta luego del postratamiento. En relación a la *HAp*, se pudo observar la aparición del pico cercano a 23°, visto también en la muestra Mg210a. Podría ser que la alcalinidad de las soluciones (pH 14 para la de *NaOH* y 10.94 para la de tratamiento) favorezca la orientación 111. La intensidad de los demás picos pertenecientes al mencionado compuesto no presentó variaciones significa-

tivas, sin embargo, sí pudo verse una definición mucho mayor de los picos entre  $31^\circ$  y  $33^\circ$ . No se observa un ensanchamiento de los picos ni una disminución de su relación alto-ancho, por lo cual aparentemente el entorno con mayor cantidad de iones  $Mg^{2+}$  (esperable dada la corrosión observada durante la evolución del postratamiento) no derivó en un grado de sustitución de  $Mg$  en la  $HAp$  detectable en este estudio (Bigi et al., 1993).

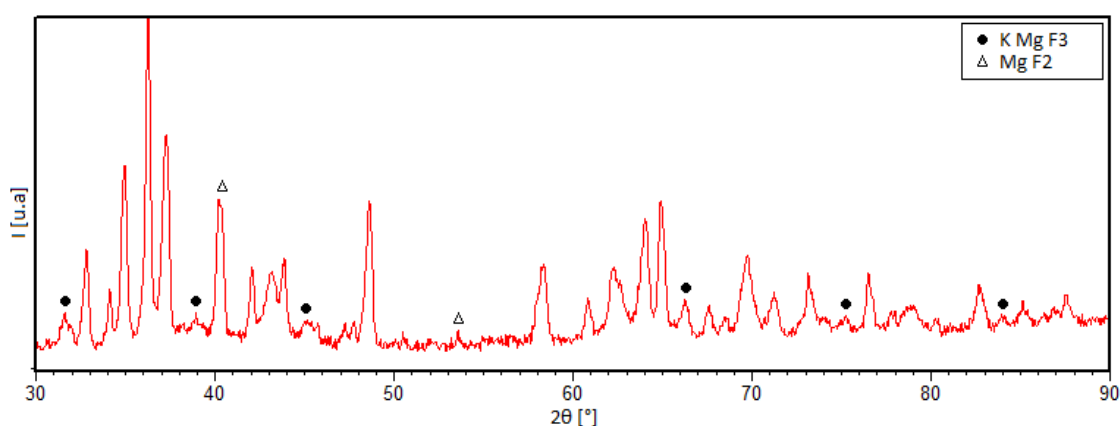
Como se mencionó, en el trabajo Mao et al. (2015b) se afirma que en  $NaOH$  a hervor, la disolución de la  $HAp$  se da en una reacción en la que resulta  $Ca(OH)_2$  precipitado. Al ser carbono el sustrato utilizado por el autor, facilita el análisis de difractogramas y le permitieron confirmar la presencia de  $Ca(OH)_2$ , mientras que, en nuestro caso, todos sus picos coinciden con algunos de los pertenecientes a la aleación, que se ven en general de mayor intensidad, por lo cual su formación no pudo comprobarse mediante este estudio. En base a estos resultados, se realizó el postratamiento a las muestras Mg210a, esperando mejorar el comportamiento en las pruebas preliminares en  $NaCl$ , en relación a las muestras sin postratamiento para el mismo pH. Sin embargo, sometidas a la prueba mencionada, el desempeño se vio afectado negativamente, por lo cual se decidió no incluir el postratamiento en  $NaOH$  como parte del proceso de recubrimiento.

En la fig. **3-10c** se presenta el difractograma de la muestra Mg28a. Se puede apreciar que no existe una diferencia significativa con el diagrama de la fig. **3-8**. Varios picos pertenecientes a la aleación están notoriamente atenuados, a excepción de los cercanos a  $24.5^\circ$ ,  $32.8^\circ$ ,  $34.0^\circ$ ,  $34.9^\circ$  y  $58.4^\circ$  que aumentaron su intensidad. La atenuación sugiere que el sustrato está recubierto por algún compuesto. Un pico en  $31.8^\circ$  se puede diferenciar del resto ya que no se encuentra en el espectro perteneciente a la aleación base (MgB). Al ser este el único con el que se podría realizar un emparejamiento con los diagramas de referencia, brindados por el software, resulta difícil descubrir cuál es el compuesto en cuestión. Esto indica que, en nuestro caso, una evolución de tratamiento en la que no se observa una capa densa y de partículas de tamaño reducido sobre superficie, sino partículas gruesas no adheridas, como las observadas Mg28a, se vincula con la ausencia del compuesto deseado. Dada la gran similitud con el espectro de la aleación sin tratar, junto con el bajo desempeño de la muestra en la evaluación preliminar en  $NaCl$ , expuesto en la sección 3.4.1, no se profundizó

el estudio del recubrimiento de Mg28a. Sin embargo, se estima que podría contener óxidos de magnesio, manganeso, calcio o hidróxido de calcio.

### 3.3.2.3. DRX de recubrimiento de base flúor

En la fig. 3-11 se puede apreciar el difractograma de la muestra Mg0.1a. A diferencia de los anteriores barridos, este fue realizado en el rango de 30° a 90°, y en la tabla 3-4 se enlistan los picos característicos obtenidos en contraste con los mencionados patrones.



**Figura 3-11.** Difractograma de muestra Mg0.1a recubierta con  $KMgF_3$  y  $MgF_2$

Realizando un contraste entre los diagramas de las figuras 3-11 y 3-8, difractograma de la muestra en cuestión y de MgB, respectivamente, se puede apreciar que en el diagrama de Mg0.1a los picos de aleación base están definidos más claramente que los que se han mostrado hasta el momento. Esto se da ya que la muestra tuvo un tiempo de paso mayor en el equipo para poder conseguir el espectro deseado. Los picos de  $KMgF_3$  que se presentaron en la tabla 3-4 pueden diferenciarse fácilmente del sustrato base a pesar de ser relativamente bajos.

Al igual que para el caso de la *HAp*, la razón por la que el patrón del recubrimiento resulta tenue puede deberse a un espesor delgado del mismo en relación a la penetración del equipo de RX. Realizando una comparación entre el diagrama obtenido en este proyecto y el obtenido por Pereda et al. (2010), se puede observar la gran similitud en cuanto a la ubicación de los picos característicos; no obstante, en el citado trabajo presentan una intensidad mayor,



lo cual puede vincularse directamente con el tiempo de inmersión siete veces mayor que utilizan, ya que han demostrado que el contenido de flúor en el recubrimiento es directamente proporcional al tiempo de inmersión. En base a estos resultados, se dice que la capa obtenida después del tratamiento está compuesta por la fase cristalina  $KMgF_3$ . Respecto al restante compuesto buscado,  $MgF_2$ , los tres picos principales del patrón correspondiente se ubican, en orden de intensidad decreciente, en  $27.3^\circ$ ,  $40.5^\circ$  y  $53.6^\circ$ . El primero no pudo evaluarse por ser menor al ángulo donde se inició el barrido. El segundo se encuentra tres décimas de grado después de un pico intenso de aleación (fig. 3-8), por lo cual se monta sobre este y aparecen como un único pico a simple vista, pero doble realizando un acercamiento en la imagen.

**Tabla 3-4.** Posición de los picos de  $KMgF_3$  y  $MgF_2$  de patrones de referencia y del recubrimiento sobre la muestra Mg0.1a

Patrón $KMgF_3$ [°]	$KMgF_3$ Mg0.1a [°]	Patrón $MgF_2$ [°]	$MgF_2$ Mg0.1a [°]
31.716	31.554	40.500	40.403
39.099	38.858	53.612	53.591
45.443	45.140	-	-
56.464	56.248	-	-
66.223	66.231	-	-
70.797	70.710	-	-
75.276	75.234	-	-
83.964	83.983	-	-

Respecto al tercer pico, se encuentra dentro del rango de  $49^\circ$  a  $58^\circ$  donde también se ubican picos bajos de la aleación, que no aparecen en este diagrama, con excepción del pico que coincide con  $53,6^\circ$ . Al estar atenuados los demás picos de aleación de ese rango, la intensidad en ese punto específico se explica por la presencia del compuesto. Se concluye así, que se identifica también la presencia de  $MgF_2$  en el recubrimiento mediante DRX.

#### 3.3.2.4. DRX del recubrimiento de *HAp* por electrodeposición

En la fig. 3-12 se observa el difractograma obtenido para la muestra MgE2(PT). Al igual que en caso de las muestras recubiertas de *HAp* por inmersión (fig. 3-10), se observa un pequeño desfase entre la localización de los picos pertenecientes a MgB (fig. 3-8) y en el diagrama actual.

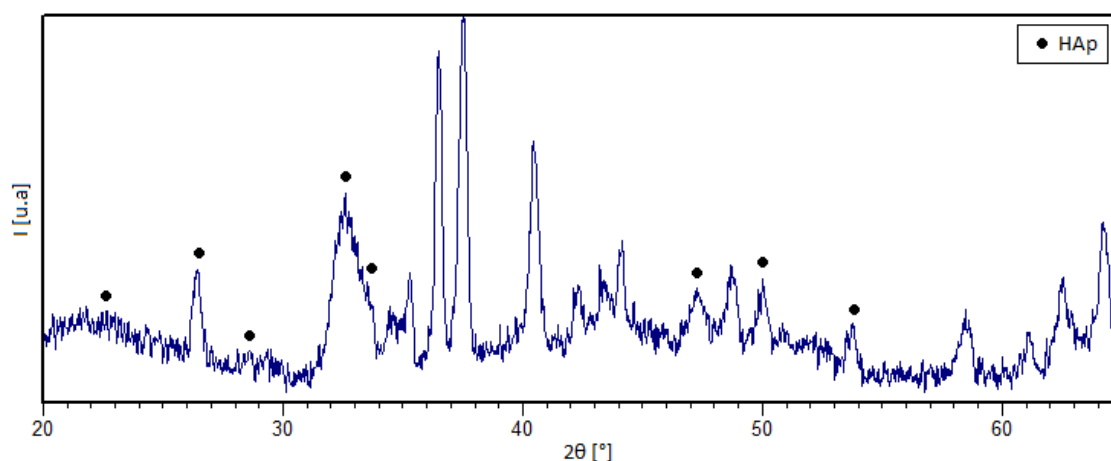


Figura 3-12. Difractograma obtenido de la muestra MgE2(PT)

En este caso, una primera apreciación es que no pueden identificarse con certeza los picos pertenecientes a la fase aleación cuya intensidad era relativamente baja en el difractograma de la fig. 3-10. Esto fue determinante a la hora de identificar las reflexiones pertenecientes a la capa depositada ya que como se mencionó anteriormente, los compuestos de calcio-fosfato tiene un amplio espectro y en la mayoría de los casos coinciden con los de la aleación.

Comparando entre diferentes patrones y el espectro obtenido se determinó que el compuesto depositado fue *HAp* (PDF No. 01-082-1943), no completamente cristalina (o bien los cristales eran de muy pequeño tamaño). Esto último repite lo ocurrido en las fases presentadas en los difractogramas de la fig. 3-10a a 3-10c, evidenciado por ejemplo en la suma gaussiana presente en el rango de 32 a 34°. Puede verse que entre los picos identificados sobre la muestra (tabla 3-5) y los del compuesto patrón nuevamente se tiene un desfase, esta vez de alrededor de 0.6°.

Comparando con la difracción de una muestra Mg210f (fig. 3-10e) se puede ver que

**Tabla 3-5.** Posición de los picos de *HAp* del patrón de referencia y de MgE2(PT)

Patrón [°]	Muestra MgE2(PT) [°]
22.797	23.123
25.879	26.435
28.809	28.585
31.662	32.508
32.768	33.648
46.504	47.293
49.414	50.055
53.216	53.759

en este caso no se opacan los picos del sustrato base, sin embargo, la intensidad de la *HAp* obtenida es mayor que en los demás diagramas de la misma figura.

La presencia de precursores fosfato-cálcicos como DCPD, que de acuerdo a lo estudiado debería haber estado presente antes del postratamiento (Assadian et al., 2016) y una cantidad remanente menor luego del mismo, no se detecta en estos diagramas. Esto se debe a la relación de intensidad entre los picos de cada compuesto, ya que aquellos alrededor de 26° y de 30° son característicamente altos en el caso de DCPD, mientras que otros entre 32-33° son mucho mas bajos; en cambio, para la *HAp* esta relación está invertida. No se ha detectado otra apatita ni  $Mg(OH)_2$  en este caso, en contraposición a Assadian et al. (2016), debido a que no estuvieron presentes o a la menor definición de los picos obtenidos, que no permitiría diferenciarlos si estuvieran. La mayor definición de los diagramas presentados en dicho trabajo puede deberse en parte al tipo de estudio realizado, GIXRD (DRX de ángulo rasante), ya que disminuye la incidencia del sustrato de base en las reflexiones.

A partir de este análisis, puede decirse que, a pesar de no haber realizado el ajuste de pH como el autor de referencia, se obtuvo el compuesto buscado.

### 3.3.3. Descripción microscópica

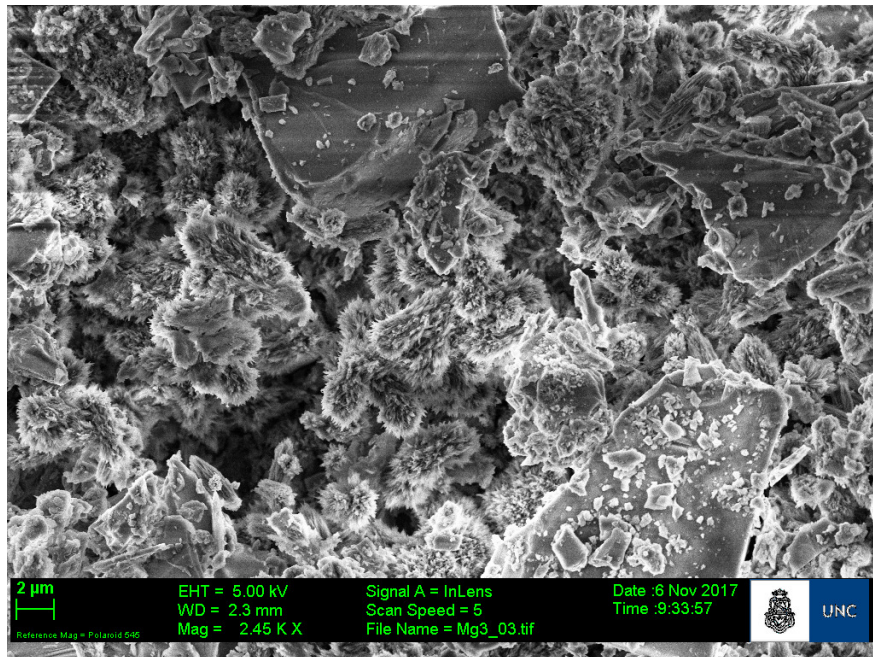
A continuación, se exponen los resultados de los estudios de SEM y EDS realizados según el tipo de recubrimiento. La nomenclatura de las muestras en función de los tratamientos aplicados puede verse en las tablas de las secciones 2.3, 2.4 y 2.5. Los resultados del conteo de At % en las superficies presentan un error cercano al 3% debido al estado de la calibración del equipo.

