

E.T.S. de Ingeniería Industrial, Informática
y de Telecomunicación

Desarrollo y puesta a punto de ensayos de
corrosión específicos para aleaciones de Mg de
uso biomédico



Grado en Ingeniería Biomédica

Trabajo Fin de Grado

Angela Sáenz Muñoz

Rafael Rodríguez Trías

José Antonio García Lorente

Pamplona, 9 de junio de 2022

upna

Universidad Pública de Navarra
Nafarroako Unibertsitate Publikoa

Resumen

El objetivo del Trabajo Fin de Grado es, en primer lugar, el estudio y análisis de los materiales metálicos más empleados en la fabricación de implantes biomédicos, prestando especial atención al Magnesio.

Se comentan los ensayos de corrosión más utilizados para analizar la tasa corrosiva de estos elementos y se llevan a cabo parte de estos experimentos en el laboratorio para muestras de aleaciones de Magnesio. Se cuenta con muestras que presentan recubrimiento mediante PVD para hacer un análisis comparativo con aquellas que no están recubiertas.

Se explica cuál ha sido el proceso llevado a cabo para realizar los ensayos de corrosión, especificando los valores utilizados para los diferentes parámetros de ensayo y generando tablas y graficas que muestran los resultados de estos. El objetivo de esta parte experimentar es valorar cuáles son los mejores parámetros de ensayo en función de los resultados obtenidos, así como ver las diferencias que se pueden dar si se aplica el recubrimiento a las muestras.

Palabras clave: Magnesio, in vitro, corrosión, biomaterial, implante, polarización, PVD.

Summary

The objective of the Final Degree Project is, first of all, the study and analysis of the most used metallic materials in the manufacture of biomedical implants, paying special attention to Magnesium.

The most commonly used corrosion tests to analyze the corrosive rate of these elements are discussed and part of these experiments are carried out in the laboratory for samples of Magnesium alloys. There are samples that are present PVD coating to make a comparative analysis with those that are not coated.

The process carried out to carry out the corrosion tests is explained, specifying the values used for the different test parameters and generating tables and graphs that show the results of these. The objective of this experimental part is to assess which are the best test parameters based on the results obtained, as well as to see the differences that can occur if the coating is applied to the samples.

Keywords: Magnesium, in vitro, corrosion, biomaterial, implant, polarization, PVD.

Agradecimientos

En primera instancia me gustaría agradecer a mis tutores, Rafael Rodríguez Trías y José Antonio García Lorente, por toda su ayuda y recomendaciones dadas para llevar a cabo el presente TFG.

A mi tutor Adrián Claver Alba, por toda la ayuda prestada para guiarme en todo el proceso llevado a cabo en el laboratorio.

Agradecer también al resto de compañeros de laboratorio que también me ofrecieron su ayuda en momentos de duda.

A la empresa Nano4Energy por proporcionar el equipo para realizar el proceso de PVD.

Gracias a TEKNIKER por proporcionar los datos del análisis GD-OES.

Índice

1. Introducción	6
2. Estado del arte para el uso de aleaciones de Magnesio en implantes biomédicos y problemas de corrosión	8
2.1. Justificación	8
2.1.1 Biomateriales para implantes médicos	8
2.1.2 Materiales metálicos empleados para implantes médicos	9
2.2. El magnesio y sus aleaciones	11
2.2.1 Características del metal base	11
2.2.2 Aleantes principales, designación, propiedades y aplicaciones	12
2.3 Aleaciones biodegradables para implantes	13
2.3.1 Magnesio	13
2.3.2 Hierro	15
2.3.3 Zinc	16
2.4. Técnicas de fabricación de implantes	17
2.5 Corrosión en aleaciones metálicas	19
2.5.1 Problemas de corrosión	19
2.5.2 Métodos de ensayo y control	20
3. Objetivos	30
4. Metodología	31
4.1 Materiales y recubrimientos utilizados	31
4.2 Caracterización superficial	34
4.2.1 Rugosidad	34
4.2.2 Angulo de contacto	34
4.3 Caracterización del recubrimiento	34
4.3.1 Perfil de composición por GDOES	34
4.3.2 Adherencia al sustrato	36
4.4 Ensayos de corrosión	36
4.4.1 Pérdida de masa	36
4.4.2 Medida de evolución de Hidrogeno	37
4.4.3 Monitorización del pH	39
4.4.4 Microscopia óptica	39
4.4.5 Polarización lineal	40
5. Análisis y discusión de resultados	43
5.1 Caracterización superficial	43

5.1.1 Rugosidad	43
5.1.2 Angulo de contacto	43
5.2 Caracterización del recubrimiento	45
5.2.1 Perfil de composición por GDOES	45
5.2.2 Adherencia al sustrato	45
5.3 Ensayos no polarizados	46
5.3.1 Pérdida de masa	46
5.3.2 Medida de la evolución del hidrógeno.....	50
5.3.3 Monitorización del pH.....	56
5.3.4 Microscopio óptico.....	57
5.3.5 polarización lineal.....	67
6. Conclusiones.....	75
7. Referencias.....	77

1. Introducción

El presente Trabajo de Fin de Grado forma parte de una contribución a la XVI Edición del Congreso Nacional de Materiales CNMAT22, que se celebrará del 28 de junio al 1 de julio en el Campus de Ciudad Real, de la Universidad de Castilla-La Mancha (UCLM). En este Congreso se exponen trabajos sobre los últimos avances en procesamiento, propiedades, caracterización y comportamiento de materiales con aplicaciones en múltiples campos tecnológicos.

El trabajo ha sido tutorizado por los docentes del departamento de ingeniería de la Universidad Pública de Navarra Rafael Rodríguez Trías y José Antonio García Lorente, así como el colaborador en proyectos de Investigación de la universidad, Adrián Claver Alba.

En primer lugar, se presenta un estudio bibliográfico referente al uso de los materiales metálicos para la fabricación de implantes biomédicos y centrado principalmente en el magnesio.

El Magnesio es un elemento que se está utilizando cada vez más en la industria biomédica debido a sus numerosas propiedades como su resistencia mecánica o biodegradabilidad, que hacen que sea una de las primeras opciones a la hora de fabricar los implantes. En el presente trabajo se comentan algunas de sus principales aplicaciones, así como sus aleantes y propiedades más características.

Además del magnesio, existen otra serie de aleaciones que se utilizan para la fabricación de implantes biodegradables, como es el caso del hierro y del zinc. Estos elementos cuentan también con óptimas propiedades mecánicas, sin embargo, su tasa de degradación es más baja que la del Magnesio. Aunque esto reduce los efectos de corrosión también hace que estos materiales sean menos biodegradables.

Las técnicas que más se utilizan para la fabricación de implantes son aquellas clasificadas dentro del grupo del método de fabricación aditiva, la cual supera en muchos aspectos a las técnicas predecesoras. Conociendo la aplicación del implante y su diseño estas técnicas consiguen óptimos resultados, reducidos en coste y con un alto grado de personalización para los pacientes.

Una de las grandes desventajas que presenta el magnesio y sus aleaciones es su alta velocidad de corrosión. Esta pérdida continua de material hace que el implante libere iones y partículas metálicas en las inmediaciones del implante que pueden resultar dañinas para el organismo. Además la corrosión hace que el implante pierda las ventajosas propiedades mecánicas que le aporta el magnesio, pudiendo derivar en fractura. Por lo tanto, la alta tasa corrosiva del magnesio reduce su biocompatibilidad y por consiguiente, su vida útil en el interior del cuerpo humano.

Se describen varios de ensayos de corrosión cuyo objetivo es evaluar cómo se produce este proceso en las aleaciones de metálicas, comentando la metodología y parámetros implicados en cada uno de ellos.

La parte final del trabajo consiste en la evaluación de la respuesta a varios de estos ensayos corrosivos de diversas muestras de Magnesio. Para ello se utilizarán tanto muestras sin recubrir como muestras que han sido sometidas previamente a un recubrimiento de TiN dopado con Cu mediante la técnica de deposición física de vapor (PVD).

Dichos ensayos se realizan en el laboratorio de biomateriales de la Universidad Pública de

Navarra. Se compara la diferencia de velocidad corrosiva de las muestras de magnesio en diferentes condiciones y variando los diversos parámetros que interfieren en cada uno de ellos.

Se evalúan los resultados obtenidos para determinar cuáles son las mejores condiciones de ensayo y para determinar las modificaciones superficiales más adecuadas para combatir la elevada tasa corrosiva.



Imagen 1. Logo CNMAT22.

2. Estado del arte para el uso de aleaciones de Magnesio en implantes biomédicos y problemas de corrosión

2.1. Justificación

2.1.1 Biomateriales para implantes médicos

Los dispositivos médicos cuentan con numerosas clasificaciones que permiten distinguirlos según su duración de uso, nivel de invasión en el cuerpo humano, grado de actividad, etc. (1)

En concreto, al clasificarlos en función del nivel de invasividad o interacción que tienen con el organismo los dividimos en dos grandes grupos: externos o no implantables e internos o implantables, lo que conocemos como implantes. Las prótesis externas son las que están en contacto con la piel o con las mucosas, mientras que los implantes son los que se introducen totalmente dentro del cuerpo humano. (2,3)

A su vez, los implantes se dividen en dos categorías según su durabilidad: temporales y permanentes. Los implantes temporales tienen la función de reparar una fractura mientras tenga lugar el trastorno y normalmente son retirados una vez completada la reparación. Estos pueden tener una finalidad terapéutica o exploradora. Por el contrario, los implantes permanentes deben reemplazar el tejido de forma definitiva a lo largo de la vida del paciente (4,5). Se emplean para restaurar una función estática o dinámica, como puede ser el caso de las prótesis articulares, los marcapasos o las válvulas cardiacas entre otras. (2)

Para que los implantes cumplan estas funciones, se deben fabricar con los biomateriales más adecuados, que permitan sustituir el tejido óseo y afrontar los dos principales procesos que se dan en el mismo: generación de hueso u osteogénesis y pérdida de hueso u osteoclastia. (4)

Las definiciones que existen para describir a los biomateriales son muchas hoy en día. Una de las más acertadas define biomaterial como aquella sustancia diseñada para que, sola o formando parte de un sistema más complejo, permita dirigir, a través de su interacción con un sistema vivo, la evolución de cualquier proceso de diagnóstico o terapia (5). Es decir, se trata de un material del que se espera que interaccione con sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo humano. (6)

Estos biomateriales se pueden clasificar según su origen en 2 grandes grupos: naturales o sintéticos (5,7). Dentro del segundo grupo encontramos 4 subgrupos: cerámicos, poliméricos, metálicos y los materiales compuestos, formados por la combinación de más de uno del resto de subgrupos. (5,2)

Los biomateriales que se utilicen para la fabricación de implantes ya sean temporales o permanentes, deben cumplir con las expectativas de biocompatibilidad, tener optimas propiedades mecánicas y ser biodegradables en la medida que requiramos para el implante.