#### 3.3.3.1. Recubrimientos de *HAp* por inmersión

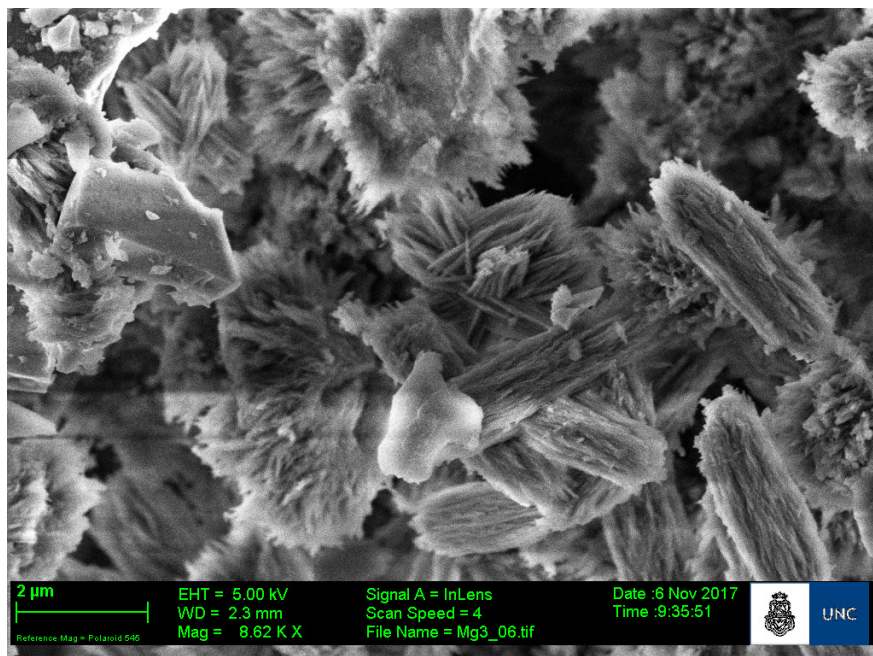
Las figuras **3-13** a **3-15** corresponden a imágenes superficiales de la muestra *Mg11a* tomadas con distintas magnificaciones. En la primera de ellas (fig. **3-13**) a X2.45K, puede verse que se trataba de un recubrimiento formado por una vasta cantidad de cristales individuales aglomerados entre sí, demostrando un gran número de centros de nucleación.

Estos tenían forma de bastones de alrededor de 1  $\mu\text{m}$  de ancho y 4  $\mu\text{m}$  de largo (fig. **3-14**, X8.62K), y estaban formados por partículas de aspecto fibroso de distintas longitudes y algunas decenas de nanómetros de ancho (fig. **3-15**, X20K), que inicialmente se nuclearon orientadas longitudinalmente y luego, las más superficiales, en múltiples direcciones. En esta última figura pueden observarse también los extremos agudos de dichas fibras, que le daban una textura característica a los aglomerados que fueron creciendo junto con los cristales. La disposición de estos determinó un recubrimiento trabeculado, con espacios vacíos de diversas medidas e interconectados entre sí.

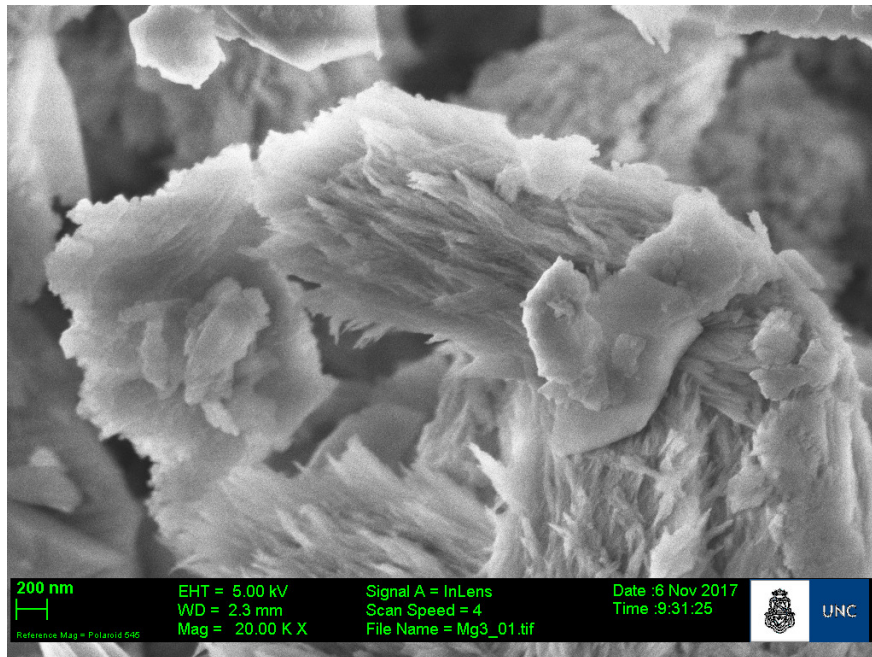
Las imágenes obtenidas de la superficie de Mg210f se muestran en las figs. **3-16** a **3-18**. Al igual que en el caso anterior, como puede verse con un aumento X3.99 en la fig. **3-16**, se trataba de un recubrimiento poroso que cubría copiosamente la superficie de la muestra. La apariencia global era más definida que la del caso precedente, debido al tipo de cristales presentes, no obstante, estos se agregaban de modo amorfo.



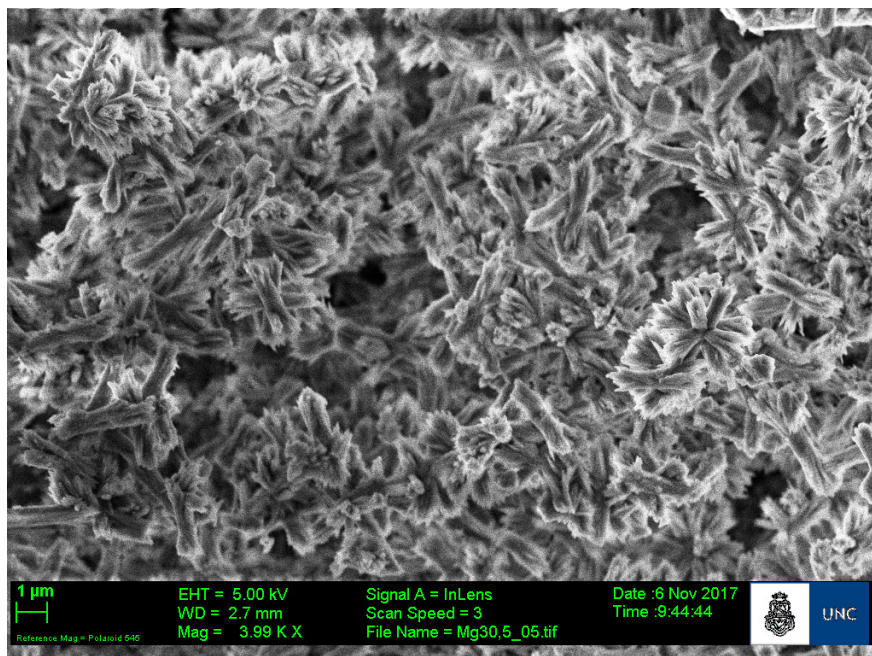
**Figura 3-13.** Superficie de la muestra Mg11a ante SEM. Se observa un vasto recubrimiento poroso, con numerosos cristales individuales aglomerados entre sí.



**Figura 3-14.** Magnificación de los cristales sobre Mg11a ante SEM. Puede verse la morfología de bastones formados por la nucleación de partículas fibrosas.



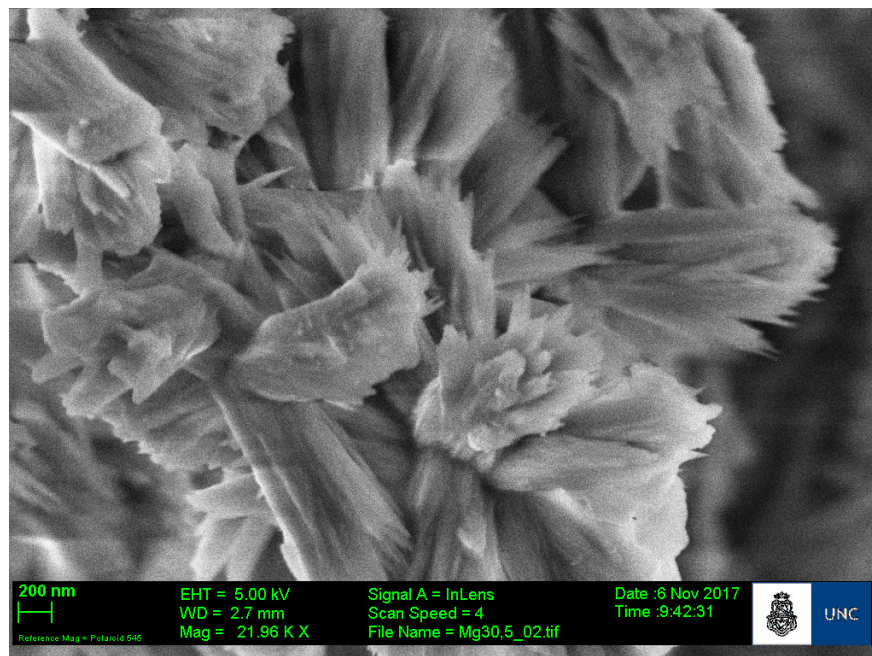
**Figura 3-15.** Imagen de SEM de Mg11a. Las partículas fibrosas superficiales que forman los bastones se nuclearon en todas las direcciones



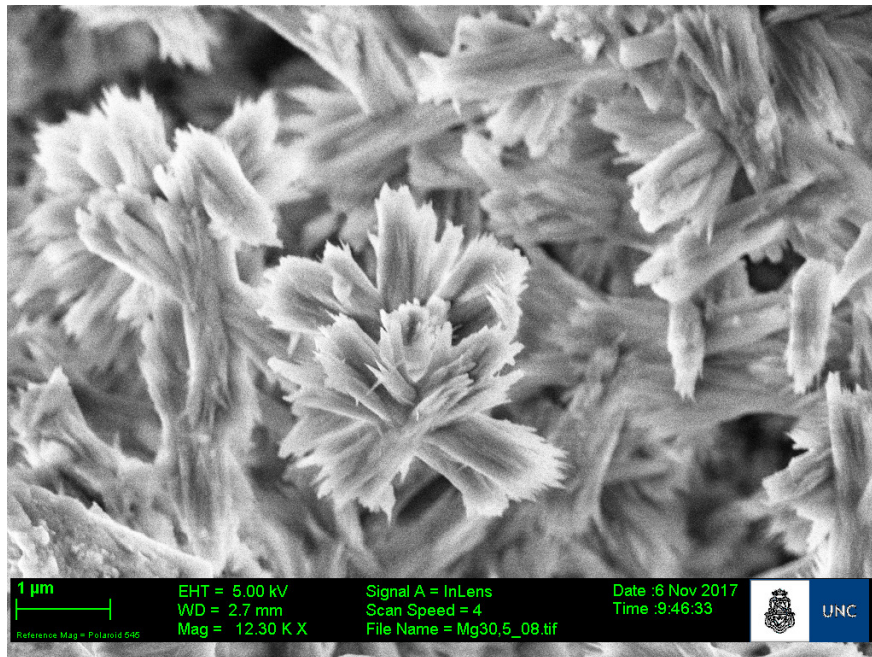
**Figura 3-16.** Imagen de SEM de la superficie de Mg210f. Se observan agregados amorfos de cristales que determinan un recubrimiento trabeculado

A mayor magnificación (fig. 3-17, X21.96), pudo identificarse que estos últimos estaban formados a partir de placas alargadas de alrededor de  $3 \mu m$  de longitud y algunas decenas de nanómetros de ancho, que recordaban a las recién descritas para Mg11a incluso por sus extremos agudos. Sin embargo, en este caso la longitud era similar entre sí y la superficie más uniforme. Esta última característica se trasladó a los cristales formados a partir de la nucleación de estas placas, que fueron de dos tipos. Unos tenían forma de bastones de la misma longitud que las placas y alrededor de  $7 \mu m$  de ancho, mientras otros eran nucleaciones del mismo tipo de bastones desde un punto central y en varias direcciones, con apariencia de flor, como se muestra en la fig. 3-18 a X12.30, constituyendo cristales de 2 a  $3 \mu m$  de diámetro.