La biocompatibilidad es la propiedad de los biomateriales para realizar su función deseada en el marco de una terapia médica, sin provocar efectos locales o sistémicos indeseables en el organismo afectado, generando una respuesta celular o tisular beneficiosa apropiada en esa situación específica y optimizando el desempeño clínicamente relevante de esa terapia. (2)

Depende de dos factores principales: la reacción huésped inducida por el material y la degradación propia del material al encontrarse en el medio fisiológico. (6) Por lo tanto, debemos escoger certeramente los biomateriales con los que se fabrique el implante para

evitar respuestas trombogénicas, tóxicas, alérgicas o inflamatorias una vez introducido el dispositivo en el organismo. (2)

Los materiales biodegradables son mayoritariamente los biopolímeros y los metales biodegradables (8). En el caso de los metales biodegradables, esta propiedad hace que se degraden después de la corrosión, sin afectar al medio circundante. Es importante que los biomateriales también sean bioabsorbibles, para que los productos que resultan de la degradación puedan ser metabolizados y excretados sin producir ningún daño. Por lo tanto, también hay que evitar que los residuos que se obtienen de la degradación sean tóxicos. (5)

En cuanto a las propiedades mecánicas del biomaterial, resulta evidente que estas tienen que asemejarse lo máximo posible a las del hueso donde se va a colocar. La mecanicidad está determinada principalmente por la resistencia a tracción, resistencia a compresión, el módulo de Young y la tenacidad del biomaterial. El módulo de Young del hueso cortical se encuentra entre los 10 y 40 GPa y el del hueso medular esta es más bajo, desde 0,2 a 0.5 GPa aproximadamente. (5)

2.1.2 Materiales metálicos empleados para implantes médicos

En este trabajo nos centraremos en los materiales metálicos y su papel en los implantes médicos. Este tipo de materiales se emplean en la fabricación de numerosos dispositivos médicos, como es el caso por ejemplo de tornillos, clavos, catéteres o de implantes (articulares, dentales, etc.) (5,3) Su uso es creciente, ya que permiten la continuidad y alineación de los fragmentos óseos, así como la transmisión de la carga durante la formación temporal ósea que se genera en la zona de fractura. (5)

Entre las cualidades de los materiales metálicos destacan sus propiedades mecánicas. Tienen la capacidad de soportar cargas elevadas debido a su gran ductilidad, así como un elevado módulo y límite elástico, que le aportan una importante resistencia a la fractura. Además, poseen una alta resistencia mecánica al desgaste y al impacto. Se trata de materiales que se asemejan en alta medida al tejido óseo. (5,3)

Sin embargo, uno de los grandes problemas de los implantes metálicos es que al tener un módulo elástico muy alto en relación con el del tejido óseo pueden provocar el efecto conocido como apantallamiento de tensiones. Este fenómeno provoca que al caminar toda la carga caiga sobre la prótesis, lo cual favorece la fractura tanto del hueso como del propio implante en la mayoría de los casos debida a reabsorción y pérdida de masa ósea. (5)

Otra desventaja de los metales es el hecho de que la mayoría de ellos tienen baja biocompatibilidad, afectada por una gran facilidad de corrosión en ambientes fisiológicos. Esto dificulta mucho la labor de implantación y de permanencia de los implantes en el cuerpo humano, además de que hace posible la liberación de iones que pueden resultar dañinos para el organismo. (1,5). Por último, se trata de materiales que presentan una elevada densidad y rigidez, haciéndolos más pesados e incómodos de emplear. (5)

Los metales más empleados para el diseño de implantes médicos son el Hierro, el Cobalto, el Titanio, el Magnesio y sus correspondientes aleaciones. Además de estos metales también se incluyen el Zinc, la plata y el Tántalo entre muchos otros, pero cuyo uso está menos presente en esta área. (5,3)

Material	Módulo de Young (GPa)	Ventajas	Desventajas	Principales aplicaciones
Aceros inoxidables	170-210	-Bajo coste -Alta disponibilidad -Buena biocompatibilidad -Alta resistencia a la corrosión -Tenacidad -Buena fabricación	-Pesado y rígido. Puede producir distorsión ósea -Modulo muy alto -Mala resistencia al desgaste. -No degradable -Puede provocar protección contra el estrés.	Implantes totales de cadera, implantes temporales (clavos, placas, tornillos), implantes dentales
Ti y sus aleaciones	110-120	-Biocompatibilidad. Fomenta el crecimiento de tejidos -Resistencia a la fatiga -Resistencia a la corrosión -Poco pesado	-Baja resistencia al desgaste -Alto modulo elástico -Caro -Baja ductilidad de flexión	Prótesis coclear, ósea y articular, implantes dentales e implantes totales de cadera (vástago y copa), válvulas cardíacas artificiales, marcadores de posición.
Co y sus aleaciones	210-250	-Resiste al desgaste -Resistente a la corrosión -Resistente a la fatiga -Biocompatibilidad	-Baja disponibilidad -Menor biocompatibilidad que Ti -Alta densidad -Partículas de desgaste -Alto modulo elástico	Prótesis de cadera totales (MoP, MoM), placa ósea, tornillos, implantes dentales
Mg y sus aleaciones	38-65	-Biocompatibilidad -Biodegradable -Bioabsorbible -Propiedades mecánicas similares a las del hueso -Bajo modulo elástico -Poco pesado	-Rápida corrosión -Evolución de H ₂ durante la degradación	Implantes biodegradables y ortopédicos, stents

Tabla 1. Resumen de las características de los materiales metálicos más empleados para la fabricación de implantes biomédicos.

Entre las aleaciones metálicas cabe destacar el llamado AISI 316, un acero inoxidable austenítico ampliamente utilizado debido a su buena biocompatibilidad y elevada resistencia a la corrosión, además de su gran ductilidad. El cromo que compone esta aleación es lo que forma la capa de óxido que le aporta esta alta resistencia a corrosión. (9)

Aun mayor es el contenido en cromo de las aleaciones más destacables de Co, el Co-Cr (9), y que hace de este material una gran opción para prótesis de cadera. (5).

En el caso del Ti, aparte de emplear Ti puro, se suele emplear la aleación en forma bifásica Ti6Al4V para partes de prótesis no sometidas a fricción, pues su principal desventaja es su baja resistencia al desgaste (9,10). Además, destaca su aleación con Níquel (Ni-Ti), cuya propiedad de memoria de forma hace que sea una de las más usadas en la fabricación de stents vasculares y de prótesis dentales (10).

Por otra parte, las aleaciones de Magnesio son cada vez más interesantes, pues si se consigue controlar su velocidad de corrosión, su propiedad de biodegradabilidad y sus buenas propiedades mecánicas hacen de este material una estupenda opción para implantes.

2.2. El magnesio y sus aleaciones

2.2.1 Características del metal base

El Magnesio (Mg^{2+}) es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano (24) y también es el cuarto elemento más abundante en la tierra (5). Además, es el segundo catión intracelular más importante y es cofactor de más de 300 reacciones enzimáticas. (25) Debido a su alta presencia en el cuerpo humano, se trata de un elemento no tóxico. (5, 26)

Aproximadamente el 90% de la masa total del Mg que hay en el cuerpo se almacena en los huesos (65%), músculos y tejidos blandos no musculares. Es el principal componente estructural del hueso, aportándole resistencia y favoreciendo su formación. Además, previene la osteoporosis, una enfermedad caracterizada por la pérdida de densidad de masa ósea y que favorece la fractura. (27,25)

Es ligero (posee una densidad de $1,738 \text{ g/cm}^3$), superior a la de los siguientes elementos más usados, el aluminio y el acero. (5,5) Posee una conductividad térmica y eléctrica media-alta y no es magnético. El módulo elástico del magnesio puro es 43 GPa, un bajo valor que evita problemas de protección contra el estrés (pérdida de densidad ósea).

Otra de las grandes ventajas de este elemento es que puede ser mecanizado mediante métodos convencionales, lo cual facilita en gran medida su desarrollo e implantación. (5) Muchos estudios in vitro muestran la capacidad que tiene de favorecer la proliferación y migración en las células óseas. (25)

Una de sus principales propiedades y que hacen que el magnesio destaque frente a otros elementos metálicos es que es reabsorbible y biodegradable, lo cual evita una segunda intervención para retirar el implante del organismo y previene la formación de células gigantes de cuerpo extraño en las inmediaciones de los implantes permanentes. (25)

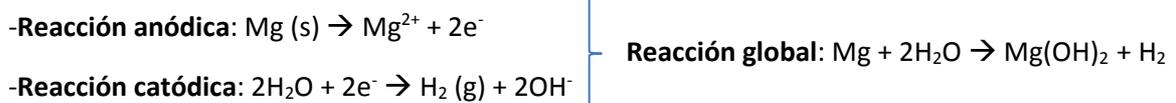
Estas propiedades han favorecido su uso para la fabricación de scaffolds o plantillas, ya que les proporcionan un nivel de porosidad y una estructura que favorece la formación y remodelación de hueso. (25)

Debido a su importante papel en las funciones celulares, el magnesio es el tercer elemento metálico más empleado en la biomedicina, destacando su uso para sustituciones temporales. (5, 26)

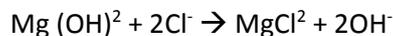
Sin embargo, el magnesio tiene una gran velocidad de degradación, la cual depende del tamaño del implante y de la vascularización existente en la zona. Esto supone un inconveniente ya que hace que se pierdan las propiedades mecánicas del implante demasiado rápido, lo cual puede dar lugar a fractura. (25)

Como se mostraba anteriormente en la **Tabla 1**, una de las grandes problemáticas de este biomaterial es que tiene una baja resistencia a la corrosión, lo cual se refleja en su bajo potencial electroquímico estándar ($E^\circ = -2.37 \text{ V}$) (6)

La reacción de corrosión del Magnesio en el medio acuoso es: (29,28)



El magnesio reacciona con el contenido en agua del fluido interno del cuerpo, generando hidrogeno e hidróxido de magnesio. El hidróxido de magnesio actúa de capa protectora cuando el pH está por encima de un valor de 11,5. En caso contrario, que es lo que ocurre en el medio fisiológico, esta capa se disuelve. A su vez este hidróxido puede reaccionar con los iones cloruro del entorno, acelerando aún más la disolución según la siguiente reacción: (29,28)



Además, el hidrogeno que proviene de su degradación en los scaffolds amplía los poros ya existentes y aumenta el espacio para células invasoras y células sanguíneas, lo cual beneficia la anterior comentada capacidad de regeneración ósea. (13)

Es por esta alta tasa de degradación que los ensayos de corrosión son tan necesarios para medir y valorar este aspecto, especialmente para este tipo de metal y sus aleaciones, pues de otro modo implantarlos en el cuerpo humano podría ser altamente perjudicial para el paciente.

2.2.2 Aleantes principales, designación, propiedades y aplicaciones.

Para controlar esta alta tasa de corrosión el Magnesio puro se pueden tomar 2 caminos diferentes: aplicar recubrimientos o alearlo con otros elementos que mejoren sus propiedades mecánicas y su biocompatibilidad (26). Hoy en día las aleaciones de magnesio son muy utilizadas para implantes biodegradables, en aplicaciones cardiovasculares y ortopédicas. (31)

Es importante escoger correctamente los elementos que harán de aleantes, de forma que obtengamos una versión mejorada del material sin introducir nuevos efectos adversos.

Los principales aleantes empleados son: Al, Zn, Mn, Zr o tierras raras (WE43, LAE 442). (5,26) El uso de aleantes con un potencial electroquímico cercano al del Magnesio (-2,37 V) y con una alta solubilidad sólida en el Magnesio mejora en gran medida la resistencia a corrosión. El uso de elementos no tóxicos como el Zr o el Y impiden respuestas tisulares locales y favorecen la bioadsorción. (22)

Las aleaciones de magnesio se **designan** siguiendo las normas de la *American Society for Testing and Materials o ASTM*, una organización internacional dedicada a definir y establecer normas de consenso voluntarias (26).

Esta designación se realiza mediante un código de 4 dígitos. Las dos primeras letras identifican los dos elementos aleantes principales, es decir, aquellos presentes en mayor cantidad (ordenados en forma decreciente según porcentajes, o alfabéticamente si los elementos se encuentran en igual proporción) (26).

Los siguientes dos números enteros indican los respectivos porcentajes en peso de estos aleantes principales en la aleación. Es posible que al final del código aparezca una letra, que indica un aleante minoritario o nivel de impurezas. (26,5) Un ejemplo sería la aleación AM50, que contiene un 5% de Aluminio y un 0.3% de Manganeso.

Código ASTM	Elemento aleante	Código ASTM	Elemento aleante
A	Aluminio	M	Manganeso
B	Bismuto	N	Niquel
C	Cobre	P	Plomo
D	Cadmio	Q	Plata
E	Tierras raras	R	Cromo
F	Hierro	S	Silicio
G	Magnesio	T	Estaño
H	Torio	W	Ytrio
K	Zirconio	Y	Antimonio
L	Litio	Z	Zinc

Tabla 2. Código ASTM para aleaciones de Magnesio.

2.3 Aleaciones biodegradables para implantes

Los metales biodegradables como el Mg, Fe y Zn destacan entre el resto de los biomateriales por su alta fuerza de impacto, alta ductilidad y tenacidad. Por lo tanto, estos metales se utilizan en ortopedia, cirugías generales y cardiovasculares por sus apropiadas propiedades mecánicas y de corrosión. (32)

2.3.1 Magnesio

Tanto el magnesio como sus aleaciones son materiales capaces de degradarse completamente en el medio biológico, lo que evita realizar una segunda intervención quirúrgica para retirar el implante. (32)

La característica positiva de las aleaciones a base de magnesio es también una baja densidad y un bajo módulo de elasticidad más cercana a la del tejido óseo humano en comparación con otros biomateriales metálicos. Bajo El módulo de elasticidad admite una transferencia adecuada de la carga mecánica entre el tejido óseo y el implante y, por lo tanto, un buen proceso de cicatrización del hueso. En el caso de un implante con un módulo alto, la mecánica la carga sería transportada más por el implante que por el hueso, lo que daría como resultado un crecimiento más lento del nuevo tejido óseo. (33)

Los 3 sistemas de aleaciones de Magnesio más comunes son: AZ, WE y ZK. (22)

➤ Sistema AZ (Mg-Al-Zn)

Son aleaciones de bajo coste basadas en aluminio y zinc. (5)

El **aluminio** aumenta la resistencia mecánica del Magnesio mediante endurecimiento por solución sólida y por precipitación. (22,35) Además, se utiliza porque mejorar la ductilidad y aumenta la resistencia a la fractura. Disminuye el tamaño del grano y mejora la resistencia a la corrosión. El contenido de estas aleaciones en aluminio suele estar en torno al 8-9%. Puede encontrarse tanto en solución sólida en la matriz α , como en forma de precipitado en la fase β (cuando se encuentra por encima del límite de solubilidad del Al en Mg). (5,22)

Las desventajas de este tipo de las aleaciones Mg-Al es que en fase β se reduce la resistencia a la corrosión y que cuando se encuentran a temperaturas superiores a los 125 °C presentan baja resistencia a la fluencia. (5,26)

El **zinc** se agrega para reducir los efectos nocivos de las impurezas que pueden estar presentes en la aleación y que propician la corrosión.(22) Las impurezas más comunes que se encuentran en el magnesio son el Fe, Cu y el Ni. (37). Tiene la capacidad de transformar estas impurezas en compuestos Inter metálicos inofensivos. (22)

La adición de Zn en altos porcentajes está asociada con el refinamiento del grano y la formación de fases secundarias, lo que también aumenta la plasticidad y mejora la resistencia mecánica y a la corrosión de las aleaciones de Mg (5, 13,34). Al igual que el aluminio el proceso de moldeo es sencillo (35).

Se agregan pequeños contenidos de manganeso a estas aleaciones para mejorar su resistencia a la corrosión ya que el Mn, al igual que el Zn, puede secuestrar impurezas perjudiciales en intermetálicos (22). Este elemento puede controlar el contenido en hierro de la aleación(35) Además, puede provocar la disminución del tamaño del grano mejorando la resistencia de las aleaciones.(22) Si no se emplease manganeso, la aleación resultante sería menos dúctil.(35)

➤ Sistema WE (Mg-RE)

Son las aleaciones de Magnesio basadas en tierras raras (cerio, lantano, neodimio y praseodimio entre otras) (22,35)

Las **tierras raras** se añaden en pequeños porcentajes para mejorar la resistencia a la termofluencia por encima de 250 °C y disminuye la fragilidad en aleaciones que contienen zinc.(35)

Se suele añadir **zirconio** para afinar el grano y mejorar por lo tanto la ductilidad y resistencia a corrosión. (35,36) También reduce el efecto adverso del contaminante de hierro en la resistencia a la corrosión de las aleaciones de magnesio. Sin embargo hay que tener en cuenta que en el sistema binario Mg-Zr es eficaz para mejorar la corrosión resistencia sólo cuando su contenido es inferior al 0,48% sin que se produzca la formación de precipitados que contienen Zr. (36)

A este tipo de aleaciones también se suele añadir **Itrio (Y)** para aumentar la resistencia a fluencia a temperaturas por encima de los 250-300°C. En menor uso se añade plata para mejorar la resistencia (35)

Las tierras raras suelen ser aleantes de alto coste, por lo que su uso está más limitado como microadiciones del resto de grupo aleantes.

➤ Sistema ZK (Mg-Zn-Zr)

Son las aleaciones de Magnesio basadas en zinc-zirconio, cuyas propiedades (comentadas anteriormente) se combinan para mejorar la resistencia mecánica y ductilidad del Magnesio.(37)

Además de estos sistemas existen otro tipo de aleaciones como las basadas en Ca o en Si, y que destacan por favorecer la biodegradabilidad del implante. Ca se usa para afinar el grano lo cual mejora la resistencia a la corrosión (37)

Se utilizan aleaciones de magnesio para ingeniería de tejidos, aplicaciones ortopédicas y cardiovasculares (37).

Grupo (ASTM)	Elementos constituyentes	Ventajas	Desventajas
AZ	Aluminio y Zinc	Buena resistencia mecánica y ductilidad, resistencia a corrosión y bajo coste.	El Al reduce la soldabilidad y la fundición. Fase β disminuye la resistencia a la corrosión. Requieren agregar Mn para aumentar la ductilidad.
WE	Tierras raras	Buenas propiedades mecánicas. Aumento de estabilidad y resistencia a altas temperaturas. Resistencia a la corrosión. Refinamiento de grano, incremento de ductilidad.	Cada tierra rara tiene un grado de toxicidad y un periodo de autodegradación diferente, por lo que son aleaciones difíciles de diseñar. Elevado coste
ZK	Zinc y Zirconio	Refinamiento de grano, resistencia a la corrosión. Buena resistencia mecánica. Aumento de biocompatibilidad.	Solo mejora la corrosión si el Zr se encuentra en un valor por debajo del 0,48%.

Tabla 3. Ventajas y desventajas de los sistemas aleantes de magnesio más empleados.

2.3.2 Hierro

El hierro destaca frente al Zn y al Mg en términos de propiedades mecánicas, debido a su alto módulo elástico. Esto le proporciona una alta resistencia radial, que es útil en la fabricación de materiales con puntales más delgados. (32) Sin embargo el Fe tiene una tasa de degradación demasiado baja que hace que la reparación ósea es muy limitada y se afecta a reacciones fisiológicas entre el tejido biológico circundante y el implante. (38,39) Es por esto que se requiere la adición de aleantes que generen pequeños precipitados que provoquen la microcorrosión galvánica con la matriz de Fe. (39)

Las aleaciones de hierro poseen la mayor resistencia entre los tres grupos de materiales y, por lo tanto, son muy adecuadas para diseñar implantes expuestos a altas cargas mecánicas como tornillos para la fijación de huesos plantares. pero de hierro. Las aleaciones tienen un módulo significativamente más alto en comparación con el tejido óseo duro, lo que puede causar problemas en el proceso de curación indicado anteriormente. (33)

Entre los elementos que se suelen emplear como aleante del hierro se encuentra el Mn, de forma que se aumenta su tasa de corrosión a través de la creación de sitios de corrosión microgalvánica, al mismo tiempo que reduce su susceptibilidad magnética. (40)

Al contrario que lo que ocurre con las aleaciones de magnesio, microestructuras más finas y, por lo tanto, mayores volúmenes de grano de alta energía Los límites en las aleaciones de hierro parecen aumentar la velocidad de corrosión (40) En varios estudios se concluye que la

aleación Fe35Mn es la opción más acertada para implantes biodegradables, debido a su alta dureza en comparación con aleaciones como el acero inoxidable, así como su alta resistencia a la fatiga. (39)

Otro aleante principal del Hierro es el Cobre, ya que con este elemento se consigue una mayor tasa de biodegradación, y una función antibacteriana.(39) Con este elemento también se consigue crear sitios de corrosión microgalvánica que aumenta la tasa de corrosión. Al emplear un elemento tan abundante en el cuerpo, se evitan reacciones quirúrgicas entre este y el implante. (1)

El acero 316 L tiene buena biocompatibilidad y mejor resistencia a la corrosión que otros metales ya que en su superficie se forma una capa de óxido e hidróxido de cromo hidratados, aunque no se garantiza que no se produzca dicha corrosión. Los implantes de acero inoxidable son económicos de fabricar, muestran una corrosión relativamente baja y tienen módulos de elasticidad altos. (1)

2.3.3 Zinc

Las aleaciones de Zinc destacan por su bajo punto de fusión y su baja reactividad en estado fundido, por lo que resultan muy atractivas para la industria ya que se pueden fabricar utilizando técnicas sencillas. Estas aleaciones no provocan toxicidad, pero su desventaja es que tienen una baja resistencia y plasticidad. (32)

Las aleaciones de zinc muestran una resistencia similar a las aleaciones de magnesio, pero su densidad y módulo de elasticidad son ligeramente superior que puede influir negativamente en el proceso de curación debido a la transferencia no uniforme de la carga entre el implante y el hueso en crecimiento. (32)

Los aleantes más comunes del Zinc para aplicaciones biomédicas son: Mg, Ca, Sr, Al, Li, Ag, Cu y Mn. A continuación, se comentan las características más importantes de algunas de estas aleaciones. (38)

Sistemas Zn-Mg

Este aleante disminuye el tamaño del grano del material, además de mejorar la resistencia mecánica. También disminuye el alargamiento hasta el fallo. (38)

Es importante controlar la fracción de Mg que se incorpora ya que, si esta es muy alta, podría disminuir la ductilidad y resistencia a la fractura. Hoy en día se está estudiando añadir a su vez elementos como Ca, Mn y Sr para mejorar la fuerza de tensión. Además, la ductilidad podría mejorar si se someten las aleaciones a procesos de post-solidificación termomecánica.(38)

En términos de corrosión, la adición de Mg podría mejorar la resistencia de las aleaciones basadas en Zinc gracias a la formación de ciertos compuestos inertes en la superficie de las muestras. (38)

Sistemas Zn-Ca/Sr

Estos elementos se caracterizan por ser elementos principales en la composición del hueso, siendo el Ca el mineral más abundante en el organismo. Sr es conocido como un elemento osteopromotor, promoviendo la osteogénesis y evitando la resorción ósea. La gran desventaja que ofrecen este tipo de aleaciones es que pueden llegar a aumentar la tasa de corrosión.(38)

Sistemas Zn-Al

Muy empleadas no solo en la industria médica sino también en automoción u electrónica. Se añaden elementos como Cu y Mg. Desventaja que sufren una corrosión intergranular que propicia la formación de fracturas y grietas en los implantes.

La forma cuaternaria de estas aleaciones (Zn-Al-Mg-Bi) tienen una menor resistencia a la corrosión que la forma terciaria (Zn-Al-Mg) y binaria (Zn-Al) debido a la formación de fases secundarias.

Sistemas Zn-Li

El litio se trata de un elemento peligroso para el organismo pues administrado en las cantidades inadecuadas resulta tóxico. Por lo tanto, para evitar estos problemas el rango de administración tiene que ser entre 0,6 y 1 mM. Es mejor aleante del magnesio pues mejora su ductilidad de forma mayor en este tipo de aleaciones

Sistemas Zn-Ag

Ag se utiliza en implantes dentales y recubrimientos de biomateriales. Estos iones adheridos a la superficie del implante son capaces de matar bacterias e incluso prevenir que se adhieran. Esto reduce infección al colocar el implante.

El zinc por sí mismo presenta poca resistencia mecánica, por lo que se recurre al Ag ya que mejoran esta propiedad.

2.4. Técnicas de fabricación de implantes

Las técnicas más empleadas para la fabricación de este tipo de implantes son las que se encuentran dentro del grupo de fabricación aditiva. También conocido como fabricación rápida o impresión 3D consiste en la unión de materiales para crear objetos, a partir de la información contenida en un modelo 3D, usualmente capa por capa (Layer-by-Layer en inglés). Esto lo diferencia del resto de tecnologías de fabricación por sustracción como es el mecanizado tradicional. (41,42)

Entre estos métodos encontramos: fusión en lecho de polvo, extrusión de materiales, fotopolimerización VAT, inyección de materiales, inyección de aglutinantes, laminación de láminas y deposición de energía dirigida combinada con la clasificación de aplicaciones médicas de AM. Algunos de estos procesos están aún en etapas de desarrollo para determinados materiales. (42)

Los materiales que se pueden utilizar para la fabricación de implantes mediante estos procesos son metales, cerámicas, polímeros, compuestos y materiales derivados de procesos biológicos. En el caso de los metales, es importante que cumplan con todos los requisitos comentados anteriormente en este trabajo para garantizar la correcta aceptación del implante por parte del paciente. Algunos de estos requisitos son biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y físicas, resistencia a la fatiga y osteointegración. (42)

Los pasos que se siguen para poder conformar objetos en tres dimensiones mediante fabricación aditiva son principalmente tres:

1. Diseño de los planos tridimensionales de las piezas deseadas. Esto se consigue mediante programas de diseño asistido por ordenador.
2. Seguidamente, los planos se introducen en una impresora tridimensional en un determinado formato y esta va depositando una capa de material en el soporte del plano XY.
3. La impresora se desplaza milimétricamente en el eje Z (altura) para continuar con la siguiente capa de material. . (41)

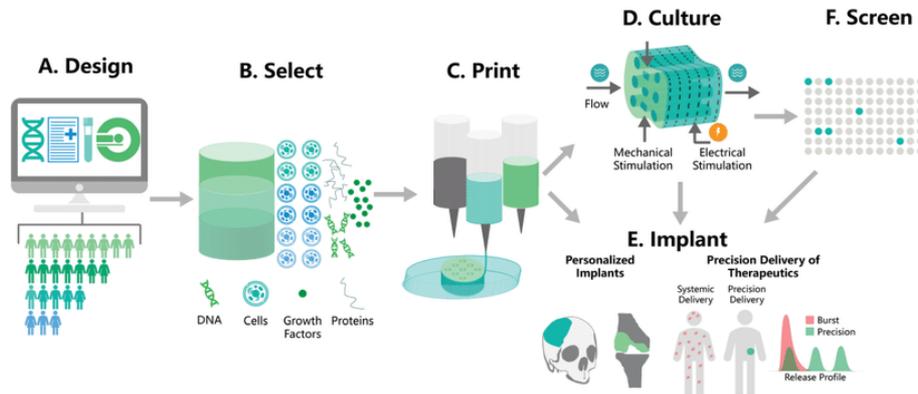


Imagen 2. Proceso de fabricación de implantes mediante fabricación aditiva (42).