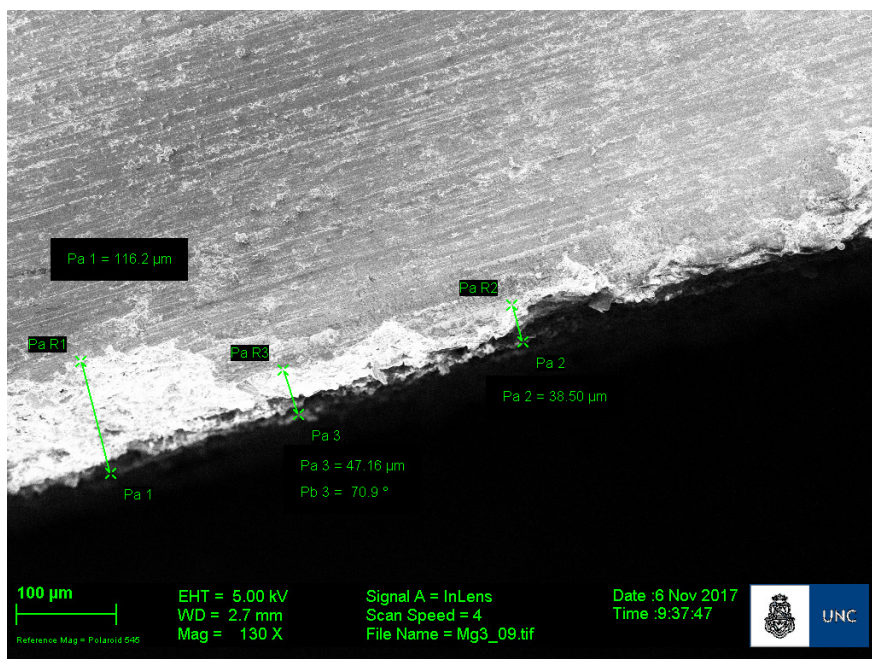
En las figs. 3-19 y 3-20 se muestran cortes transversales de Mg11a a X130 y de Mg210f a X271, respectivamente. Puede identificarse la interfaz con el sustrato, cuya superficie aparece más oscura y con marcas del corte de la muestra. Ambas exhiben un espesor de recubrimiento variable; se tomaron mediciones en los puntos indicados en el primer caso, y los resultados fueron de 116, 47 y  $39 \mu m$ .



**Figura 3-17.** Imagen de SEM de Mg210 con mayor acercamiento hacia los cristales. Se observan las placas de extremos agudos que los conformaban



**Figura 3-18.** Acercamiento en SEM a los cristales en flores de la fig. 3-16.

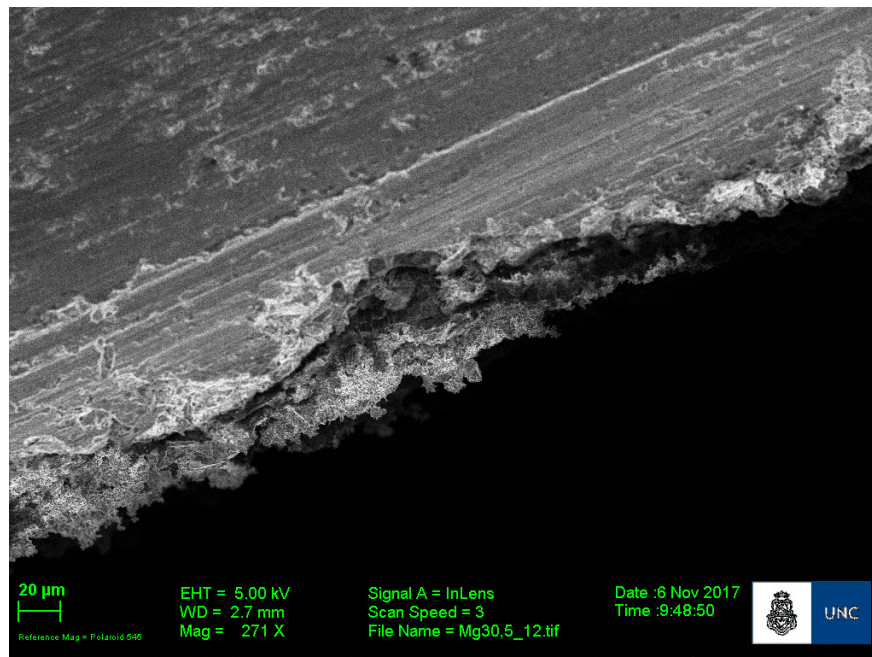


**Figura 3-19.** Vista de una sección transversal de Mg11a con SEM. Se observa claramente la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento, así como espesores variables.

Puede verse en ambas imágenes transversales una aparente capa interna más com-



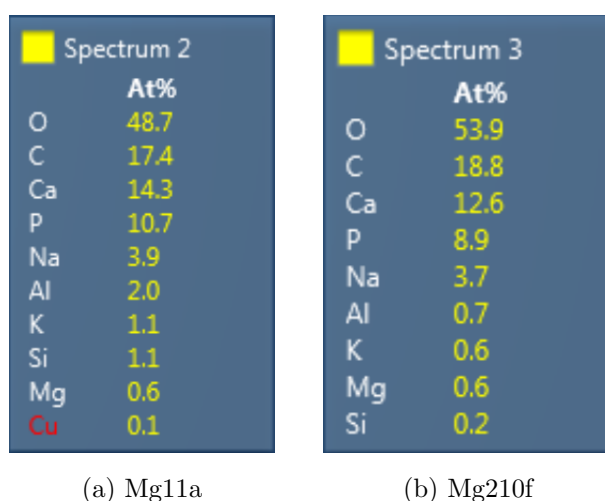
pacta y brillante, en la que no pueden identificarse las partículas que la componen, y otra externa, donde aparecen las partículas superficiales estudiadas previamente. Esto podría corresponderse con la doble capa encontrada por Hiromoto and Tomozawa (2011); Tomozawa and Hiromoto (2011), aunque la determinación de su composición debe hacerse mediante otros estudios. Estos autores hallaron que ambas capas estaban formadas por *OCP* y *HAp*, con cristales de dimensiones mucho menores en la interna. Se sugirió que entre el sustrato y la capa interna había además una película de  $Mg(OH)_2$  (Tomozawa and Hiromoto, 2011). Los espesores de las capas obtenidas por estos autores discreparon con lo obtenido en este caso, a pesar de la irregularidad mostrada. Resulta interesante que este último autor logra controlar la porosidad del recubrimiento en función del pH de tratamiento utilizado. En este caso, tanto Mg11a como Mg210f presentaban una cubierta porosa, pudiendo relacionarse esta característica entonces con la reactividad superficial inherente a las muestras.



**Figura 3-20.** Vista transversal del recubrimiento de Mg210f con SEM

La forma de crecimiento de estos recubrimientos de *HAp* fue arborescente a partir de múltiples centros de nucleación en ambos casos, lo cual los dotaría de una buena aptitud para recubrir al sustrato protegiendo inclusive a nivel de sus defectos superficiales, considerando además el tamaño de algunos micrómetros de los cristales.

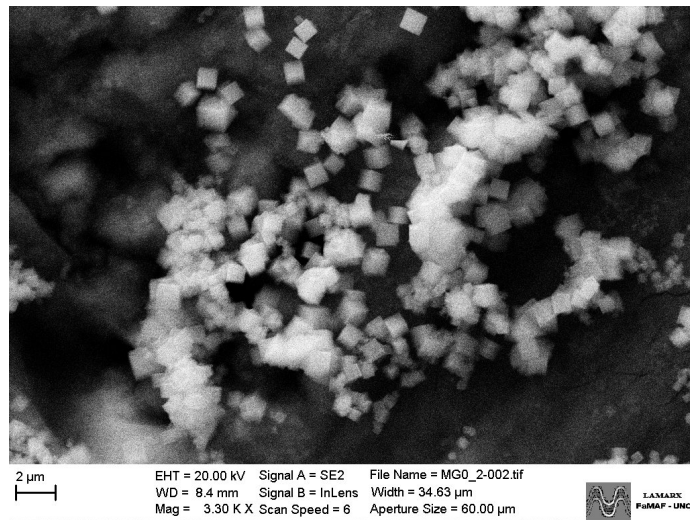
El conteo del At % mediante EDS de aglomerados de cristales de ambas muestras estudiadas en este apartado arrojó los resultados que se presentan en la fig. 3-21. El mayor valor corresponde a *O*, seguido por el *C*. Este último proviene probablemente del *Ca-EDTA* utilizado para el tratamiento de las muestras, o del aire por adsorción sobre la superficie o contaminación. Lo mismo ocurriría para el *Na* y el *K*. En cuanto al *Mg*, podría estar combinado con *O* en cantidades relativamente pequeñas de  $Mg(OH)_2$  o sustituyendo al *Ca* en *HAp*. Las relaciones de Ca/P para Mg11a y Mg210f fueron de 1.34 y 1.42, respectivamente. Teniendo en cuenta el valor teórico de 1.67 para la *HAp* y los resultados de DRX obtenidos para estas muestras (sección 3.3.2.2), según los que se determinó que se trataba de *HAp* en ambos casos, se sugiere que pudo haberse dado una deficiencia de *Ca* y/o la presencia de otros compuestos de *P* no detectados por DRX, como fosfatos de magnesio (Xin et al., 2007) y otros. No obstante, a pesar de la necesidad de realizar otros estudios para dilucidar cuáles de estas influencias están presentes, la mayor relación Ca/P para Mg210f que para Mg11a se vincula con las características morfológicas de su recubrimiento, ya que en el primer caso se trataba de cristales más ordenados y uniformes. Por otro lado, recordando sus difractogramas, el de la primera sugería una mayor cristalinidad (fig. 3-10). Existe entonces una relación entre la forma y orden de los cristales que constituyen el recubrimiento, las características de los difractogramas y el valor de la relación Ca/P.



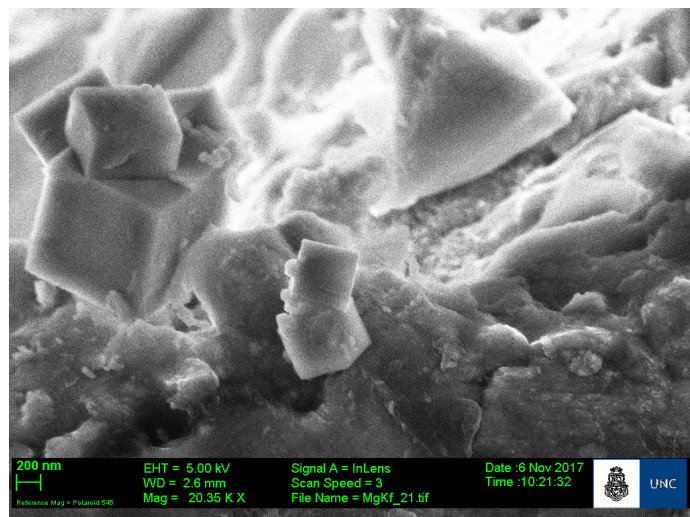
**Figura 3-21.** At % de los elementos en las superficies de las muestras indicadas (EDS)

### 3.3.3.2. Recubrimientos de $MgF_2$ y $KMgF_3$

En las figuras 3-22 a 3-24 se pueden apreciar las micrográficas obtenidas de Mg0.1f. La fig. 3-22 a X3.3K exhibe cristales de forma cubica sobre una superficie compacta, no homogénea. Los cristales cúbicos se encontraban dispersos en la superficie y su tamaño oscilaba entre  $0.7 \mu m$  a  $5 \mu m$ .



(a) Vista X3.3K de Mg0.1f. Cristales cúbicos agrupados en la superficie



(b) Vista X20.35K de Mg0.1f en de canto. Cristales magnificados

**Figura 3-22.** Imágenes en SEM, apreciación de cristales  $KMgF_3$

Pereda et al. (2011) presentaron imágenes similares a las expuestas, aunque no lograron especificar los compuestos presentes en la capa inferior (vista a mayor aumento en la fig. **3-23**) obtuvieron una abundante cantidad de cristales cúbicos luego de varios días de inmersión, que fueron identificados como  $KMgF_3$  mediante DRX. Como se presentó anteriormente en la sección 3.3.2.3, sobre Mg0.1 se encontraron los compuestos  $KMgF_3$  y  $MgF_2$ , coincidiendo en parte con lo visto por los mencionados autores.

En la fig. **3-23** a X13.95K se observa que la capa inferior abarcó toda la superficie, replicando completamente su forma. Dicha capa estaba formada por una gran cantidad de cristales  $Mg(OH)_2$  en forma de finas placas cruzadas entre sí. En el centro de esta figura puede verse una formación tipo estrella no coincidente con los cristales de  $KMgF_3$ , sin embargo podría tratarse del inicio de la formación de dicho cristal o bien la fusión de varios de ellos. El tamaño de los cristales vistos permite decir que, en principio, podrían seguir la forma del sustrato alcanzando los defectos superficiales.

En la fig. **3-24** a X42 se observa el espesor del recubrimiento en una vista de canto de la muestra, la medida del mismo fue de  $547.8 \mu m$ . La morfología expuesta previamente sugiere que el espesor está integrado mayormente por  $Mg(OH)_2$  y con un aporte menor de cristales de  $KMgF_3$  superficiales distribuidos aleatoriamente. Durante el presente estudio no se diferenció la presencia de cristales de  $MgF_2$ , en contraposición a lo esperado en base a los resultados del análisis de DRX. Se deben realizar más estudios para comprobar su presencia.

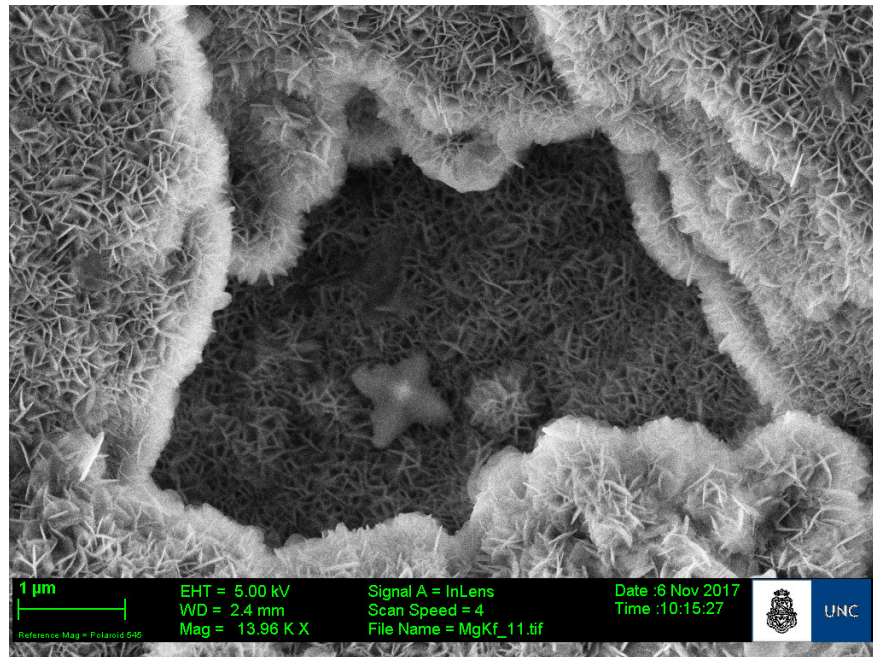


Figura 3-23. Morfología de cristales de  $Mg(OH)_2$  en Mg0.1f

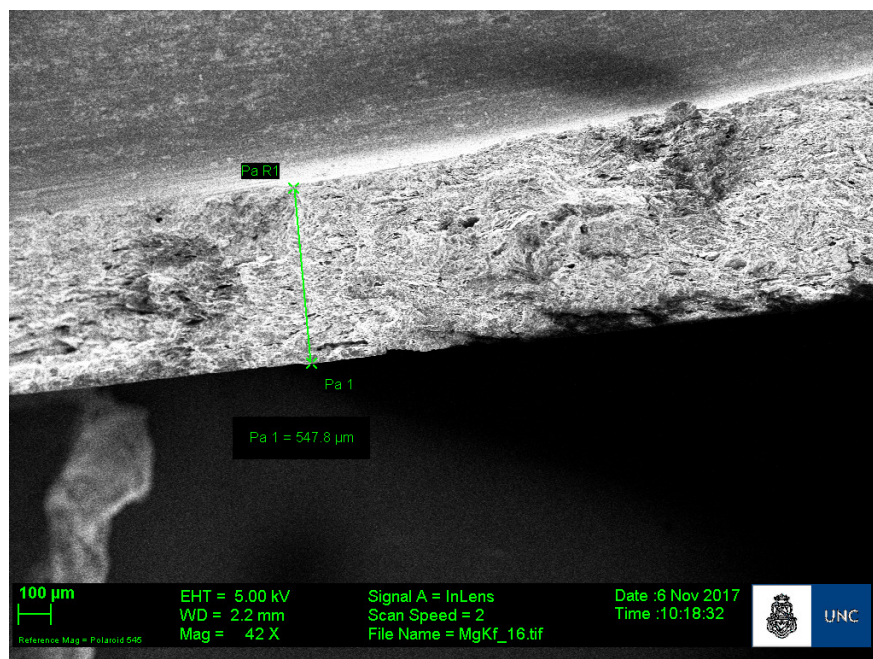
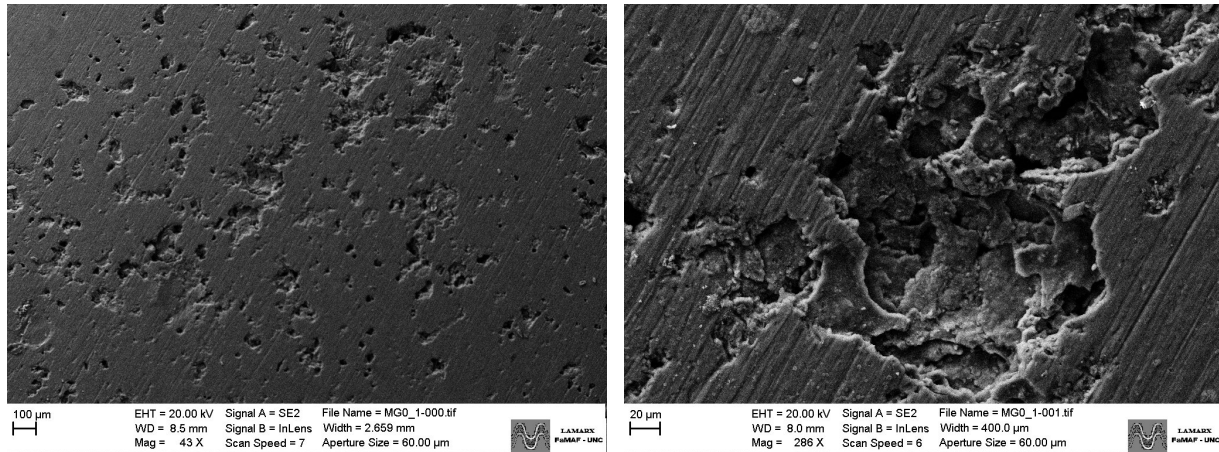


Figura 3-24. Vista de canto de Mg0.1f con medición del espesor

En cuanto a los defectos de la muestra, estos quedan en evidencia en la fig. 3-25, que permite ver a X43 su distribución por toda la superficie, además de la extensión en

profundidad de los poros interconectados a X286. En comparación con la superficie mostrada en la fig. 3-1, en este caso se tienen poros de mayor tamaño, lo cual puede relacionarse con la reacción observada en la solución de pretratamiento (sección 3.2.2).



(a) Defectos superficiales distribuidos por toda la muestra  
(b) Acercamiento de un poro. Se observa su extensión en profundidad

**Figura 3-25.** Imágenes de SEM de la superficie de Mg0.1f con magnificaciones X43 (a) y X286 (b)

La fig. 3-26 expone los resultados del estudio de EDS expresados en porcentaje atómico de los elementos presentes en la superficie, los elementos más abundantes fueron *Mg* y *O*, en base a este resultado y teniendo en cuenta que la penetración del haz de electrones era de  $1\ \mu\text{m}$ , se sugiere que el compuesto presente es  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

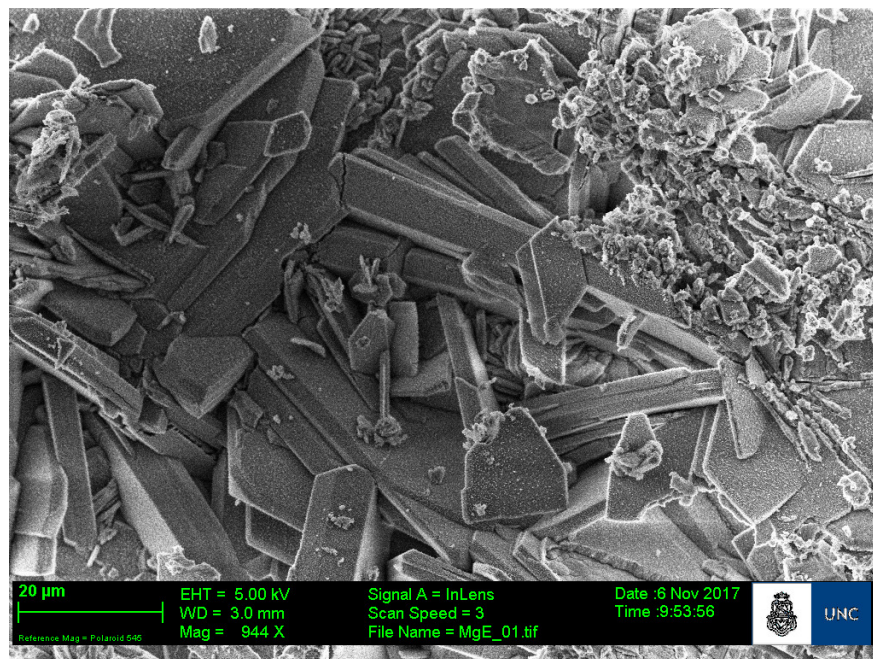
Spectrum 5	
	At%
Mg	63.4
O	23.8
Al	10.1
F	1.9
Cu	0.5
K	0.2
Zn	0.1

**Figura 3-26.** Valores brindados por EDS en Mg0.1f en At %

Comparando la morfología con otros estudios (Cao et al., 2012) se encontró una gran similitud entre ellos. A pesar de que el compuesto no se reconoció en el análisis de DRX (sección 3.3.2.3) puede estar presente ya que varios de sus picos característicos coinciden con los de la aleación. La cantidad presente de  $F$  es baja, lo cual afirma que la distribución de cristales no es abundante ni homogénea en la superficie de la muestra.

### 3.3.3.3. Recubrimiento de $HAp$ por electrodeposición

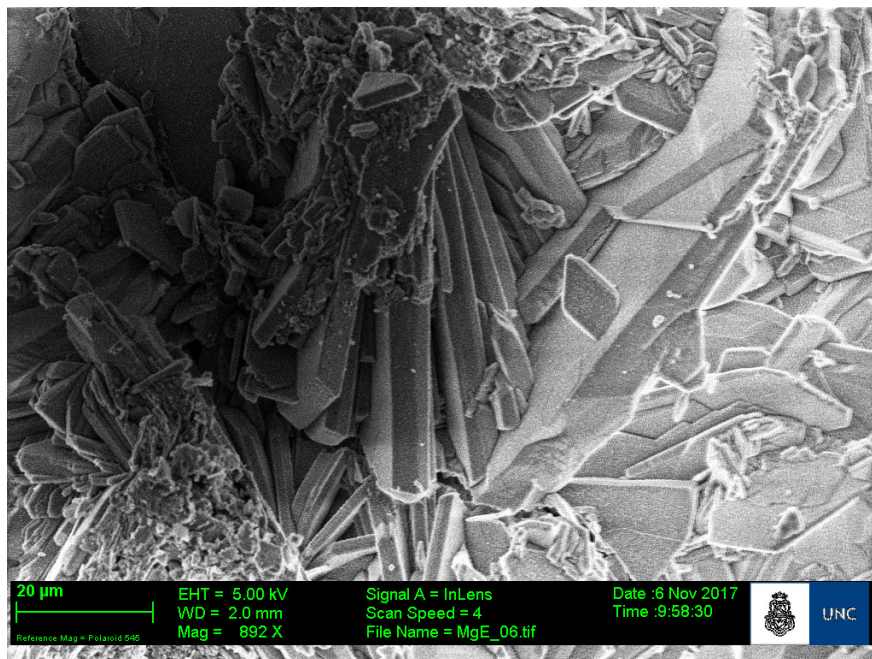
La fig. 3-27 muestra la superficie de MgE2 a X944. En este caso las partículas depositadas sobre la superficie eran de mayor tamaño que en los recubrimientos analizados en el apartado 3.3.3.1. Puede verse la presencia de dos tipos de depósitos, por un lado, placas rectangulares de extremos en doble bisel, y por el otro, aglomerados amorfos más pequeños esparcidos sobre las primeras.



**Figura 3-27.** Imagen de SEM de MgE2. El recubrimiento constaba de dos tipos de depósitos, uno compacto formado por placas rectangulares y otro amorfo de partículas mucho más pequeñas

La fig. 3-28 a X892 permite ver que algunas placas evidenciaban un crecimiento

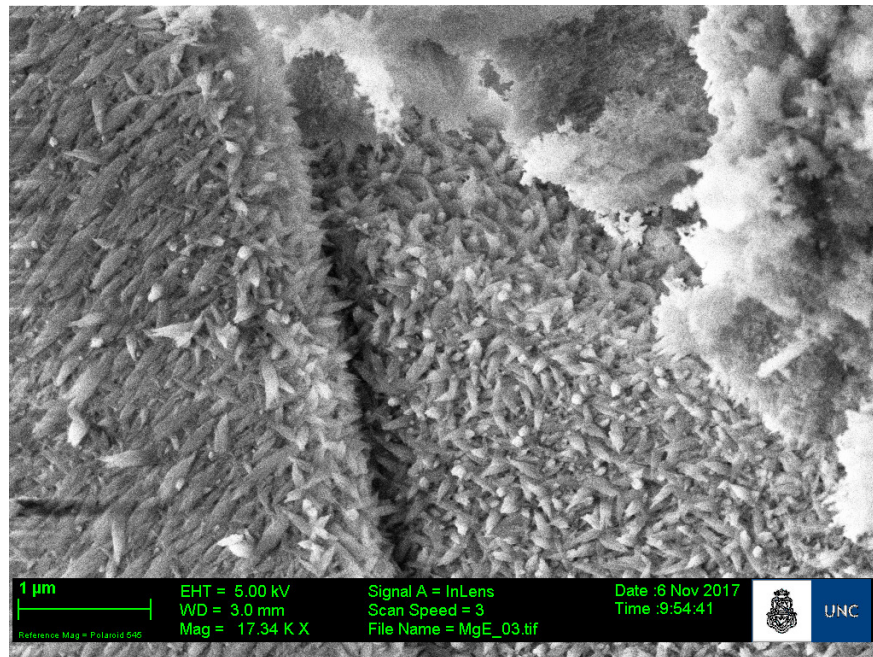
alrededor de un punto central, mientras que otras parecían estar ubicadas aleatoriamente, incluso se observan fragmentos de estas placas. Las dimensiones de las mismas fueron variables con espesores desde  $1 \mu m$  hasta  $7 \mu m$  y longitudes de alrededor de  $70 \mu m$ , en función del grado de crecimiento alcanzado. El alto nivel de compactación que presentan estas formaciones concuerda exactamente con lo expuesto por Assadian et al. (2016) para *HAp*.



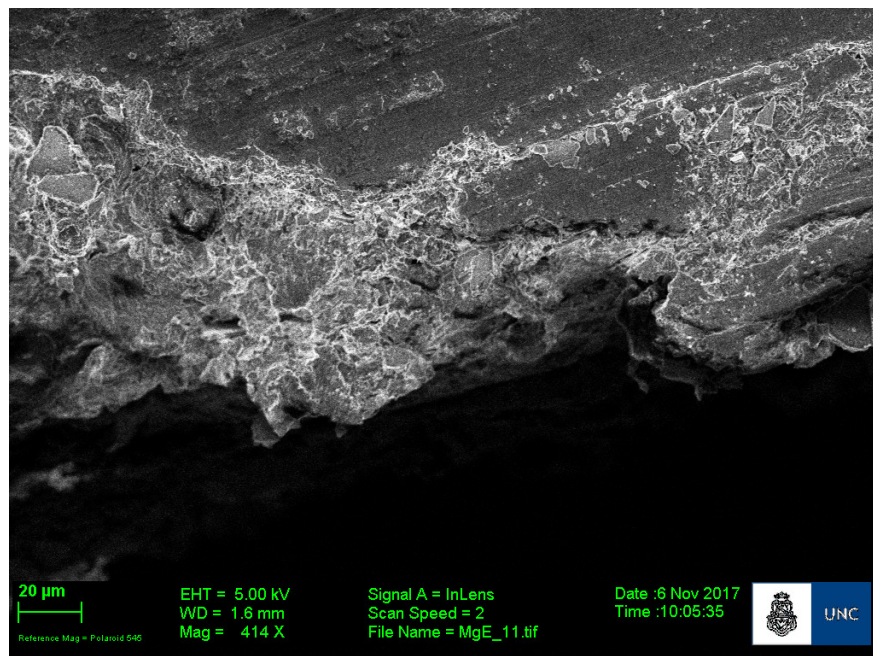
**Figura 3-28.** Imagen de SEM del mismo recubrimiento de la fig. 3-27. Algunas placas se disponían de forma más ordenada, por ejemplo, alrededor de un punto central, y presentaron un amplio rango de dimensiones.