El tiempo de impresión es muy variado, dependiendo de la calidad de la impresora, los materiales utilizados y de la geometría y tamaño de la pieza. (41)

La gran ventaja que ofrece este tipo de fabricación es que no hace falta preocuparse por el proceso de conformado como pasa en técnicas anteriores como laminación, colado o forja. Lo único en lo que se centra es en el diseño de la pieza final, sin estar limitado por su forma y haciendo de este proceso uno de los más baratos de la industria. (41)

La forma final de la pieza no encarece el proceso, solamente se tiene en cuenta la cantidad de material empleada para su fabricación. Esto permite que se realicen modificaciones y adiciones a las piezas sin preocupación, pudiendo personalizar aún más el implante para los pacientes. (41)

Aunque se trata de una técnica moderna que presenta numerosas aplicaciones biomédicas también cuenta con ciertas desventajas. El principal inconveniente de este tipo de tecnología es el coste de la maquinaria necesaria. Una impresora tridimensional puede costar desde trescientos euros a más de un millón de euros si la complejidad y la precisión es muy elevada por lo que generalmente la inversión inicial será elevada. Otro parámetro que puede encarecer el proceso es el material escogido para la fabricación del implante, siendo más caro para aquellos materiales cuyo punto de fusión sea más alto. Además la cantidad de materiales por las que se puede realizar este tipo de fabricaciones con una impresora 3D es menor que con los métodos tradicionales de conformado, lo cual también puede ser un factor limitante. (41)

A pesar de esto, la fabricación aditiva está teniendo cada vez un mayor papel en la industria biomédica para la fabricación de todo tipo de implantes, debido a las grandes ventajas que ofrece. Es importante tener en cuenta la aplicación de cada implante para conformar las piezas que cumplan los requisitos de estos. Así se logra un resultado a bajo precio y con las mejores prestaciones posibles, siendo estas lo más personalizadas para el paciente.

AM Process	Short Description	Material Form	Plastics	Metals	Ceramics	Trade/Other Names
Powder bed fusion (PBF)	thermal energy fuses regions of a powder bed	powder	+++	+++	+	selective laser sintering (SLS), direct metal laser sintering (DMLS), selective laser melting (SLM)
Material extrusion (MEX)	material dispensed through a nozzle	filament, pellets, paste	+++	++	++	fused deposition modeling (FDM), (fused filament fabrication) FFF
VAT photo-polymerization (VP)	liquid photopolymer in a vat is cured by light	liquid	+++	+	++	SLA, digital light projection (DLP)
Material jetting (MJ)	droplets of material are selectively deposited	liquid	+++	+	+	PolyJet, NJP
Binder jetting (BJ)	a liquid bonding agent is selectively deposited	powder	+++	++	+	3D printing (3DP), ColorJet printing (CJP)
Sheet lamination (SL)	sheets of material are bonded	sheets	++	++	-	laminated object manufacturing (LOM), ultrasonic additive manufacturing (UAM)
Directed energy deposition (DED)	focused thermal energy used to fuse materials by melting when depositing	powder, wire	-	+++	+	laser-engineered net shaping (LENS), EBAM

Note: +++, widely available/many studies exist; ++, available/several studies exist; +, R&D phase/studies exist; -, no studies exist.

Tabla 4. Características principales de los diferentes procesos AM (42).

2.5 Corrosión en aleaciones metálicas

2.5.1 Problemas de corrosión

Cuando se implanta algún tipo de material dentro del cuerpo humano, se tienen en cuenta dos factores muy importantes: su biocompatibilidad y su biofuncionalidad. En el caso de los metales y sus aleaciones la biocompatibilidad puede verse perjudicada en gran medida por una alta tasa de corrosión. (9)

Como se menciona anteriormente en la **Tabla 1**, algunas de las aleaciones metálicas más empleadas son aquella de titanio, cobalto y los aceros inoxidable. Todas tienen una cualidad común: su alta resistencia a la corrosión. Las aleaciones de titanio y las de cobalto como el cobalto-cromo pueden desprender pequeños iones metálicos. Los aceros inoxidable tienen una mayor tendencia a la corrosión que las anteriores aleaciones y es por esto que su uso se limita principalmente a implantes temporales. (9)

La reacción de corrosión propicia la aparición de diferentes subproductos y la liberación de partículas alergénicas, tóxicas y citotóxicas en el cuerpo que dan lugar a numerosos problemas. El resultado de la difusión de estos iones metálicos a lo largo del cuerpo es la activación de macrófagos y el desencadenamiento de respuestas inmunitarias que despiertan mediadores proinflamatorios, entre ellos, el factor de necrosis tumoral. Estas pequeñas partículas también promueven la diferenciación y maduración de los osteoclastos, lo cual da lugar a reabsorción o formación de hueso. (6)

Además, la corrosión se ve favorecida por la presencia de iones de cloruro, así como las macromoléculas que se pueden encontrar en el medio biológico. Estos iones propician la formación de una estable película de óxido en la superficie del material y que lo protegerían. (9) Sin embargo, aquellas aleaciones cuya capa de óxido se rompe a una alta velocidad puede provocar el rechazo del implante por parte del paciente (9,5)

Los efectos de la corrosión en la superficie de las aleaciones metálicas son fácilmente visibles,

pudiéndose distinguir varios tipos: (10)

- **Corrosión uniforme o generalizada:** toda la superficie del material es afectada por los reactantes catódicos durante la corrosión.
- **Picado:** este tipo de corrosión forma pequeños hoyos o picaduras en la superficie del metal.
- **Corrosión debida a procesos mecánicos y electroquímicos:** este tipo de corrosión incluye procesos como rozamiento, fatiga, SCC, etc. Es debida a fuerzas que acumulan tensiones y provocan la degradación del material por cambio de su estructura y pérdida de propiedades mecánicas.(10)



Imagen 3. Diferentes efectos corrosivos en muestras metálicas. (a) Corrosión uniforme en acero (43), (b) picado en aleación de Mg (fuente propia), (c) corrosión por desgaste en acero (30).

2.5.2 Métodos de ensayo y control

Para evitar los mencionados efectos adversos que acarrea la corrosión, se realizan ensayos tanto de corrosión como de solubilidad de los biomateriales antes de ser aprobados por las organizaciones regulatorias. (6)

Existen numerosos métodos para evaluar la resistencia a la corrosión de las aleaciones metálicas. La mayoría se trata de ensayos in vivo, realizando mediciones cualitativas al implantar los dispositivos en seres vivos, mayoritariamente animales. El otro grupo son los ensayos in vitro, que consisten en realizar mediciones electroquímicas cuantitativas en disoluciones como el fluido corporal simulado (SBF), la disolución de Hank o la disolución de Ringer, es decir, fluidos que simulan aquel que se encuentra en el interior del cuerpo humano. Ambos tipos de ensayos han dado lugar a los mismos resultados y, por lo tanto, a una misma clasificación de las aleaciones metálicas en función de su resistencia a la corrosión. (11,10)

Además, estos ensayos se pueden combinar para obtener tanto medidas cualitativas como cuantitativas. (11)

Lo que se busca con estos ensayos no es solo realizar una medida, sino buscar las modificaciones más adecuadas que se pueden hacer en los materiales para reducir el problema: modificación de superficie (deposición de revestimiento, desarrollo de capa de óxido de pasivación estable, procesamiento del haz de iones), texturizado de superficie (pulverización de plasma, grabado químico, voladura, etc.) y tratamientos con láser entre otros. (10,12)

Los estudios que más se utilizan son in vivo, ya que se evalúa el implante en las condiciones y entorno exactos, pero con los ensayos in vitro resulta difícil reproducir el mismo ambiente

interno del organismo. Sin embargo, dado que dichos ensayos proporcionan medidas cualitativas, en este trabajo nos centraremos en el procedimiento y los resultados cuantitativos que proporcionan los estudios in vitro. (10)

Reagents	SBF's solution Amount (g l ⁻¹)	Ringer's solution Amount (g l ⁻¹)	Hank's solution Amount (g l ⁻¹)
NaCl	8.035	8.69	8.0
KCl	0.225	0.30	0.4
CaCl ₂	0.292	0.48	-
NaHCO ₃	0.355	-	0.35
Na ₂ SO ₄	0.072	-	-
K ₂ ·HPO ₄ ·3H ₂ O	0.292	-	-
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.311	-	-
1 M HCl	39 ml	-	-
Tris	6.118	-	-
1 M HCl	0-5 ml	-	-
NaH ₂ PO ₄ ·H ₂ O	-	-	0.25
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	-	-	0.06
MgCl ₂	-	-	0.19
MgSO ₄ ·7H ₂ O	-	-	0.06
CaCl ₂ ·2H ₂ O	-	-	0.19
Glucose	-	-	1.0
pH	-	6.4	6.9

Tabla 5. Composición de la disolución Ringer, Hank y SBF (10).

Los ensayos in vitro se dividen a su vez en dos tipos: polarizados y no polarizados. La diferencia entre estos es que los estudios polarizados se caracterizan por la presencia de una fuerza motriz, como por ejemplo la polarización electroquímica. (13)

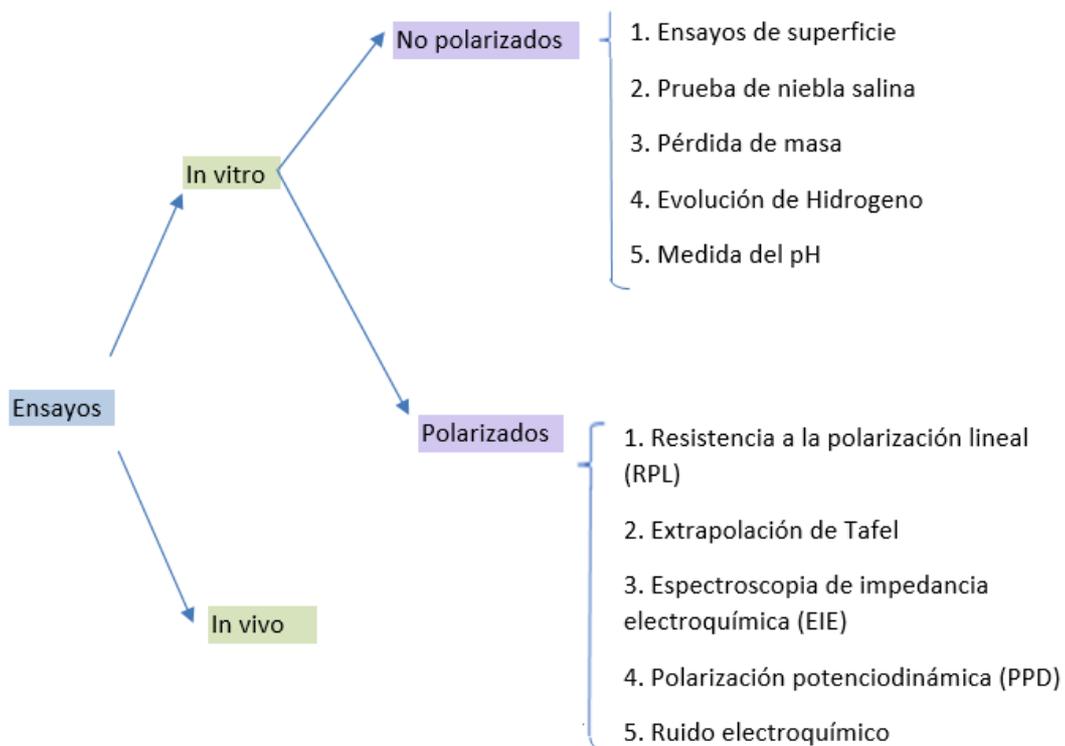


Imagen 4. Esquema de los ensayos de corrosión más comunes.

Dentro de los ensayos **no polarizados** encontramos:

Ensayos de superficie

Análisis de la superficie del metal antes y después de su exposición a un entorno altamente corrosivo para comprobar su tasa de corrosión. Para esto se emplean técnicas como difracción de rayos-X, microscopios electrónicos de barrido, y microscopios electrónicos de transmisión. Además, ayudan a ver claramente los efectos del entorno sobre la superficie del material, así como los productos que se depositan en esta. (12)

La topografía superficial es un factor clave que afecta la osteointegración de los implantes y se define por la orientación superficial y la rugosidad.