Con mayor acercamiento hacia las placas, como en la fig. 3-29 a X17.34K, puede verse que se constituían a partir de múltiples barras de alrededor de  $80 \text{ nm}$  de ancho y entre  $200$  y  $300 \text{ nm}$  de longitud. Este aspecto también se respalda en lo expuesto por el mencionado autor, quien considera una disolución del precursor (DCPD) en la solución de postratamiento, seguida de un aumento local de  $[Ca^{2+}]$  y  $[PO_4]$  y una regeneración superficial mediante nucleación de *HAp* en consecuencia. La presencia de una capa irregular por encima de las placas es descrita por este autor para el caso de un recubrimiento de *FHAp*, con distribución igual a la observada en la fig. 3-28.



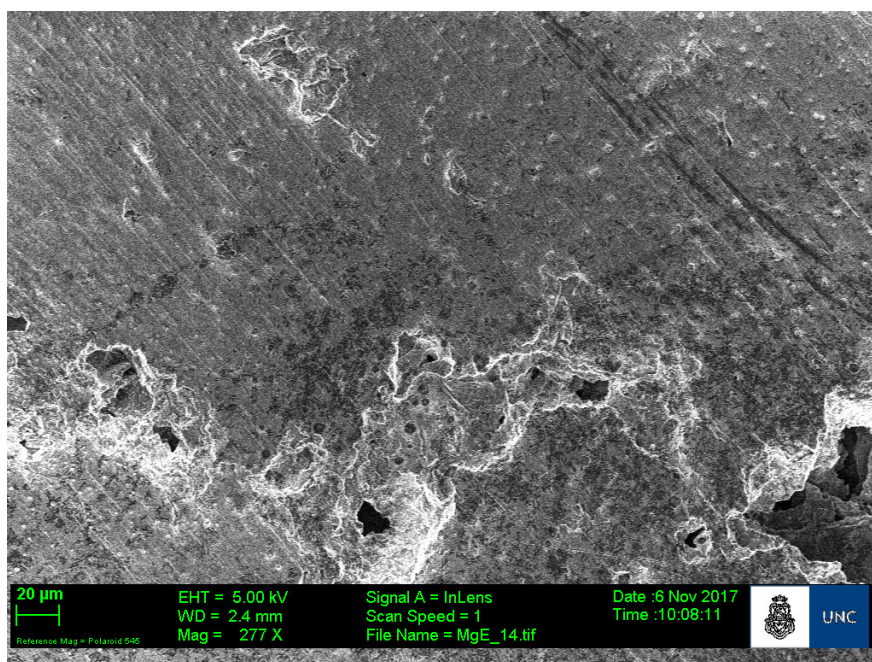


**Figura 3-29.** Imagen de MgE2 con SEM. Se observan los pequeños cristales que constituyen las placas, aunque los del recubrimiento amorfo no se evidencian



**Figura 3-30.** SEM del corte transversal de MgE2. El espesor del recubrimiento es variable, y en el mismo se encuentran algunos poros visibles (izquierda)

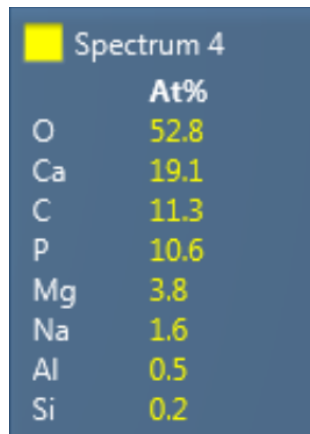
Por último, en cuanto a la observación de la muestra a nivel transversal, se observa un recubrimiento de espesor variable entre  $100\ \mu\text{m}$  y  $10\ \mu\text{m}$ , por ejemplo, para la sección observada en la fig. **3-30**. Se destaca la presencia de poros de diversos tamaños dentro del espesor del recubrimiento, así como en la interfaz con el sustrato (fig. **3-31**, X277).



**Figura 3-31.** Acercamiento a la interfaz recubrimiento-sustrato de la fig. **3-30**, donde se evidencian numerosos poros en dicha superficie

Los resultados de EDS para ambos tipos de depósitos (placas y depósitos amorfos) sobre esta muestra se encuentran en la fig. **3-32**.

La relación  $\text{Ca}/\text{P}$  de la superficie de  $\text{MgE}$  fue de 1.80. El  $\text{C}$  y el  $\text{Na}$  en este caso pudieron provenir del grafito utilizado como contraelectrodo en la electrodeposición y de la solución de postratamiento, respectivamente. El magnesio podría estar sustituyendo al calcio en la  $\text{HAp}$  o bien formando  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Nuevamente la relación de  $\text{Ca}/\text{P}$  distante del valor teórico, en este caso por exceso, sugiere la presencia de otros compuestos, considerando los resultados de DRX (sección 3.3.2.4) que indicaron que el recubrimiento estaba conformado por  $\text{HAp}$ . Como compuesto posible se tiene al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



	At%
O	52.8
Ca	19.1
C	11.3
P	10.6
Mg	3.8
Na	1.6
Al	0.5
Si	0.2

**Figura 3-32.** Resultados de EDS del recubrimiento sobre MgE2

### 3.4. Evaluación preliminar del desempeño

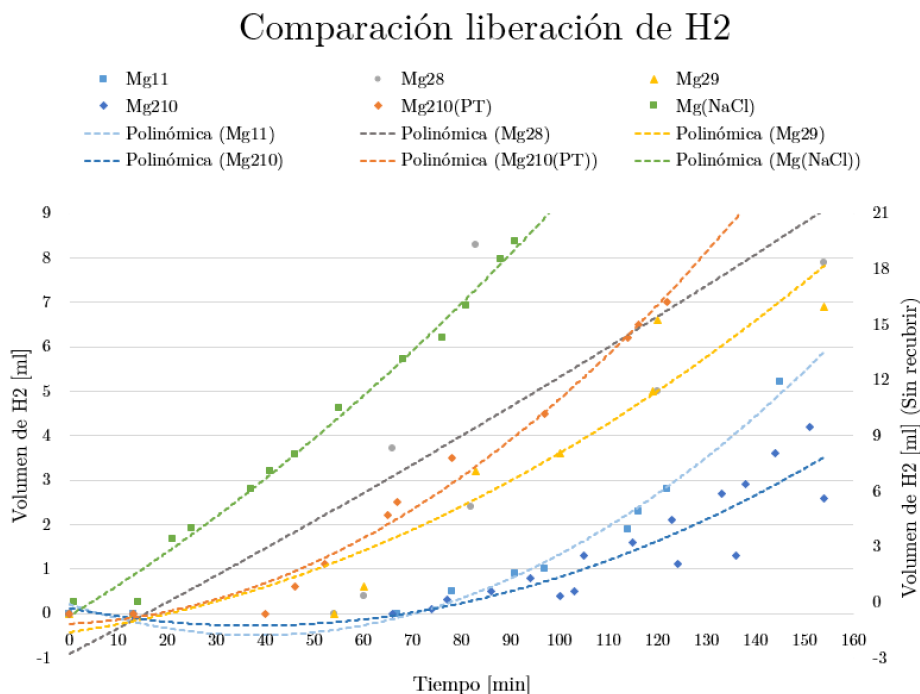
Se utilizó el método explicado en la sección 2.7, el cual resultó fácil y económico de ejecutar, además permitió realizar eficazmente la medición pretendida. La evaluación de MgB(NaCl) permitió apreciar posteriormente el potencial que podían tener los recubrimientos. El resultado se muestra en la siguiente subsección, en la fig. **3-33**. Teniendo en cuenta la curva de tendencia trazada para estas muestras, puede considerarse que la velocidad de corrosión es rápida desde el principio. El volumen liberado llegó a los 19.5 ml en 90 min. Al entrar en contacto con el fluido, la muestra inició un proceso de degradación desde las regiones que se habían advertido más porosas en las observaciones previas (apartado 3.1), dejando escapar burbujas de hidrógeno cada vez en mayor cantidad. Por lo tanto, la activación de la superficie fue progresiva, desde unos primeros minutos en donde seguramente una capa pasivadora de  $MgO$  cubría irregularmente algunas zonas y, por lo tanto, sólo era observable la liberación desde los poros; hasta la progresión, cuando la mencionada capa se había disuelto y la corrosión se aceleró sobre todo debido a la porosidad de la muestra.

Se observó que a medida que progresaba el ensayo, las pastillas se iban fragmentando en capas que acabaron por desprenderse. Esto dejó en evidencia un nivel de compactación de las muestras relativamente débil, propio del método de fabricación, que disminuyó la resistencia a la corrosión del sustrato, y se volvió a ver en todas las demás muestras ensayadas.

Por otro lado, la presencia de fase  $\beta$  pudo causar corrosión micro-galvánica, actuando como cátodo frente al  $Mg$ , sobre todo con las fases eutécticas  $\alpha$ . Si, por otro lado, la fase  $\beta$  presente es discontinua, esta última pierde su capacidad de detener el avance de la corrosión, dando lugar a una corrosión generalizada (Atrens et al., 2011).

### 3.4.1. Recubrimientos de $HAp$ por inmersión

A partir de esta subsección, cada par de muestras de un mismo tipo que se había denominado individualmente en los apartados previos, se denominan como un conjunto en base a la primera parte de la nomenclatura hasta ahora utilizada (sin letras). La reacción superficial de Mg11 y Mg2 en el medio de prueba en los primeros instantes fue similar en ambos casos, aunque en algunos, al entrar en contacto con el fluido la liberación de  $H_2$  estuvo prácticamente ausente. En la fig. 3-33 se puede observar el desempeño de los distintos recubrimientos obtenidos contrastando además con MgB(NaCl).



**Figura 3-33.** Comparación de los desempeños de los recubrimientos de  $HAp$  por inmersión a diferentes  $pH_t$ , en  $NaCl$

Analizando las curvas de tendencia, los mejores desempeños fueron atribuidos a Mg11 y, aún mejores, a las Mg210. Para estas muestras se distinguieron dos períodos en base a lo observado, un lapso inicial en el que el recubrimiento protegía al sustrato, y otro subsiguiente en el que el depósito superficial comenzó a disolverse y, por lo tanto, la corrosión se aceleró. La transición entre ambos rondó los 70-80 minutos. Pasado ese tiempo, se hizo evidente una pendiente más empinada. La curva de Mg210 se mantiene por debajo de Mg11 y, además, la pendiente crece más lentamente. Por ello, la resistencia a la corrosión es mejor en el primer caso, en un 40% respecto a la segunda a los 145 minutos de ensayo. Esto añade una relación directa entre el desempeño observado en este ensayo y las características morfológicas de cada muestra (sección 3.3.3.1).

La porosidad de los recubrimientos de Mg11 y Mg210f vista en las imágenes de SEM (sección 3.3.3.1) fue un factor que determinó su comportamiento en este ensayo, además de la posible presencia de compuestos distintos a *HAp* sugerida a partir de las mediciones por EDS. Un comportamiento diferente se observó para Mg29, Mg210(PT) y Mg28, que presentaron un volumen de  $H_2$  liberado creciente en ese orden. Una pendiente que se torna más empinada que las analizadas previamente, alrededor de los 10 minutos de ensayo, fue común a los tres casos. Las dos primeras curvas están retrasadas respecto a la última, que igualmente se comportó mejor que MgB(NaCl), por lo que algún tipo de compuesto debió haber pasivado su superficie. Esto se condice con lo observado en la evolución de los tratamientos y resultados de DRX. Por otro lado, el efecto del postratamiento no fue el previsto, comparando entre las curvas de Mg210 y Mg210(PT). Considerando el resultado de la DRX de Mg11(PT) (fig. 3-10), que mostraba una mayor cristalinidad de la *HAp*, y que la evolución del postratamiento en las pastillas Mg210(PT) repitió la de la primera, se esperaba obtener un resultado similar también en DRX. En base a esto, se concluyó que la supuesta mayor cristalinidad no fue suficiente como para contrarrestar los efectos de la observada disminución en el volumen de la capa depositada en la solución de *NaOH* (sección 3.2.1.4), resultando en el deterioro de su estabilidad en este ensayo.

En el trabajo Tomozawa et al. (2010), los autores mencionan que la formación de una capa de  $Mg(OH)_2$  entre el sustrato y una cubierta más externa de *HAp* podría afectar

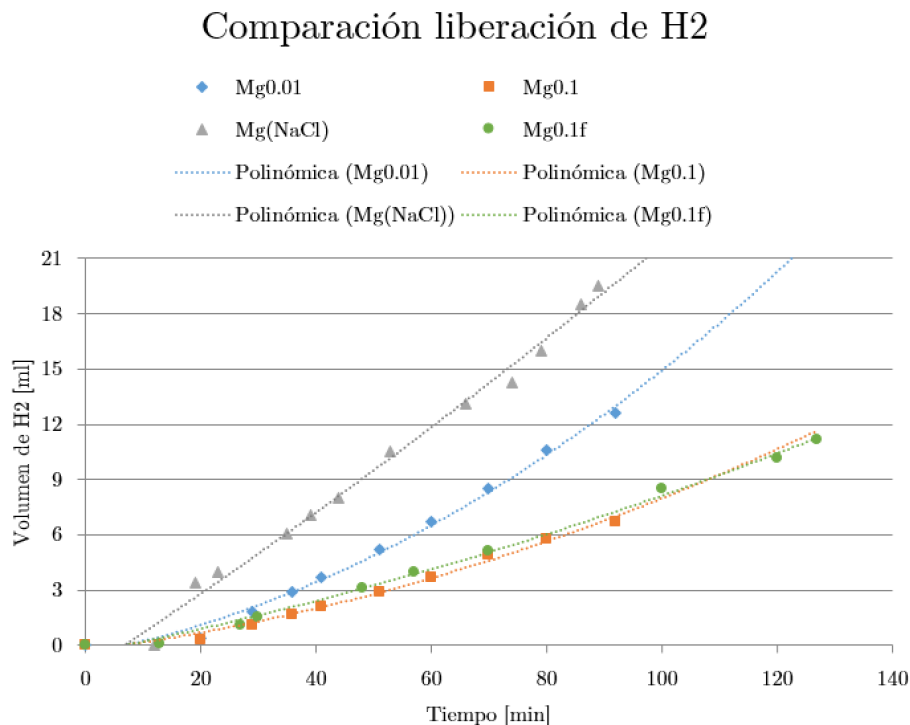
la resistencia a la corrosión del recubrimiento en medios biológicos, debido a la mayor solubilidad que presenta dicho hidróxido en medios de pH neutro. Sus estudios de TEM sugirieron que se trataba de una capa con gran contenido de agua, lo cual apoyaba que se haya formado por filtración de líquido a través de la capa de *Ca* y *P* generada en las primeras etapas de la inmersión. Como se mencionó, en Tomozawa and Hiromoto (2011) la presencia de  $Mg(OH)_2$  en la misma localización que anteriormente, es indicada por la distribución atómica mediante el detector EDS de SEM, a pesar de que al haber utilizado un menor tiempo de tratamiento (2 horas), este no apareció en DRX. Como los difractogramas en la fig. **3-10** corresponden a muestras tratadas por el mismo tiempo de 4 horas, podría haber  $Mg(OH)_2$  influyendo en el comportamiento de las muestras en este ensayo, lo cual debe ser confirmado mediante otros estudios.

Todos los tratamientos hidrotermales demostraron proteger a los sustratos frente a la corrosión en el medio salino utilizado en estas pruebas, ya que en todos los casos la evolución de  $H_2$  fue menor que en MgB(NaCl). Además, cabe destacar que la integridad estructural aparente de las pastillas se vio afectada solamente por una disminución en el espesor de los sustratos ensayados, en todos los casos excepto sin recubrir (MgB(NaCl)). Como se ha explicado oportunamente, el tipo de compuesto, la fase cristalina favorecida y el espesor de las capas obtenidas con los tratamientos, varían de acuerdo al pH de las soluciones de inmersión. Como se expone en Tomozawa and Hiromoto (2011), este parámetro influye principalmente en la morfología de los recubrimientos de *HAp*. En el mencionado estudio, se realizaron pruebas electroquímicas en los recubrimientos obtenidos a pH 5.9 y 8.9 para determinar su resistencia a la corrosión, la última de ellas resultó con un mejor desempeño. En el presente proyecto, el  $pH_t$  que dio mejor resultado en esta prueba preliminar fue 10.94, seguido por 8.9 Etapa 1.

Como se adelantó, la principal razón de los diferentes comportamientos puede atribuirse al compuesto que forma la capa superficial, así como también al espesor de la misma, ya que, a diferencia de las otras muestras, Mg28 no presentaba *HAp* detectable por DRX (sección 3.3.2.2) y, además, se veía relativamente menos cubierta (sección 3.3.1.1). Esto demuestra que las condiciones de ensayo afectan la funcionalidad de los recubrimientos.

### 3.4.2. Recubrimientos de $KMgF_3$ y $MgF_2$

Durante las pruebas se advirtió que las pastillas recubiertas con estos compuestos, independientemente del tiempo de tratamiento, poseían una baja resistencia a la corrosión, en relación al caso anterior (sección 3.4.1). Al colocar las muestras en contacto con el fluido, la reacción superficial inició casi instantáneamente, evidenciada por la liberación de  $H_2$ . Comparando el desempeño entre pastillas Mg0.1 y Mg0.01, se encontró que la liberación era más notoria en las segundas (fig. 3-34).



**Figura 3-34.** Comparación de los desempeños de los recubrimientos flourados obtenidos a distintas concentraciones y  $t_t$ , en  $NaCl$

Las muestras Mg0.1f tuvieron un comportamiento similar a las Mg0.1, difiriendo de lo esperado ya que el espesor de la capa compuesta por fluoruros crece en forma directamente proporcional al tiempo de tratamiento (Pereda et al., 2010; Zheng, 2015) y por ende se esperaba en las primeras un mejor desempeño que las muestras tratadas por 24 horas. Esto sugiere que, aunque el espesor de la capa haya aumentado, no fue posible disminuir la tasa

de corrosión modificando el  $t_t$ . Según los estudios realizados por Pereda et al. (2010, 2011), cuando las piezas recubiertas ingresan en soluciones con cloruros y libres de iones flúor, como las fisiológicas, se produce la disolución del recubrimiento fluorado, por adsorción de los iones  $Cl^-$  en la superficie del sustrato, que desplaza a los iones  $F^-$  provocando la pérdida de la protección inicial.

A partir del análisis de las imágenes obtenidas por SEM y EDS (sección 3.3.3.2) se logró entender que una de las razones por la que el recubrimiento presentó un pobre desempeño, fue la gruesa capa de  $Mg(OH)_2$ , que se evidenció no compacta y con cristales desordenados. El compuesto es permeable en medios acuosos y muy soluble frente a los iones  $Cl^-$ , por ello no proporciona una adecuada protección frente a la corrosión.

Estos recubrimientos retrasaron la evolución de  $H_2$  de las muestras ensayadas y mejoraron la resistencia global en el ensayo en relación a MgB(NaCl), aunque tuvieron una pobre performance si se comparan con las muestras cubiertas por *HAp* por inmersión, en relación a los fenómenos previamente comentados.

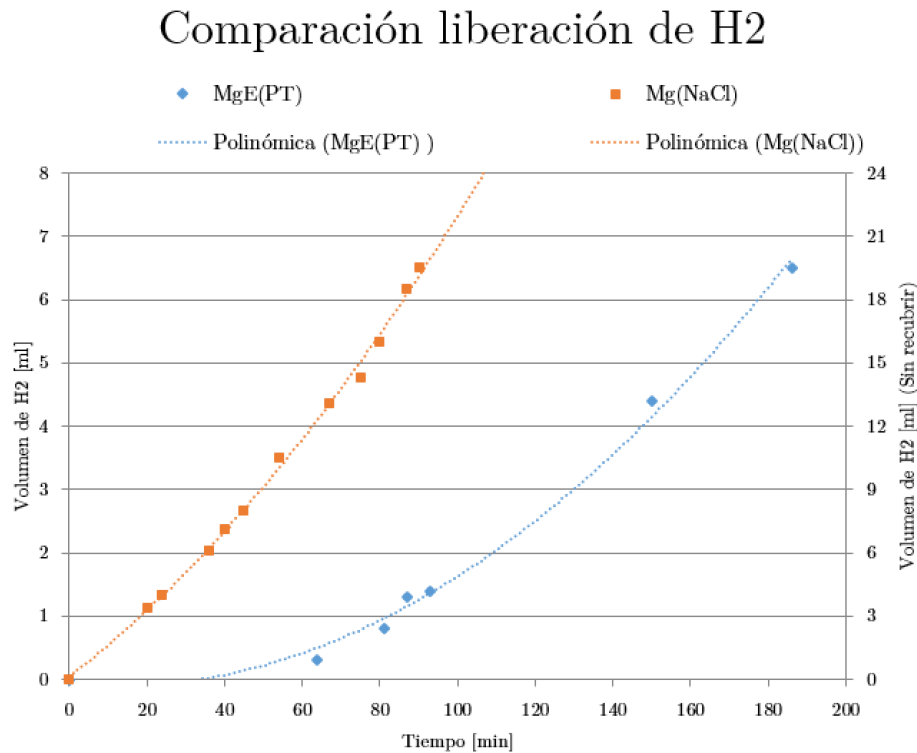
### 3.4.3. Recubrimientos de *HAp* por electrodeposición

Al ingresar a la solución, las muestras mostraron una leve liberación de  $H_2$  que se incrementó rápidamente a pesar de que el recubrimiento se veía abundante y denso. La comparación con MgB(NaCl) se puede apreciar en la fig. **3-35**, con las mismas observaciones en cuanto a la protección de las superficies no expuestas.

Inicialmente se observó generación de  $H_2$  desde puntos específicos sobre la superficie, que podrían ser coincidentes con los puntos que no se habían cubierto antes del postratamiento. El desempeño fue similar al de las muestras Mg210, aunque se debe aclarar que en un principio tanto esas muestras como las MgE(PT) ensayadas, contaban con la misma superficie expuesta, y luego con el transcurso de las reacciones en estos ensayos, el esmalte sintético que delimitaba la superficie en las primeras se fue degradando. Esto no pasó en las segundas ya que la resina fue mucho más resistente a las condiciones, y por ende la corrosión en la superficie inicialmente protegida se limitó a la corrosión por hendidura. Teniendo en cuenta estas influencias, junto con la gran liberación de  $H_2$  observada para las muestras



MgE(PT), se considera, por un lado, que en comparación con las Mg210 (fig. **3-33**), a pesar de la similitud en los volúmenes liberados, el desempeño de las muestras analizadas en este caso fue relativamente peor, y por el otro lado, mejor que el de MgB(NaCl).

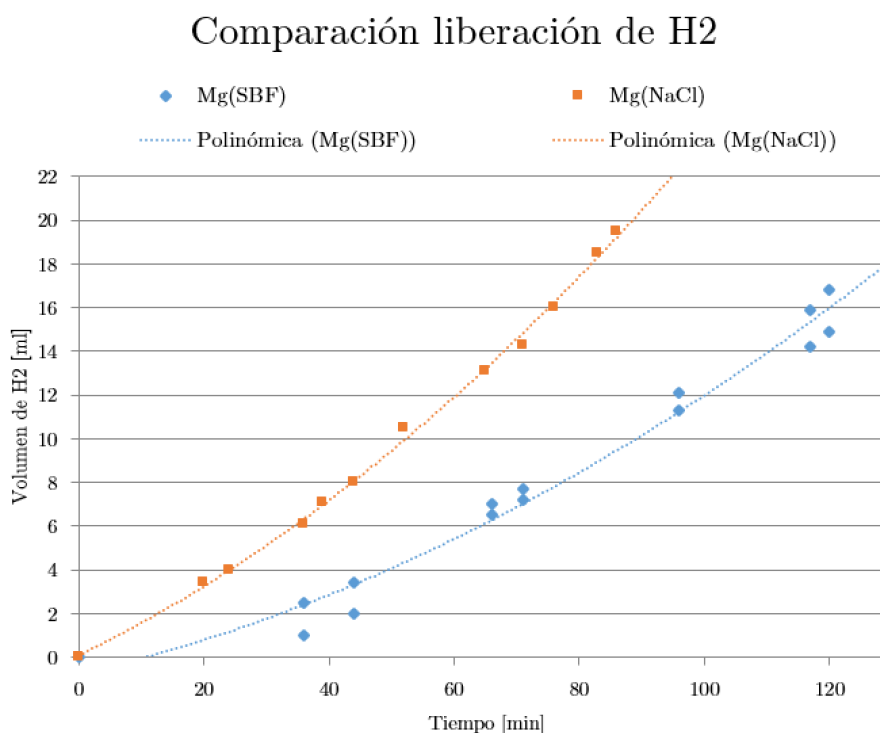


**Figura 3-35.** Comparación del desempeño del recubrimiento obtenido por electrodeposición en MgE(PT) con MgB(NaCl), en *NaCl*

Al haberse determinado en la sección 3.3.2.4 que el compuesto depositado en estas muestras era *HAp*, el desempeño en este ensayo estuvo lejos del esperado, y podría sospecharse de la influencia de los poros presentes tanto en el espesor del recubrimiento, como en la interfaz con el sustrato, a lo largo de toda esta superficie (sección 3.3.3.3). También la gran cantidad de depósitos amorfos observados, cuya composición específica no se determinó por EDS y que no se habían encontrado para Mg11 y Mg210f (sección 3.3.3.1), pudo haber tenido un rol determinante.

### 3.5. Evaluación final de desempeño

Para ejecutarla se siguió lo detallado en la sección 2.7. Los resultados obtenidos se dividen de acuerdo al método de evaluación utilizado: liberación de  $H_2$  y variación de masa ( $\Delta m$ ). Como punto de partida, en la fig. 3-36 se contrasta la evolución de las muestras sin recubrir MgB(NaCl) y MgB(SBF). A pesar de que la segunda estaba en contacto con un mayor número de sales e igual cantidad de iones  $Cl^-$  que la primera, presentó una disminución de aproximadamente 40 % en el volumen de  $H_2$  liberado.



**Figura 3-36.** Comparación del desempeño de la muestra sin recubrir en dos soluciones

En el estudio realizado por Xin et al. (2007) se muestran micrografías de piezas de  $Mg$  luego de ensayos en SBF a diferentes tiempos, y se sugiere que la corrosión comienza en los bordes de los granos, donde la segunda fase  $Al_{12}Mg_{17}$  está en contacto con la matriz  $Mg$ , por corrosión microgalvánica. Además, observaron que la fase  $\beta$  tenía un comportamiento pasivador en sentido lateral, en relación a la matriz, solo cuando era continua y abundante. Teniendo en cuenta esto, la causa de la acelerada corrosión que presentan las muestras



**Figura 3-37.** Muestra Mg210f2 luego de 8 horas en SBF.

podría ser la presencia de fase  $\beta$  no continua (sección 3.1.3.1) que promovió una corrosión generalizada, además de la porosidad de las muestras (sección 3.1.3.1) y los defectos de compactación de los polvos, ya que en estos ensayos se repitió lo observado en los preliminares en cuanto al desprendimiento en capas (fig. 3-37) en estados avanzados de degradación, para todos los casos.