- **Rugosidad**

Este ensayo proporciona una medida de la caracterización previa, de forma que conocemos estado inicial de las capas para su comparación con el estado después del proceso corrosivo. Es un parámetro que se debe controlar en cualquier proceso de medida y caracterización y que está ampliamente relacionado con las cualidades de resistencia a corrosión y mojabilidad.

Como una superficie rugosa presenta un área de contacto mayor que una superficie lisa, dicha condición aumenta el anclaje óseo y refuerza el enclavamiento biomecánico del hueso con el implante, al menos hasta cierto nivel de rugosidad.

Además un valor más alto de rugosidad aumenta la energía superficial, que es la energía necesaria para crearla y que corresponde al exceso de energía que tienen los átomos superficiales debido a que forman menos enlaces químicos que los átomos del interior del sólido, de forma que aumenta la adsorción de proteínas la migración y proliferación de las células óseas y finalmente la osteointegración. (45)

Las superficies se pueden dividir en 4 tipos según su rugosidad promedio:

- **Rugosas:** $S_a > 2\mu\text{m}$
- **Moderadamente rugosas:** $1\mu\text{m} < S_a < 2\mu\text{m}$
- **Mínimamente rugosas:** $0,5\mu\text{m} < S_a < 1\mu\text{m}$
- **Lisas:** $S_a < 0,5\mu\text{m}$

- **Angulo de contacto y mojabilidad**

La mojabilidad resulta del balance entre la tensión superficial del líquido y las energías superficiales del sólido y de la intercara solido-liquido. Esta altamente relacionada con la fuerza de los enlaces químicos, siendo mayor cuanto mayor sea la fuerza entre enlaces. Para reducir la mojabilidad se suele emplear recubrimiento con menor energía superficial.

La mojabilidad se puede calcular a partir de un ensayo en el cual se realizan mediciones de ángulo de contacto con gotas de algún líquido como el agua. Ángulos de contacto altos (mayores que 90°) indican que la superficie es hidrofóbica y ángulos de contacto bajos (menores que 90°) señalan que la superficie es hidrofílica.(45)

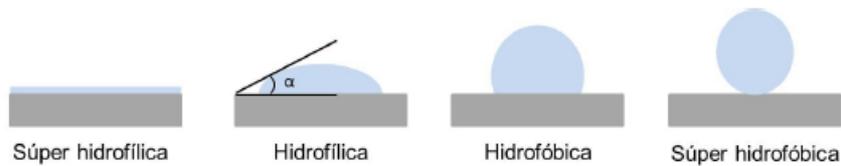


Imagen 5. Clasificación de las superficies en función de su ángulo de contacto. (45)

La mojabilidad promueve la adsorción de proteínas y la adhesión celular. Está altamente relacionada con la energía superficial de la superficie, que también permite clasificar las superficies en 2 grupos:

- **Hidrofílicas:** alta energía superficial. Este tipo de superficies incrementan la adherencia de células.
- **Hidrofóbicas:** baja energía superficial.

Prueba de niebla salina

Ataque corrosivo acelerado con niebla salina sobre los materiales recubiertos. Los materiales se colocan dentro de una cámara de niebla salina y tras un tiempo prolongado se observa la deposición de productos de corrosión (ampollas, agujeros, etc.) y la aparición de óxido en su superficie. El tiempo es variable, siendo mayor cuanto mayor sea la resistencia a la corrosión del material. (12)

Método de pérdida de masa

Este ensayo consiste en medir la pérdida de masa por unidad de área o por unidad de área por tiempo de la muestra (12). Para ello se coloca la muestra en el medio corrosivo durante un determinado periodo de tiempo, tras el cual se retira y se mide el cambio de masa. (13) En el caso de que queramos comparar varias muestras estas deben ser del mismo tamaño y permanecer en el medio durante el mismo periodo de tiempo. Conociendo la densidad del metal, se puede calcular su pérdida de grosor por unidad de tiempo. (12)

También se puede calcular la tasa de corrosión en mm/año mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Tasa de corrosión (mm/año)} = \frac{(w_0 - w_1) \times 87.6}{A \times t \times d}$$

}

- W₀:** masa inicial de la muestra (g)
- W₁:** masa de la muestra después de la corrosión.
- A:** área (cm²)
- t:** tiempo (h)
- d:** densidad (g/cm³)

Es importante limpiar las muestras una vez retiradas del medio corrosivo antes de realizar la medida. Se emplean soluciones como ácido crómico diluido para retirar cualquier producto de corrosión que haya aparecido en la superficie y que podría falsear la medida. (13)

Los resultados que se obtienen de este ensayo son bastante precisos una vez que se minimizan los problemas que pueden ocasionar los residuos corrosivos de la superficie mediante la

limpieza.(13)

Si embargo, se trata de un ensayo que no ofrece información acerca de los mecanismos de corrosión y tampoco de la dependencia de la corrosión con el tiempo. Se necesitan varias muestras ya que hay una gran variabilidad de resultados entre muestras.(13)

Este ensayo permite realizar simultáneamente otros como pueden ser ensayos electroquímicos o de monitorización del pH. (13)

Medida de la evolución del Hidrogeno

Se coloca la muestra metálica en el medio de corrosión y sobre este un colector que captura el gas hidrogeno liberado. Este colector puede ser un embudo junto con una bureta que también contiene un pequeño volumen del medio corrosivo.(13)

Se pueden realizar varias medidas del hidrogeno durante el experimento, de forma que también se obtiene información sobre la tasa de corrosión. (13)

Medida de la evolución del pH

Si a medida que se produce la corrosión del metal se liberan iones OH^- , esto se traduce en un cambio en el pH de su superficie y en un aumento del pH de la solución. Esto se puede utilizar para obtener la reacción catódica y predecir la tasa de corrosión, midiendo el aumento de pH.

Este tipo de medida no resulta muy útil, ya que ese incremento de pH significaría que este estaría por encima del rango de pH normal del cuerpo (7.4 - 7.6), de forma que se realizaría el experimento en un entorno poco realista y cuyos resultados sería peligroso emplear más tarde para los implantes.

Por lo tanto la medida de pH no se utiliza para calcular la tasa de corrosión sino que exclusivamente para comprobar que el pH del medio está dentro del rango del pH fisiológico. (12)

Además de estos ensayos, tenemos los ensayos **polarizados** o estudios electroquímicos, que se caracterizan por incluir 2 parámetros:

- **Potencial eléctrico (Voltios):** define la termodinámica del sistema electroquímico.
- **Corriente eléctrica (Amperios):** define la cinética del sistema electroquímico. (12)

Este tipo de ensayos nos permiten calcular la velocidad, mecanismos y el tipo de corrosión. (18). Para entender los siguientes ensayos es conveniente conocer los diferentes procesos que se dan a nivel electroquímico cuando se sumerge un metal en un medio acuoso y como medirlos.

Debido a una reacción de polarización se produce una interfase electroquímica que genera entorno al metal un campo eléctrico y por lo tanto, un potencial eléctrico (E). A esto se le conoce como electrodo de trabajo (ET). (14)

Como se ha comentado anteriormente, los dos parámetros que se estudian en estas pruebas son la corriente y este potencial eléctrico. (15)

En primer lugar, para medir el **potencial eléctrico** de la superficie del metal se mide la diferencia de potencial que hay entre dos puntos, para lo que se utiliza un voltímetro. Para ello se utiliza el electrodo de trabajo (ET, interfase del metal) y un electrodo de referencia (ER).(15)

Si representamos dicho potencial en función del pH podemos obtener el diagrama de Pourbaix, y que nos indica el estado en el que se encuentra el metal: corrosión, pasivación o inmune. (15)

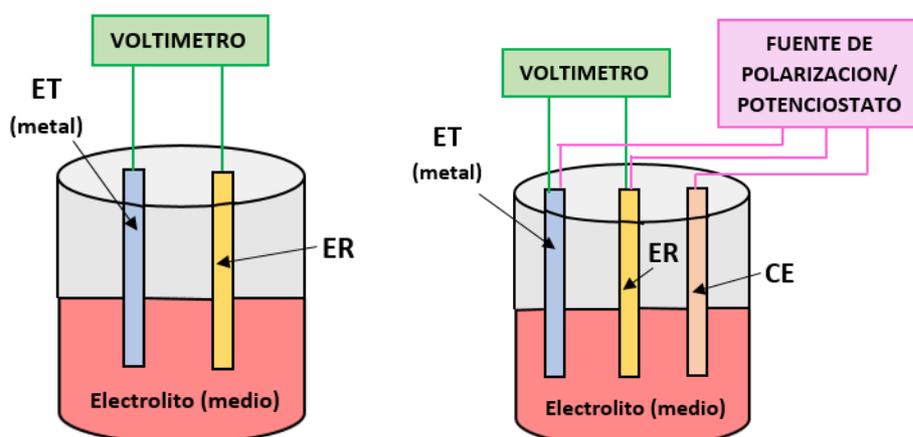


Imagen 6. Celdas electroquímicas para medida de potencial eléctrico (E) y corriente eléctrica (I).

Para realizar la medida de la **corriente eléctrica**, la cual nos indicara la velocidad de deterioro del metal, hace falta polarizar la interfase. Para esto se utiliza una celda electroquímica en la que además del ET y el ER, introduciremos un contraelectrodo (CE), que es un material inerte. (15) Se aplica una fuente de voltaje o polarización, la cual retirará electrones del ET y los enviará al CE produciéndose la oxidación del ET (pérdida de electrones). Esta fuente de polarización se encuentra en un rango de ± 200 mV. (15)

Para diseñar la interfase experimentalmente se suele utilizar para la parte termodinámica un factor capacitivo y para la cinética, uno resistivo. (15)

A continuación, se muestran dos formas de excitar esta interfase en función de la señal que se utilice y que da lugar a tres tipos de medida de corrosión: polarización lineal (LP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y polarización potenciodinámica (PDP).

Resistencia a la polarización lineal (RPL)

Si la señal de excitación es DC y de muy bajo potencial (± 20 mV respecto al potencial de corrosión) se produce el efecto conocido como Resistencia de Polarización Lineal (LPC), en la que la relación entre el potencial aplicado y la corriente de interfase es lineal. (16,17) Es la resistencia que ofrece el material a la oxidación cuando se le aplica un potencial externo (18).

El potencial de corrosión (E_{corr}) es aquel que adquiere el material durante el ensayo, sin circulación de corriente externa y medido respecto al electrodo de referencia (17)

Así obtenemos la curva de polarización (curva potencial de corrosión-corriente), a cuya pendiente en el rango de comportamiento lineal se le llama resistencia de polarización ($R_p, \text{ohms}\cdot\text{cm}^2$). Este rango lineal se encuentra entre valores de ± 5 mV para E_{corr} y ± 20 mV para la corriente. (19,17).

Con esta prueba podemos calcular la velocidad de corrosión de un metal en contacto con un electrolito (solución de trabajo conductora). (17)

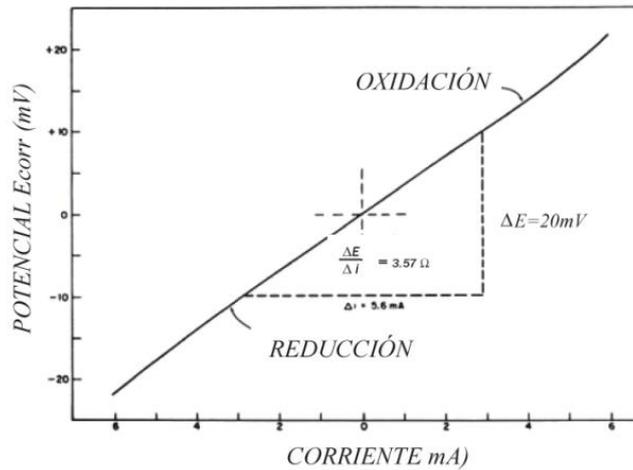


Imagen 7. Curva de polarización lineal (14).

Extrapolación de Tafel

Aplicando un barrido de potencial de ± 250 mV respecto al potencial de corrosión (16), el proceso de puede representar mediante la gráfica de Tafel para obtener la corriente de corrosión.