En cuanto a la reducción del volumen liberado en SBF respecto a *NaCl*, esto puede deberse a la interacción de iones presentes en el fluido, como la precipitación de fosfatos de magnesio y apatitas en la superficie del sustrato, distinguida por EDS en el estudio Xin et al. (2007) a partir de las primeras 24 horas. A pesar de que en este proyecto se discute sobre muestras que permanecieron un tiempo menor en el fluido, el precipitado pudo haberse desarrollado debido a la cantidad de iones precursores presentes en SBF y a las condiciones favorables para el proceso, en este caso la temperatura y el pH.

En la tabla 3-6 se exponen los  $\Delta m$  registrados. Todas las tablas expresan un promedio entre los resultados de un par de muestras en cada caso. En la primer medición, un aumento se registró solo en la muestra MgB(SBF)1.1, mientras que luego de 10 días, ambas muestras habían aumentado su peso. Posiblemente esta variación se debió en una proporción muy pequeña al depósito de compuestos de calcio fosfato (del orden de las medidas por Xin et al. (2007) o menores, dado el corto tiempo de ensayo), y mucho mayor a productos de corrosión que pudieron haber progresado con el paso del tiempo por la acumulación de humedad en los espacios que se formaron en las muestras en el fluido, favorecido por el

almacenamiento de las muestras al aire y temperatura ambiente.

Al finalizar el ensayo se registró el cambio en el pH de la solución, el cual aumentó en una unidad con respecto al pH inicial, debido a la gran cantidad de  $H_2$  que generaba.

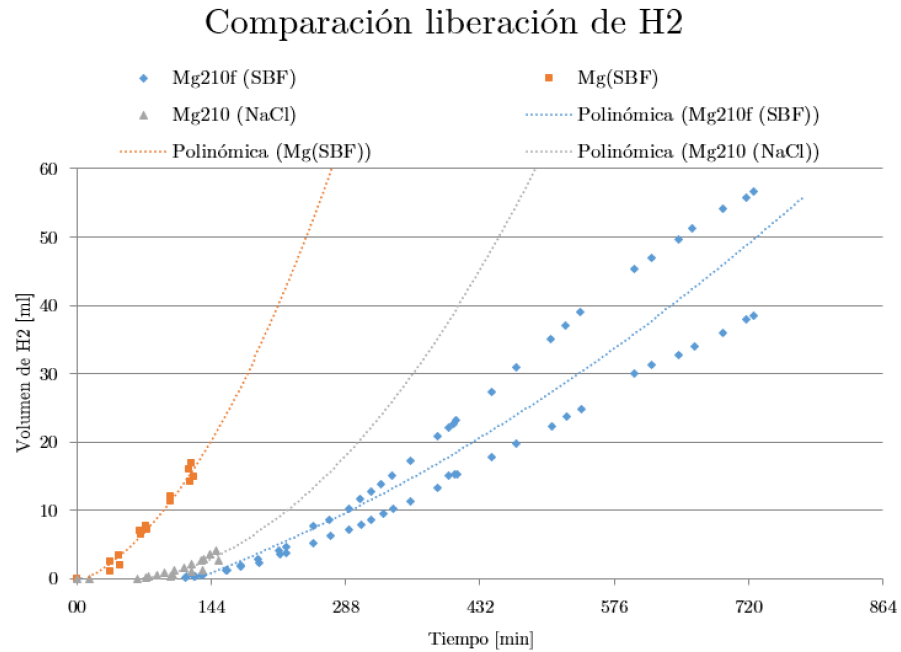
**Tabla 3-6.** Registro de variación de masa de muestras sin recubrir MgB(SBF) con respecto al pesaje inmediatamente anterior

Muestra	Tiempo de ensayo [horas]	Variación de masa [gr]	
		< 24hs	a 240 hs
MgB(SBF)	2	0.01865	0.0076

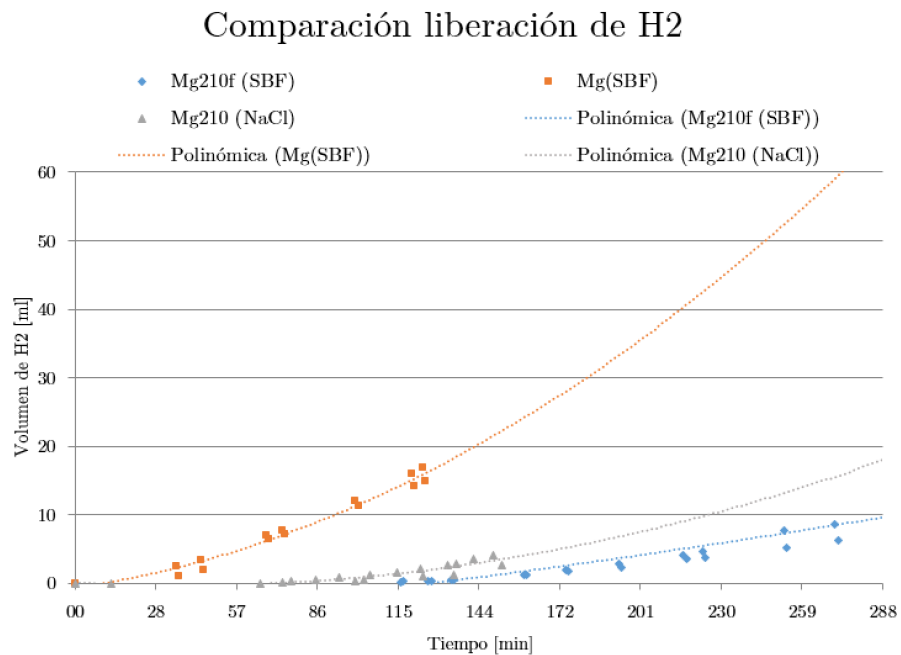
### 3.5.1. Recubrimientos de $HAp$ por inmersión

En la fig. 3-38 se presenta el desempeño de las muestras Mg210f tanto en SBF como en  $NaCl$ , contrastando con los resultados de MgB(SBF). Al igual que en el caso anterior, la liberación de  $H_2$  en SBF es menor que en  $NaCl$ . Al cabo de 120 minutos de ensayo, las muestras Mg210f(SBF) mostraron un desempeño 99 % mejor al de Mg(SBF), con volúmenes liberados de 15.85 ml y 0.2 ml, respectivamente. En la investigación de (Hiromoto, 2015) se demostró que el recubrimiento de  $HAp$  tiene la capacidad de autorepararse en los fluidos simulados, valiéndose de las características de los iones presentes, sobre todo de su capacidad de conversión. Cuando un fluido de este tipo contacta con una superficie desnuda de  $Mg$ , se produce una capa de conversión primaria compuesta principalmente por hidróxidos o fosfatos de magnesio, seguida por la precipitación de fosfatos de calcio; logrando disminuir el proceso de corrosión en alguna medida.

En nuestro caso, al efecto positivo de estos fenómenos se contrapuso inicialmente la irregularidad de los recubrimientos, que pudo haber evitado que se depositen productos de corrosión en los puntos donde la liberación de  $H_2$  fue continua. Luego, y como factor clave, se tuvo la estructura débilmente compactada propia del sustrato, lo cual provocó que las capas superficiales protegidas se desprendan y dejen expuesta nuevas superficies desnudas. A esto último se añadió la separación progresiva de la resina del sustrato debido a corrosión en hendidura.



**Figura 3-38.** Comparación del desempeño de las muestras recubrimientas de *HAp* en ensayos de liberación de  $H_2$  en NaCl y SBF, en contraste con MgB(SBF)



**Figura 3-39.** Primeros minutos de la comparación de la fig. 3-38

La tabla **3-7** presenta la variación de masa de las muestras ensayadas. El aumento registrado en los primeros pesajes se debió a la acumulación de humedad y depósito de productos de corrosión. Se observa que a partir de las 8 horas de ensayos se comenzaron a registrar las primeras pérdidas de peso, aunque de forma rápida lo que sugiere que la pérdida progresiva del recubrimiento llega a un límite en donde marca una evolución exponencial en la degradación de la superficie expuesta, además de lo mencionado anteriormente.

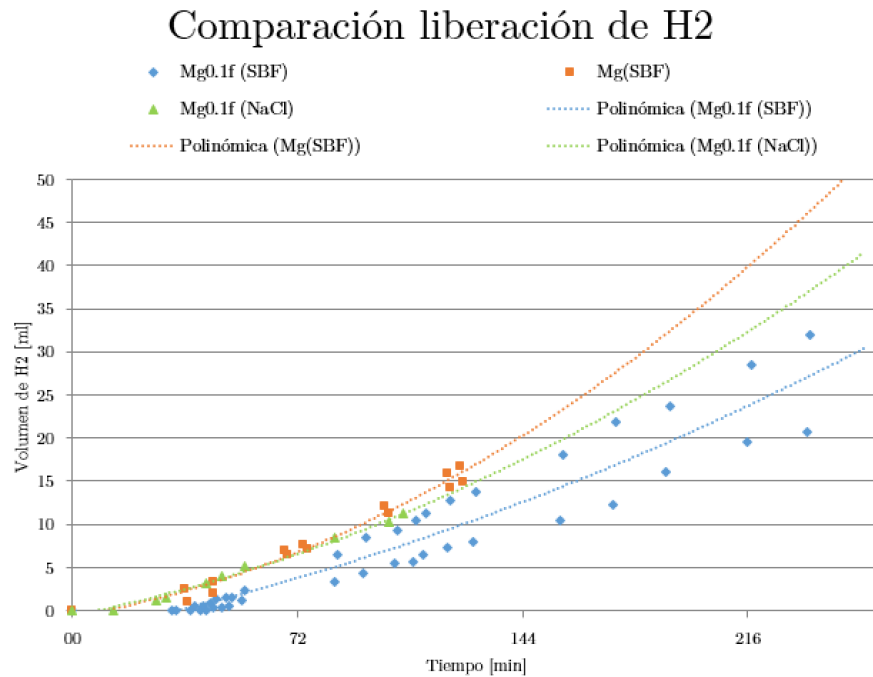
**Tabla 3-7.** Registro de variación del peso de muestras recubiertas con *HAp* (Mg210f), cada una respecto al pesaje anterior

Muestra	Tiempo de ensayo [horas]	Variación de masa [gr]	
		< 24hs	240 hs
Mg210f1	4	+0.0053	+0.0033
Mg210f2	8	-0.0187	+0.0028
Mg210f3	9	+0.0376	+0.0037
Mg210f4	10	-0.0582	-0.0006
Mg210f5	11	-0.0853	+0.0013
Mg210f6	12	-0.0514	-0.0001

El registro de los valores finales de cada par de muestras retiradas evidencio un aumento progresivo en el tiempo, siendo la diferencia final luego de 12 horas de ensayo de 3 unidades con respecto a la inicial. Si bien el aumento es significativo el recubrimiento logra retrasar significativamente la corrosión y tiene gran potencialidad de mejorar con nuevas condiciones, tanto en los sustratos como en las propias del tratamiento.

### 3.5.2. Recubrimientos de $KMgF_3$ y $MgF_2$

En la fig. **3-40** se puede observar el resultado del ensayo de liberación de  $H_2$  de las muestras Mg0.1f en SBF. Puede verse que al cabo de 120 minutos de ensayo, las muestras Mg0.1f(SBF) mostraron un desempeño 46% mejor al de Mg(SBF).



**Figura 3-40.** Comparación del desempeño de las muestras Mg0.1 y Mg0.1f en *NaCl* y SBF, respectivamente, en los primeros minutos de ensayo, junto con el de MgB(SBF)

Las apreciaciones macroscópicas del proceso repitieron a las mencionadas para el mismo tipo de recubrimiento en *NaCl*, aunque, al igual que en los casos recién expuestos, la evolución del gas se vio retrasada en SBF. Una de las muestras manifestó un proceso mucho más acelerado que la otra, probablemente por defectos superficiales. La relación entre el comportamiento en *NaCl* y en SBF coincide con lo expuesto en Alonso et al. (2012), donde se midió una menor pérdida de  $F^-$  depositado sobre *Mg* en SBF que en *NaCl*. Los autores sugirieron además que el aumento de pH superficial provocado por la generación de  $H_2$  inducía la precipitación de fosfatos, y que estos protegían frente a las picaduras.

La tabla 3-8 presenta las diferencias entre los pesajes. Se observó un aumento de peso en las primeras muestras medidas, coincidiendo con los resultados de las Mg210f, también debido a la precipitación de productos de corrosión y a la humedad incorporada durante el ensayo. A partir de las 4 horas, se hizo evidente la pérdida de peso, en concordancia con el comienzo del deterioro del encapsulado que delimitaba el área expuesta, provocando una realimentación positiva en el proceso de corrosión. Si bien los resultados aparentan ser

comparables a los expuestos en la sección 3.5.1, se debe recordar que el presente ensayo tuvo la mitad de duración, dado el desempeño del recubrimiento relativamente peor.

**Tabla 3-8.** Registro de variación del peso de muestras tratadas en KF (Mg0.1f), cada una respecto al pesaje anterior

Nro muestra	Tiempo de ensayo [horas]	Variación de masa [gr]	
		< 24hs	240 hs
Mg0.1f1	1	+0.0128	+0.0026
Mg0.1f2	2	+0.0078	+0.0059
Mg0.1f3	3	+0.0015	+0.0068
Mg0.1f4	4	-0.0370	+0.0083
Mg0.1f5	5	-0.0435	+0.0075
Mg0.1f6	6	-0.1873	+0.0478

La diferencia entre el pH inicial y el pH final pasando las 6 horas de ensayo fue de 3 unidades. Con respecto al recubrimiento anteriormente estudiado, se comprueba que posee el mismo aumento de pH en la mitad del tiempo de ensayo, además de un volumen de  $H_2$  similar con una pérdida de masa mayor, evidenciando una baja aptitud para proteger a los sustratos frente a la corrosión.

### 3.6. Comparación entre métodos de fabricación de los sustratos

Al comparar el desempeño de las muestras MgB(SBF) con las de una pieza fundida de la misma aleación en SBF dentro de las pruebas finales (2.7), se observó una gran diferencia entre el comportamiento de ambos tipos de muestras. Las reacciones fueron mucho más vigorosas en las primeras, lo que pudo deberse principalmente a los poros existentes entre las partículas, que se presentaban en forma continua entre diferentes capas de la muestra y eran abundantes incluso a nivel microscópico (sec. 3.1.3.1).