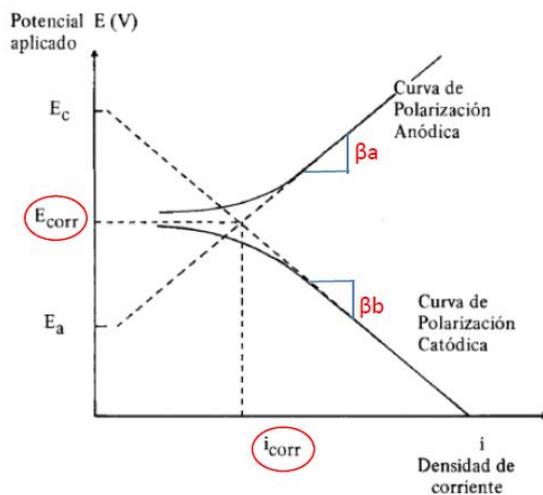


Imagen 8. Estructura de la gráfica de Tafel. (20)

En las gráficas Tafel se representa el potencial aplicado (mV) en función del logaritmo de la densidad de corriente (A/cm^2). (15,16)

Se obtienen dos curvas de polarización: la de oxidación anódica y la de reducción catódica. La corriente de corrosión es el valor de corriente en el punto donde cortan al eje de corriente las dos rectas tangentes a esas curvas de polarización. (14)

Una vez calculada la corriente de corrosión podemos dividirla por el área del electrodo de trabajo para obtener la corriente de corrosión por unidad de área. (20)

Gráficamente también se pueden calcular las pendientes de Tafel (V). Estas pendientes son las pendientes de la curva de oxidación anódica y catódica y a las que conocemos como β_a y β_b respectivamente. Estas pendientes y el valor de la resistencia de polarización (R_p) nos permiten calcular la densidad de corriente de corrosión y con esta, la velocidad de corrosión.

Para calcular la corriente de corrosión simplemente aplicamos la siguiente formula: (19)

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)}$$

{

- i_{corr} : densidad de corriente de corrosión ($\mu A/cm^2$)
- β_a : pendiente anódica de Tafel (V)
- β_c : pendiente catódica de Tafel (V)
- R_p : resistencia a la polarización ($ohms \cdot cm^2$)

Para calcular la velocidad de corrosión se pueden emplear la siguiente formula:

$$V_{Corr} = 3,27 * 10^{-3} (I_{Corr} \cdot P \cdot E / \rho)$$

}

V_{corr}: velocidad de corrosión (mm/año)

I_{corr}: densidad de corriente de corrosión (μA/cm²)

PE: peso equivalente del material (g)

ρ: densidad del material (g/cm³)

En nuestro caso, para el magnesio el peso equivalente es 12,15 g y la densidad 1,738 g/cm³.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Para este ensayo la señal de excitación es con una señal AC de baja amplitud y fija, pero en la que si va a variar la frecuencia desde los KHz hasta los mHz (14).

Midiendo la respuesta de corriente para cada voltaje aplicado a una frecuencia dada se obtiene un espectro de impedancias. De este podemos sacar parámetros de la interfase como por ejemplo la resistencia de polarización. (14)

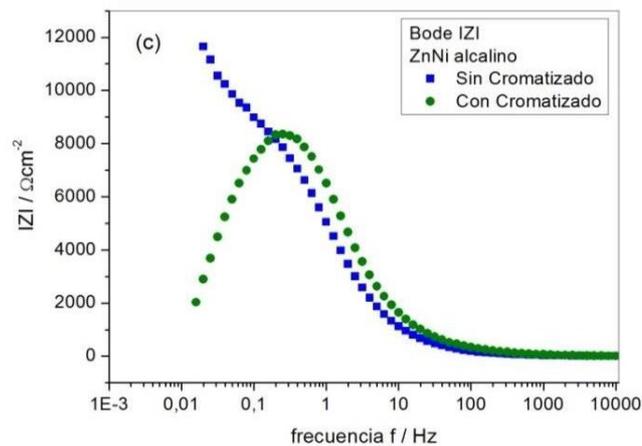


Imagen 9. Espectro de impedancias del ZnNi alcalino.

Polarización potenciodinamica (PDP)

Se trata de un método no destructivo y cualitativo empleado para evaluar y monitorizar actividad corrosiva de los materiales recubiertos. Su uso es muy común, sin embargo, todavía existe falta de consenso sobre el procedimiento de análisis experimental, como por ejemplo el tipo de electrodo de referencia, nivel de inmersión de las muestras, ciclos de mojado/secado, parámetros relacionados con el espécimen, etc. Es por esto por lo que hay que prestar especial cuidado a la hora de elegir dichas variables (21).

Antes de realizar el ensayo es importante registrar el potencial de circuito abierto u OCP, es el potencial mixto, también conocido como potencial de corrosión (E_{corr}), que toma el metal en un electrolito en ausencia de polarización. El valor de la corriente anódica o catódica en OCP se denomina corriente de corrosión (I_{corr}). Si se pudiera medir I_{corr}, se usaría para calcular la tasa de corrosión del metal. I_{corr} puede estimarse mediante técnicas electroquímicas. (22) OCP se registra porque si se espera demasiado tiempo puede ser que comience la corrosión y que las medidas no sean buenas. De esta forma el material se estabiliza con el electrolito y alcanza un potencial constante. (13)

Una vez registrado el OCP, se aplica un rango de potencial amplio (-250 mV a +1600 mV), pasando de valores catódicos (negativos) a anódicos (positivos). De esta forma obtenemos curvas de polarización catódica y anódica, además de información acerca del potencial de corrosión, las reacciones catódicas y anódicas relativas e información de la densidad de corriente de corrosión en un determinado momento. (19,13)

Las medidas obtenidas se comparan con los intervalos estándar e indican 3 posibles estados corrosivos: pasivo si la probabilidad corrosiva es menor al 10%, activa si es mayor al 90% e incertidumbre si se encuentra entre el 10 y el 90%. (21)

Corrosion probability	OCP for Cu/CuSO ₄ electrode	OCP for Hg/HgO electrode	OCP for saturated calomel electrode	Corrosion state
< 10%	OCP > -200 mV	OCP > 18 mV	OCP > -126 mV	Passive
Uncertain	-350 mV < OCP < -200 mV	-132 mV < OCP < 18 mV	-276 mV < OCP < -126 mV	Uncertain
> 90%	OCP < -350 mV	OCP < -132 mV	OCP < -276 mV	Active

Tabla 6. Probabilidad de corrosión en función de OCP.

Este tipo de ensayos también nos da información suficiente como para representar mediante las curvas de Tafel. (13)

Ruido electroquímico

Se trata de un ensayo que estudia las fluctuaciones de las señales de potencial (E) y de corriente (I) cuando el metal se corroe en un medio corrosivo. Permite calcular la velocidad y los mecanismos de corrosión de aleaciones metálicas. (23)

Existen 3 formas de configurar este ensayo. Los 2 primeros casos son con la misma configuración que se ha comentado anteriormente, empleando 3 electrodos (ET, CE y ER) dentro de una celda electroquímica. Lo que los diferencia es que en uno se establece una corriente (I) constante para medir el potencial (E) lo que se conoce como condición potencioestática, y el otro es de forma inversa, es decir, se impone un potencial (E) constante para medir la respuesta de corriente (I) y que se conoce como condiciones galvanostáticas. La tercera configuración consiste en registrar tanto la señal de corriente que pasa entre 2 electrodos de trabajo (ET1 y ET2) como el ruido de potencial, que es la diferencia de potencial entre ambos electrodos de trabajo y el de referencia. (23)

La configuración que más se utiliza es la segunda, ya que permite medir a la vez la corriente y el potencial y además, no perturba externamente el sistema corrosivo, por lo que el potencial de corrosión registrado es el que se produce de forma espontánea, sin modificaciones. (23)

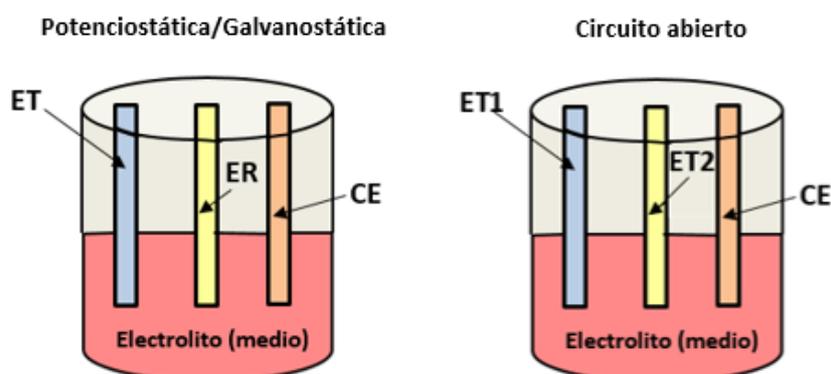


Imagen 10. Posibles configuraciones para ensayo de ruido electroquímico.

Los sistemas de medida del ruido estan formados por un ordenador, donde se introducen los parametros de medida, una celda de medida y un potencióstato, que mide las señales de E e I. El registro de las señales consta de 3 pasos: muestreo, conversión A-D y almacenamiento de datos. Por ultimo, hay que tener en cuenta que el area expuesta tiene que ser lo suficientemente grande como para que los resultados sean validos. Se recomienda usar un area de 1 cm². (23)

Una vez medidas las señales se analizan sus características mas importantes como frecuencia maxima, minima. Ruido de cuantificación, etc. (23)

3. Objetivos

A continuación se exponen los objetivos perseguidos en el presente Trabajo Fin de Grado:

- Definición y puesta en marcha de una metodología de ensayos para realizar la caracterización de la resistencia a la corrosión de probetas de aleaciones de magnesio obtenidas por additive manufacturing, con y sin recubrimiento. Estos ensayos incluyen:
 - Ensayos de inmersión, en los que se mide la tasa corrosiva de las muestras en función de parámetros como la masa, el pH o la evolución de Hidrógeno.
 - Ensayos electroquímicos con diferentes electrolitos que permiten determinar la resistencia a la corrosión de las muestras.
 - Ensayos de caracterización superficial, en los que se valorarán propiedades como la rugosidad o la mojabilidad de las muestras.
- Montaje del equipo necesario en el laboratorio para poder llevar a cabo estos ensayos y realización de estos.

4. Metodología

4.1 Materiales y recubrimientos utilizados

➤ Muestras de Magnesio (electrodo de trabajo):

En este trabajo hemos utilizado muestras de la aleación de magnesio MG ZK60A-T5 comercial comprada a la empresa italiana Teknosteel.

Partiendo de barras de diámetros 50 mm y 75 mm de una longitud de 1000 mm se han torneado y rectificado muestras de espesor 5 mm.

Después, se pulieron utilizando discos y paños de desbaste y pulido. Primero con discos de SiC y agua, partiendo de discos con un tamaño de grano de 120 hasta 1200 micras. Para acabar se pulieron con paños de pulido y suspensiones de diamante policristalinas con partículas de 3 y 1 micra. Entre cada paso las muestras se limpiaron con agua destilada y etanol y se secaron en aire. Para acabar se limpiaron mediante ultrasonidos con etanol y se dejaron secar en aire a temperatura ambiente. De este modo se logró que la rugosidad de las muestras fuera menor a 0.1 μm .

A continuación se muestran 2 tablas que resumen la composición química (%) y las propiedades mecánicas de las muestras de Magnesio empleadas:

1. Chemical Composition (%)

Batch No.	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Zr	Ni	Si	Mg
19033377	0.0012	5.7	0.033	0.0025	0.0017	0.54	0.0012	0.0027	Remainder
ASTM B107/B107M-13		4.8-6.2				Min. 0.45			

2. Mechanical Properties

Batch No.	Tensile Strength (Mpa)		Yield Strength (Mpa)		Elongation (%)	
	Min	Actual	Min	Actual	Min	Actual
19033377		322		256		10
ASTM B107/B107M-13	310		250		4	

Tabla 7. Datos de la composición química y las propiedades mecánicas del Magnesio suministrada por el fabricante Teknosteel.

➤ Recubrimiento PVD – TiN dopado con Cu

La baja dureza, resistencia a desgaste y corrosión de las aleaciones de magnesio que limita su aplicación se puede solucionar aplicando recubrimientos duros cerámicos como nitruros o carburos metálicos.

El **recubrimiento PVD** es un proceso de recubrimiento por plasma que implica el proceso físico de depositar capas sólidas delgadas de otro material sobre una superficie o pieza para que ese objeto sea más duradero.

Este tipo de recubrimientos se puede lograr utilizando varias técnicas diferentes. Una de las más comunes es la deposición física en fase vapor mediante arco catódico, **ACPVD**. Es una técnica muy versátil, que emplea bajas temperaturas y altas energías de ionización. El material se bombardea mediante iones de plasma, lo que hace que parte de él se vaporice y que este

vapor se deposite sobre la superficie deseada, generando recubrimientos de bajo espesor, homogéneos y de calidad.

El recubrimiento usado en este trabajo es TiN dopado con Cu. Se trata de un recubrimiento del tipo Magnetron Sputtering. Combina HiPIMS para el TiN y DC-magnetron sputtering pulsado para el cobre.