## 4 Conclusión

A partir de lo realizado se arribó a las siguientes conclusiones:

- Se logró obtener recubrimientos sobre piezas de aleación de magnesio AZ91D mediante técnicas de conversión y deposición. En el marco de las primeras, las superficies de las muestras se recubrieron aplicando tratamientos de inmersión en dos soluciones, de calcio y fosfato, por un lado, y de flúor y potasio, por el otro. Dentro de la segunda técnica, se recubrieron las muestras valiéndose de electrodeposición, a corriente constante en solución de calcio y fosfato.
- Se caracterizó la composición y morfología de los depósitos superficiales obtenidos en base a los estudios propuestos. Los resultados del análisis de los patrones obtenidos por DRX confirmaron la presencia de  $HAp$ ,  $KMgF_3$  y  $MgF_2$ , correspondiendo a lo esperado en cada método. Las imágenes de SEM de los recubrimientos permitieron relacionar la morfología con el comportamiento frente a la corrosión. Por medio de EDS se confirmó la presencia de los elementos que conformaban las fases reconocidas anteriormente y se demostró que podrían existir otros compuestos no identificados en la superficie de los mismos. En cuanto al recubrimiento de  $HAp$  por inmersión, los resultados obtenidos se correspondieron con las variaciones aplicadas en los tratamientos.
- Se evaluó el desempeño de las muestras recubiertas, en una solución de  $NaCl$  en condiciones fisiológicas, resultando un método efectivo y económico para valorar de forma preliminar el comportamiento frente a la corrosión. Las pruebas en SBF en las mismas condiciones, brindaron información sobre la interacción entre los iones presentes

y los recubrimientos. A partir de la evaluación preliminar se descartó el recubrimiento de *HAp* obtenido por electrodeposición ya que su desempeño no se consideró favorable. Por medio de la evaluación en SBF de las piezas recubiertas por inmersión, se determinó que el recubrimiento de *HAp* logró retrasar significativamente el inicio de la corrosión del sustrato con respecto al recubrimiento de compuestos fluorados y a la muestra desnuda. En esta instancia se pudo identificar la importante influencia negativa ejercida por las características estructurales de las piezas tratadas, inherentes al método de fabricación, en la efectividad de los recubrimientos.

Por lo tanto, se han cumplido los objetivos específicos propuestos, y mediante esto, se pudo evaluar la resistencia a la corrosión en condiciones biológicas, de muestras de aleación de magnesio AZ91D recubiertas. De dicha evaluación se concluye que el desempeño de las muestras fue satisfactorio como un primer acercamiento a su optimización, ya que la velocidad de las reacciones es aún mayor a la deseada.

## Trabajo a futuro

En base a lo experimentado se proponen las siguientes líneas de trabajo:

- Mejorar la caracterización de la aleación de magnesio AZ91D sinterizada en el Laboratorio de Materiales y Tecnología en cuanto a microestructura, fases presentes, grado de porosidad y forma de poros.
- Comparar el desempeño de muestras fabricadas con distintos tamaños de partículas con el fin de disminuir la porosidad de los sustratos.
- Modificar las variables de proceso en la formación de los recubrimientos, como por ejemplo utilizar *Ca-EDTA* de grado analítico, para tratar de aumentar los espesores y adherencia de los mismos, con el fin de mejorar aun más la resistencia a la corrosión de la aleación.
- Evaluar la posibilidad de utilizar nuevos métodos de recubrimientos biocompatibles sobre estas aleaciones de magnesio (PVD, CVD, capas poliméricas).



## Bibliografía

- Alonso, C., Del Valle, J., Gamero, M., and de Mele, M. F. L. (2012). Do phosphate ions affect the biodegradation rate of fluoride-treated mg? *Materials Letters*, 68:149–152.
- ASM-International, Committee, A. I. H., and Committee, A. I. A. P. D. (1990). *Metals Handbook: Properties and selection*, volume 2. Asm International.
- Assadian, M., Jafari, H., Shahri, G., Morteza, S., Idris, M. H., and Almasi, D. (2016). Topography, wetting, and corrosion responses of electrodeposited hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite on magnesium. *Bio-medical materials and engineering*, 27(2-3):287–303.
- Atrens, A., Liu, M., Zainal Abidin, N., and Song, G.-L. (2011). Corrosion of magnesium (mg) alloys and metallurgical influence.
- Barber, J. and Rostron, C. (2013). *Pharmaceutical chemistry*. Oxford University Press.
- Bigi, A., Falini, G., Foresti, E., Ripamonti, A., Gazzano, M., and Roveri, N. (1993). Magnesium influence on hydroxyapatite crystallization. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 49(1):69–78.
- Biotronik Magmaris (30 de Agosto de 2017). [www.magmaris.com](http://www.magmaris.com).
- Bodelón, O. G. (2015). *Biomateriales metálicos endoprotésicos: biocompatibilidad y biodegradación*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid.
- Böse, D., Eggebrecht, H., Haude, M., Schmermund, A., and Erbel, R. (2006). First absorbable metal stent implantation in human coronary arteries. *American Heart Hospital Journal*, 4(2):128–130.

- Cao, Q., Huang, F., Zhuang, Z., and Lin, Z. (2012). A study of the potential application of nano-mg (oh) 2 in adsorbing low concentrations of uranyl tricarbonate from water. *Nanoscale*, 4(7):2423–2430.
- Chen, X., Birbilis, N., and Abbott, T. (2011). Review of corrosion-resistant conversion coatings for magnesium and its alloys. *Corrosion*, 67(3):035005–1.
- Chikara, O. (2009). How to prepare the simulated body fluid (sbf) and its related solutions, proposed by kokubo and his colleagues. *Graduate school of materials science, Nara Institute of Science and Technology*.
- Fox, C., Ramsoomair, D., and Carter, C. (2001). Magnesium: its proven and potential clinical significance. *Southern medical journal*, 94(12):1195–1202.
- Fujishiro, Y., Yabuki, H., Kawamura, K., Sato, T., and Okuwaki, A. (1993). Preparation of needle-like hydroxyapatite by homogeneous precipitation under hydrothermal conditions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 57(4):349–353.
- Gupta, M. and Ling, S. N. M. (2011). *Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites*. John Wiley & Sons.
- Hiromoto, S. (2015). Self-healing property of hydroxyapatite and octacalcium phosphate coatings on pure magnesium and magnesium alloy. *Corrosion Science*, 100:284–294.
- Hiromoto, S. and Tomozawa, M. (2011). Hydroxyapatite coating of az31 magnesium alloy by a solution treatment and its corrosion behavior in nacl solution. *Surface and Coatings Technology*, 205(19):4711–4719.
- Hiromoto, S. and Yamamoto, A. (2009). High corrosion resistance of magnesium coated with hydroxyapatite directly synthesized in an aqueous solution. *Electrochimica Acta*, 54(27):7085–7093.
- Hirschfelder, A. D. and Haury, V. G. (1934). Clinical manifestations of high and low plasma magnesium: dangers of epsom salt purgation in nephritis. *Journal of the American Medical Association*, 102(14):1138–1141.

- Hornberger, H., Virtanen, S., and Boccaccini, A. (2012). Biomedical coatings on magnesium alloys—a review. *Acta biomaterialia*, 8(7):2442–2455.
- Kannan, M. B. and Wallipa, O. (2013). Potentiostatic pulse-deposition of calcium phosphate on magnesium alloy for temporary implant applications—an in vitro corrosion study. *Materials Science and Engineering: C*, 33(2):675–679.
- Karageorgiou, V. and Kaplan, D. (2005). Porosity of 3d biomaterial scaffolds and osteogenesis. *Biomaterials*, 26(27):5474–5491.
- Lucci, R. (2015). *Reciclado de magnesio: recuperación de la aleación AZ91 a partir de virutas de mecanizado*. PhD thesis, Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Mahmudi, R., Kabirian, F., and Nematollahi, Z. (2011). Microstructural stability and high-temperature mechanical properties of az91 and az91+ 2re magnesium alloys. *Materials & Design*, 32(5):2583–2589.
- Mao, L., Shen, L., Chen, J., Wu, Y., Kwak, M., Lu, Y., Xue, Q., Pei, J., Zhang, L., Yuan, G., et al. (2015a). Enhanced bioactivity of mg–nd–zn–zr alloy achieved with nanoscale mgf<sub>2</sub> surface for vascular stent application. *ACS applied materials & interfaces*, 7(9):5320–5330.
- Mao, Z.-L., Yang, X.-J., Zhu, S.-L., Cui, Z.-D., and Li, Z.-Y. (2015b). Effect of na<sup>+</sup> and naoh concentrations on the surface morphology and dissolution behavior of hydroxyapatite. *Ceramics International*, 41(3):3461–3468.
- Milne, R. (2015). *Recuperación pulvimetalúrgica de aleación de magnesio AZ91D con fines estructurales*. PhD thesis, Tesis de grado, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.
- Moravej, M. and Mantovani, D. (2011). Biodegradable metals for cardiovascular stent application: interests and new opportunities. *International journal of molecular sciences*, 12(7):4250–4270.

- Naroo, G., Yadgir, T. A., Nasim, B., and Skaf, O. (2013). Patient on acs pathway–hypomagnesaemia a contributory factor to myocardial ischemia. In *Ischemic Heart Disease*. InTech.
- NIH-Consens-Statement (1982). Clinical applications of biomaterials. 4(5):1–19.
- Oyane, A., Kim, H.-M., Furuya, T., Kokubo, T., Miyazaki, T., and Nakamura, T. (2003). Preparation and assessment of revised simulated body fluids. *Journal of biomedical materials research Part A*, 65(2):188–195.
- Passamai, V. E. (2014). *Caracterización biológica de piezas de magnesio y magnesio con hidroxiapatita*. PhD thesis, Tesis de grado, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Universidad Nacional de Córdoba.
- Pereda, M., Alonso, C., Burgos-Asperilla, L., Del Valle, J., Ruano, O., Perez, P., and De Mele, M. F. L. (2010). Corrosion inhibition of powder metallurgy mg by fluoride treatments. *Acta Biomaterialia*, 6(5):1772–1782.
- Pereda, M., Alonso, C., Gamero, M., Del Valle, J., and de Mele, M. F. L. (2011). Comparative study of fluoride conversion coatings formed on biodegradable powder metallurgy mg: The effect of chlorides at physiological level. *Materials Science and Engineering: C*, 31(5):858–865.
- Rezwan, K., Chen, Q., Blaker, J., and Boccaccini, A. R. (2006). Biodegradable and bioactive porous polymer/inorganic composite scaffolds for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 27(18):3413–3431.
- Schweigel, M. and Martens, H. (2000). Magnesium transport in the gastrointestinal tract. *Front Biosci*, 5:D666–D677.
- Shahri, S. M. G., Assadian, M., and Idris, M. H. (2016). Hydroxyapatite and fluoridated hydroxyapatite coatings and their effects on commercially pure magnesium corrosion response. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, pages 1–8.



- Song, G. and Atrens, A. (2003). Understanding magnesium corrosion—a framework for improved alloy performance. *Advanced engineering materials*, 5(12):837–858.
- Song, Y., Zhang, S., Li, J., Zhao, C., and Zhang, X. (2010). Electrodeposition of ca-p coatings on biodegradable mg alloy: in vitro biomineralization behavior. *Acta Biomaterialia*, 6(5):1736–1742.
- Speakman, S. A. (2013). Introduction to x-ray powder diffraction data analysis. *Center for Materials Science and Engineering at MIT, USA Google Scholar*.
- Syntellix Magnezix (2016). [www.syntellix.de/en/products/technology.html](http://www.syntellix.de/en/products/technology.html).
- Thomann, M., Krause, C., Angrisani, N., Bormann, D., Hassel, T., Windhagen, H., and Meyer-Lindenberg, A. (2010). Influence of a magnesium-fluoride coating of magnesium-based implants (mgca0. 8) on degradation in a rabbit model. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 93(4):1609–1619.
- Tomozawa, M. and Hiromoto, S. (2011). Microstructure of hydroxyapatite-and octacalcium phosphate-coatings formed on magnesium by a hydrothermal treatment at various ph values. *Acta Materialia*, 59(1):355–363.
- Tomozawa, M., Hiromoto, S., and Harada, Y. (2010). Microstructure of hydroxyapatite-coated magnesium prepared in aqueous solution. *Surface and Coatings Technology*, 204(20):3243–3247.
- Ungár, T. (2004). Microstructural parameters from x-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8):777–781.
- Venina dos Santos, Rosmary Nichele Brandalise, M. S. a. (2017). *Engineering of Biomaterials*. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering. Springer International Publishing, 1 edition.
- Vormann, J. (2003). Magnesium: nutrition and metabolism. *Molecular aspects of medicine*, 24(1):27–37.

- Warren, B. E. (1969). *X-ray Diffraction*. Courier Corporation.
- Watson, R. R., Preedy, V. R., and Zibadi, S. (2012). *Magnesium in Human Health and Disease*, chapter 1. Springer Science & Business Media.
- WetterlövCharyeva, O. (2017). Magnesium screws and plates for bone augmentation: a new concept in dental surgery. *JSM Dental Surgery*, 2(1):1011.
- Windhagen, H., Radtke, K., Weizbauer, A., Diekmann, J., Noll, Y., Kreimeyer, U., Schavan, R., Stukenborg-Colsman, C., and Waizy, H. (2013). Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study. *Biomedical engineering online*, 12(1):62.
- Xin, Y., Hu, T., and Chu, P. (2011). In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: a review. *Acta biomaterialia*, 7(4):1452–1459.
- Xin, Y., Liu, C., Zhang, X., Tang, G., Tian, X., and Chu, P. K. (2007). Corrosion behavior of biomedical az91 magnesium alloy in simulated body fluids. *Journal of Materials Research*, 22(7):2004–2011.
- Zheng, Y. (2015). *Magnesium alloys as degradable biomaterials*. CRC Press.
- Zheng, Y., Gu, X., and Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77:1–34.