Es uno de los recubrimientos más utilizados debido a su alta adherencia, dureza, bajo coeficiente de fricción y estabilidad química. Además el dopaje hace que tenga excelentes propiedades bactericidas, siendo capaz de destruir patógenos en la superficie del material, buena estabilidad térmica.

Deposición de película PVD

Los experimentos de deposición se llevaron a cabo en un sistema de pulverización al vacío equipado con dos objetivos rectangulares de Ti y Cu con un área de 400 cm² utilizados para la codeposición de capas de TiN/Cu.

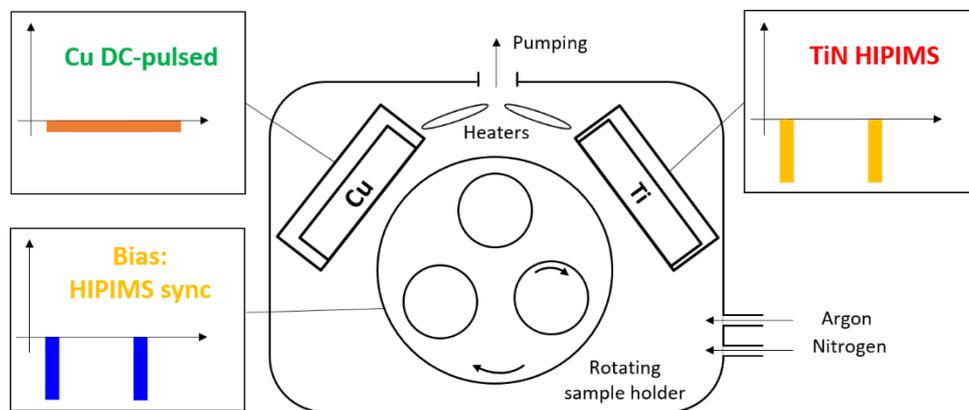


Imagen 11. Representación esquemática del proceso PVD.

Una fuente de alimentación HiPIMS hip-V de 6 kW con una capacidad de potencia máxima de 500 A a -1200 V se conectó al magnetrón de la empresa *Nano4Energy* equipado con el objetivo Ti. Se utilizó una fuente de alimentación AE Pinnacle para la deposición del cobre. Se utilizó una segunda fuente de alimentación hip-V de 6 kW también capaz de operar hasta -1200 V para aplicar el voltaje de sesgo negativo al sustrato. Los sustratos se colocaron dentro de la cámara a distancias de 10 cm durante la deposición del recubrimiento.

El pretratamiento del sustrato y todas las capas intermedias y superiores posteriores se realizaron en los siguientes pasos:

1. Decapado en plasma de Argón: a una presión de trabajo de 0,3 Pa, se estableció una descarga Ar^+ en los sustratos durante 15 minutos, utilizando una tensión de polarización pulsada en CC de -500 V y una frecuencia de 150 kHz.
2. Deposición de la capa inferior de unión de Ti: a una presión de trabajo de 0,3 Pa, el objetivo Ti se operó en modo HiPIMS con los siguientes parámetros: tiempo de pulsación de 100 s, frecuencia de repetición de $\mu 750$ Hz y una potencia de 2,5 kW. El tiempo de este paso se ajustó después de una serie de pasos de calibración para obtener un espesor de capa de unión Ti de 10-15 nm. Se aplicó un sesgo de voltaje de sustrato de -50 V.

3. Deposición de la capa de TiN/Cu: el magnetrón equipado con Ti se operó en las mismas condiciones que en el paso anterior. La presión de trabajo se estableció en 0,3 Pa con una relación p_{N_2}/p_{Ar} de 0,1. El Cu se depositó en modo pulsado por CC con una potencia de 40 W, una frecuencia de 150 kHz y un ancho de pulso de 2,7 μ s. Se aplicó un sesgo de voltaje de sustrato de -50 V.

➤ **Designación de las muestras**

Las muestras que no presentan recubrimiento se designan mediante la letra S seguida de un número que indica el número de muestra en cada caso. Las muestras que sí presentan recubrimiento de TiN/Cu se designan mediante la letra T seguida de un número que también indica de qué número de muestra se trata.

➤ **Ensayos**

Con estos materiales se han llevado a cabo en el laboratorio ensayos tanto polarizados como no polarizados. Los ensayos no polarizados son ensayos de inmersión en diferentes medios corrosivos, sin aireación y a temperatura ambiente. Además de este tipo de ensayos, también se realizan medidas de caracterización superficial, que sirven para evaluar los resultados de los ensayos. Los métodos empleados se resumen en la siguiente tabla:

TIPO DE ENSAYO	ENSAYO	SUSTRATOS
CARACTERIZACION SUPERFICIAL	Rugosidad	Mg sin recubrir
		PVD
	Angulo de contacto	Mg sin recubrir
		PVD
CARACTERIZACION DEL RECUBRIMIENTO	Perfil de composición por GDOES	PVD
	Adherencia al sustrato	PVD
CORROSIÓN NO POLARIZADA	Pérdida de masa	Mg sin recubrir
		PVD
	Medida de evolución del Hidrógeno	Mg sin recubrir
		PVD
	Monitorización del pH	Mg sin recubrir
		PVD
	Microscopia Óptica	Mg sin recubrir
		PVD
CORROSIÓN POLARIZADA	Polarización lineal (Tafel)	Mg sin recubrir
		PVD

Tabla 8. Clasificación de los ensayos y sustratos empleados en cada uno.

4.2 Caracterización superficial

4.2.1 Rugosidad

La rugosidad se midió mediante microscopía confocal con el equipo Smart (Sensofar, Barcelona). Parámetros:

- 20x magnification objective
- current surface length of the measurements of 850.08 x 709.32 μm
- following the ISO 25178 standard:
 - Standard cut-off of the high-pass filter: $\lambda_s = 2.50 \mu\text{m}$
 - Standard cut-off of the low-pass filter: $\lambda_c = 0.25 \text{ mm}$

Se mide la rugosidad de 3 muestras de magnesio sin recubrimiento y de 3 con recubrimiento TiN/Cu. De nuevo, para aumentar los factores de reproducibilidad y repetitividad se hacen 3 medidas de cada una de ellas, así como la media y la desviación estándar.

Para evaluar la rugosidad se mide el desnivel mediante el parámetro de altura S_a o altura media aritmética (nm), que es la diferencia media en altura desde el plano medio.

4.2.2 Angulo de contacto

Para medir el ángulo de contacto el equipo utilizado es el CAM 100 contact angle goniometer (KSV instruments, Burlington, VT, USA) y agua destilada.

4.3 Caracterización del recubrimiento

4.3.1 Perfil de composición por GDOES

Para los perfiles de composición se ha utilizado un equipo de análisis GD de la empresa *HORIBA Scientific*. La técnica GD-OES o Espectroscopía Óptica de Descarga Luminiscente nos proporciona el perfil de composición de un recubrimiento, en nuestro caso del recubrimiento TiN/Cu.

El proceso consiste en analizar la luz emitida al arrancar capas de material en vacío y consta de 3 etapas:

- 1- Arranque (sputtering) de material.
- 2- Separación de la luz emitida.
- 3- Detección de cada longitud de onda de los diferentes componentes.

El arranque de material se lleva a cabo mediante una lámpara de emisión que se compone por un tubo de Cu (ánodo) muy próximo al bloque donde se coloca la muestra que debe ser plana (cátodo).

Para el arranque se hace el vacío hasta una presión de aproximadamente 600 Pa y se aplica una potencia mediante dc o rf. A continuación el argón presente en la cavidad golpea la superficie y arranca átomos capa a capa, ionizándolos y excitando la emisión de luz característica de cada elemento. Los electrones del cátodo en su camino hacia el ánodo chocan contra el Argón ionizándolo. El Ar^+ es atraído hacia la muestra (polarizada negativamente). El Ar^+ impacta contra la muestra eyectando átomos ($+ e^-$). Algunos de los

átomos arrancados de la superficie de la muestra chocan con los electrones (+Ar) que se encuentran en el camino excitándose. Al desexcitarse emiten luz, con una longitud de onda que es característica del elemento, como si fuera una huella dactilar.

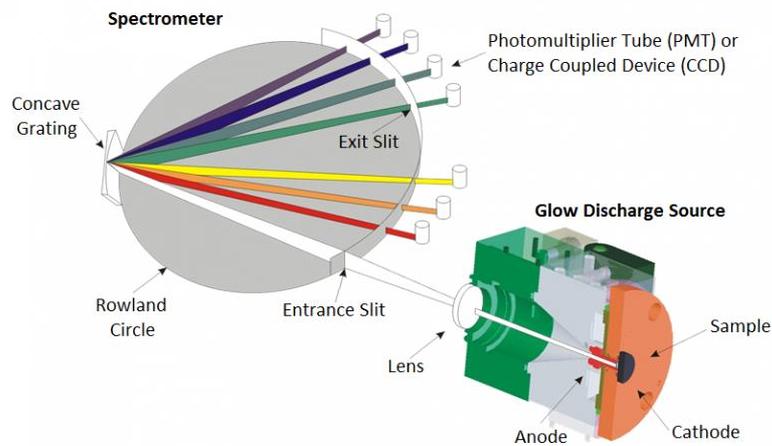


Imagen 12. Ilustración esquemática de los elementos que se utilizan para GD-OES (48).

El equipo cuenta con los siguientes elementos para recoger información de la luz emitida:

- **Monocromador:** permite la selección de una línea adicional.
- **Policromador:** Una rendija recoge la luz de la lámpara y una lente la dirige hacia una red de difracción que separa las distintas longitudes de onda.
- **Detectores:** están situados en posiciones determinadas y permiten el análisis de ciertas líneas. El rango de longitudes de onda analizables se sitúa entre 110-800 nm.

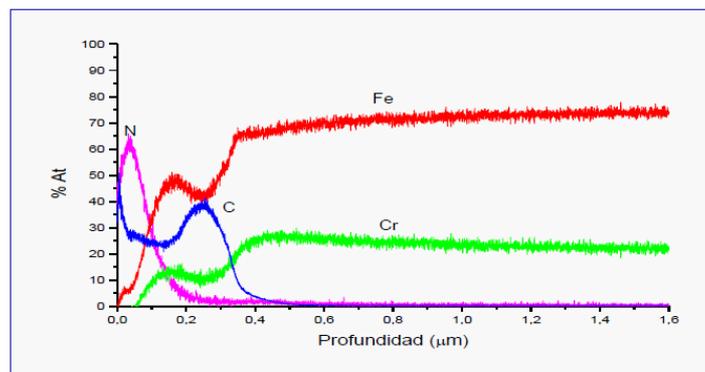


Imagen 13. Perfil de composición de una implantación iónica de nitrógeno y carbono en acero inoxidable.

En este caso, los valores escogidos para los diferentes parámetros del proceso son:

Generador RF. Potencia real aplicada

- **Tiempo de lavado:** 5 s
- **Tiempo de preintegración :** 100 s
- **Segundo plano:** 5 s

- **Profundidad:** 7.4639 μm
- **Presión:** 650 Pa
- **Potencia:** 35 W
- **Modulo:** 7.2 V
- **Fase:** 4.7 V

4.3.2 Adherencia al sustrato

El ensayo de rayado permite examinar los mecanismos detrás del daño abrasivo o dúctil de las muestras bajo investigación y la morfología de los rasguños con una combinación de microscopía y técnicas de perfilometría. (46)

El ensayo consiste en aplicar una carga continuamente creciente sobre el revestimiento superficie con un penetrador de punta esférica de metal duro o diamante, típicamente de radio 200 μm , mientras que la muestra se desplaza a una velocidad constante. (46)

El rayado de la superficie da como resultado una deformación elástica y plástica creciente hasta que se produce un desprendimiento extenso del revestimiento del sustrato con alguna carga crítica, L_c . La carga crítica normalmente se determina mediante microscopía óptica, emisión acústica o mediciones de la fuerza de fricción. A partir de la medición de la carga crítica se puede obtener el trabajo práctico de adhesión para un sistema de revestimiento sobre sustrato (46).

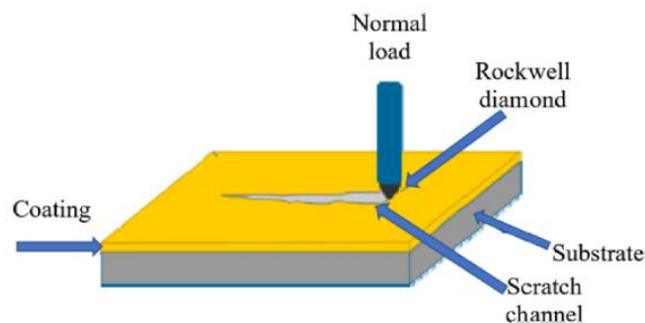


Imagen 14. Ilustración esquemática de test de rayado en una muestra recubierta (47)

4.4 Ensayos de corrosión

4.4.1 Pérdida de masa

Para llevar a cabo un ensayo de pérdida de peso se utilizaron 2 tipos de muestras: Mg sin recubrir y Mg recubierto con TiN/Cu mediante PVD. Se usó un medio corrosivo y una balanza precisa.

En primer lugar, se registran las medidas de la masa de las muestras antes de ensayar con y sin máscara. La máscara expone un área de área circular de aproximadamente 3 cm^2 (19,6 mm de diámetro). A continuación, las muestras son colocadas en el medio corrosivo durante 4 días seguidos y entre cada uno de ellos son removidas y se registra el cambio en masa resultante (a las 24, 48, 72 y 96 horas).

Se registran 3 medidas de cada una de las muestras así como la media y la desviación estándar para cada una de ellas. También se mide la diferencia en masa con respecto al valor medio de

cada día con la media del primer día (sin máscara), de forma que se puede observar el cambio en masa que sufren.

Antes de medir la masa final se puede emplear una solución para remover los productos de corrosión de la superficie.

Inicialmente no hemos eliminado los óxidos que se acumulan en la superficie durante el proceso de corrosión. Se genera en las muestras con y sin recubrimiento una capa hidratada de óxidos que no es protectora ni aporta propiedades.

A continuación hemos realizado la limpieza con ácido crómico para eliminar esa capa de óxidos de una de las muestras de Mg sin recubrir y con recubrimiento TiN/Cu una vez transcurridas las 96 horas del ensayo para ver el valor real de la diferencia al acabar los ensayos de inmersión.

Para que los resultados de este ensayo y de varios de los siguientes sean más rigurosos, se realizan 3 medidas diferentes para cada una de las muestras, de forma que se comprueban los parámetros de repetitividad y reproducibilidad:

Repetitividad: se refiere a la cercanía de la concordancia entre las mediciones realizadas por el mismo laboratorio, con probetas metálicas idénticas, siguiendo el mismo procedimiento y condiciones de ensayo.

Reproducibilidad: se refiere a la cercanía entre mediciones realizadas entre distintos laboratorios utilizando iguales probetas metálicas, procedimientos y condiciones de ensayo. (17)

4.4.2 Medida de evolución de Hidrogeno

Como hemos visto anteriormente medir el volumen de gas de hidrogeno es equivalente a medir la masa de magnesio perdido durante la corrosión.

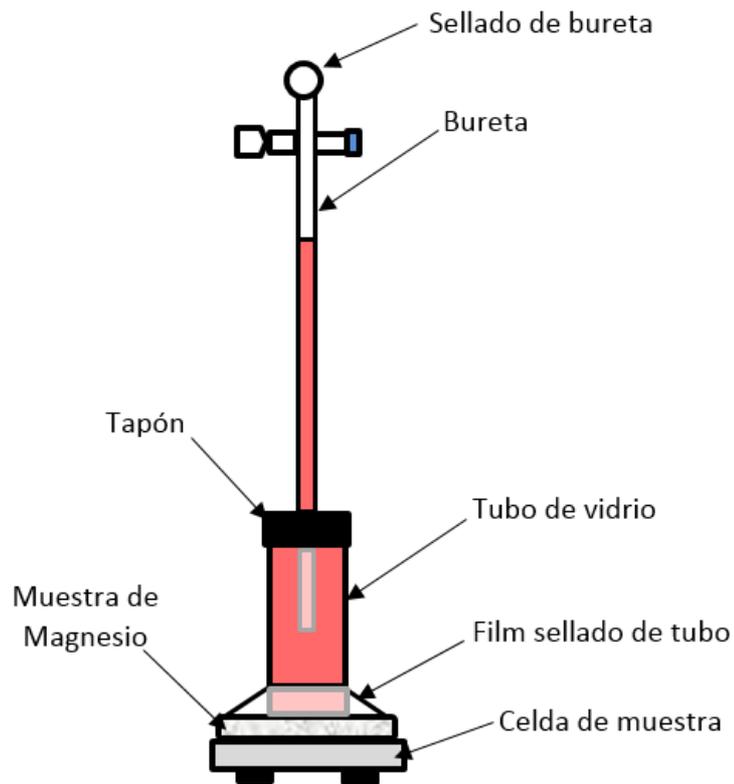
Para este ensayo se ha medido la variación del gas hidrogeno durante 4 días a medida que se produce la corrosión de las muestras de magnesio sin recubrimiento (Mg_sin_1, Mg_sin_2 y Mg_sin_6) previamente limpiadas con agua destilada y secadas al aire. Se ha realizado el ensayo en 3 obleas diferentes de Magnesio y la disolución de inmersión es la disolución de Hank. También se ha hecho el ensayo en 3 de las muestras recubiertas con TiN/Cu con esta misma disolución de inmersión.

Se ha utilizado una celda plana de muestra en la que se apoya la oblea de magnesio (muestra plana). Encima de la muestra se coloca un tubo de vidrio con junta teórica y base de PTFE.

Se enmascaran las muestras para evaluar un área circular de aproximadamente 3 cm² (19,6 mm de diámetro). Para dicha área el volumen de disolución utilizado es de aproximadamente 60 ml, para asegurar una relación volumen-área de 20 ml/cm². El tubo se llena con 50 ml de disolución y el resto (10 ml) se introducen en la bureta (colector), la cual se voltea y se sumerge en el tubo a través del tapón. Es importante que la bureta no toque la muestra para permitir la correcta evolución del hidrogeno y que quede lo más centrada posible en el área a evaluar.

Se emplea film estirable para sellar la parte inferior del tubo, además de sellar la parte superior de la bureta, de forma que se evitan escapes de hidrogeno por cualquiera de estas salidas.

La configuración del experimento se muestra en la siguiente figura:



× 3

Imagen 15. Configuración del ensayo de medida de la evolución de Hidrógeno.

Cada 24 horas se refresca el fluido y se limpian las obleas con agua destilada para retirar exceso de oxido. Se realizan medidas de la evolución del hidrogeno, observando cuanto ha subido el fluido en la bureta. El primer día se anota cada dos horas y a partir de este se registra cada 24 horas hasta completar los 4 días del experimento.

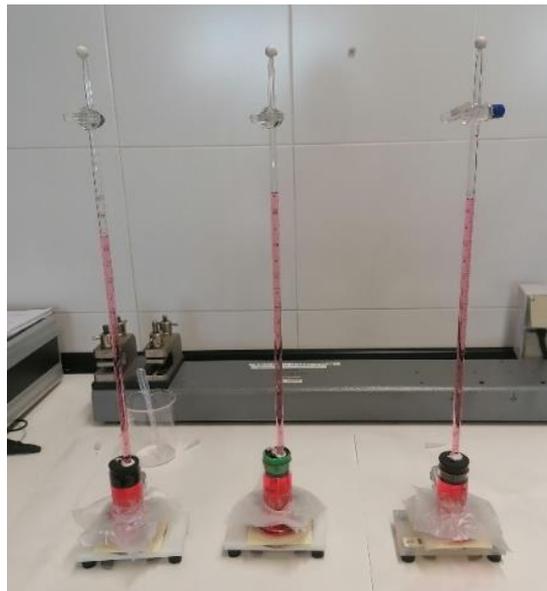


Imagen 16. Configuración del ensayo de evolución de hidrógeno.

4.4.3 Monitorización del pH

Para llevar a cabo este ensayo se utiliza un pH-metro, que previamente hemos calibrado utilizando una disolución y otra básica, evitando errores en la posterior medida.

Se recoge una muestra de las disoluciones empleadas previamente para el ensayo de medida de evolución de Hidrogeno, ya que en estas es donde ha tenido lugar la corrosión de las muestras y donde se han liberado iones OH⁻ como resultado del proceso corrosivo.

Para cada una de las disoluciones se hacen 3 medidas de pH, limpiando entre una y la siguiente con agua destilada la punta del medidor. Las 3 medidas se registran cada 24, 48 y 72 horas para cada una de las 3 disoluciones.



Imagen 17. Configuración del ensayo de medida de pH.

4.4.4 Microscopia óptica

Con el microscopio óptico se observa la superficie de las muestras antes y después de corroerse durante los ensayos de Tafel.

El equipo utilizado es el microscopio Olympus BX60M optical microscope. Se han tomado capturas de las muestras ensayadas previamente mediante Tafel para evaluar los posibles hoyos, picaduras u otros efectos superficiales causados por la corrosión.

En primer lugar se observan muestras sin ensayar para poder comparar las imágenes con aquellas que sí han sufrido el efecto corrosivo. De esta forma se evalúan las posibles picaduras u hoyos, así como cualquier otro efecto superficial que haya podido causar el proceso corrosivo. A continuación se observan las muestras ensayadas mediante el método de Tafel: las muestras de magnesio sin recubrimiento con 0,1 M y 1 M de disolución NaCl para los tiempos de estabilización de 1, 6 y 30 minutos y también aquellas sin recubrimiento ensayadas con HBSS con un tiempo de estabilización de 6 minutos. También observamos las muestras recubiertas con PVD (TiN/Cu) con disolución HBSS para un tiempo de estabilización de 6 minutos.

Ajustando parámetros como la saturación, el contraste y la luz del microscopio óptico se toman 3 capturas de diferentes puntos de cada una de las muestras. Para esto se utiliza la lente de magnificación x2.5. En cada una de las capturas se marcan 3 medidas del área de las picaduras observadas.

Además se sacan fotos de cada una de las obleas para ver el efecto corrosivo en toda su superficie.

4.4.5 Polarización lineal

Para este ensayo utilizamos una celda electroquímica y un potenciostato, para realizar el barrido de velocidad constante y poder medir la corriente. Se prepara la solución de trabajo (electrolito). Se coloca la celda sobre la superficie de la muestra de magnesio (ET) y se ajustan los tornillos de sujeción, comprobando que está recta y que no hay pérdidas. Se introducen los electrodos auxiliares (ER y CE) dentro de la celda. Rellenamos la celda con 70 ml del electrolito, comprobando que los dos electrodos auxiliares queden sumergidos en él.

La configuración de los 3 electrodos y el equipo empleado son:

- **Equipo:** Autolab Potentiostat/Galvanostat PGSTAT302N (Metrohm, Herisau, Switzerland)
- **Área de ensayo:** 13,85 cm²
- **Electrodo de trabajo:** las muestras
- **Electrodo de referencia:** plata/cloruro de plata (Ag/AgCl 3M)
- **Contra electrodo:** hilo de platino

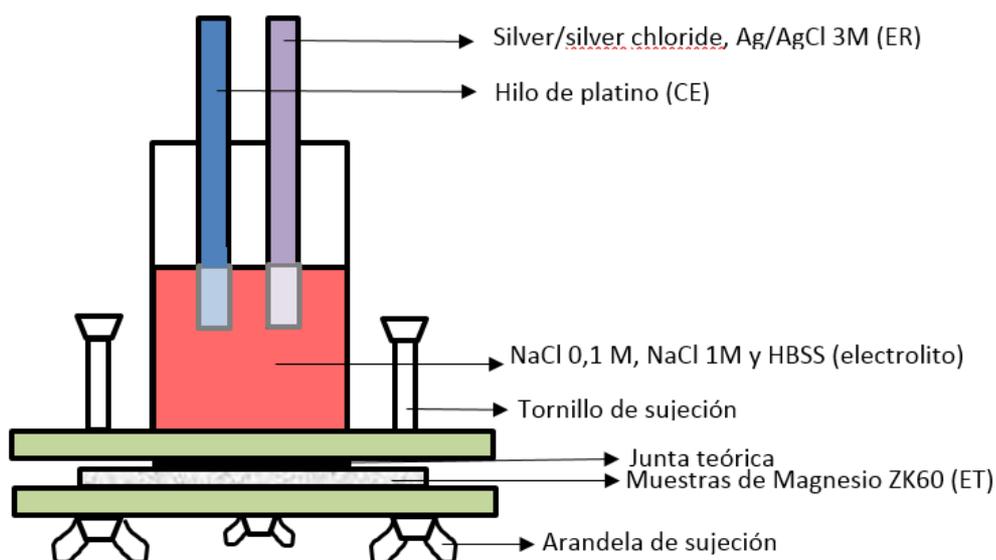


Imagen 18. Configuración del ensayo de polarización lineal.

El potenciostato se conecta a un circuito de control con una resistencia calibrada (17) Los 3 electrodos se conectan al potenciostato: se conecta la resistencia del circuito del potenciostato con un cable al ET y con otro a las conexiones de ER y CE.

Se registra el valor de potencial de reposo (E_{corr}) que nos lo da el potenciostato y se establece el tiempo de medición del potencial en reposo (OCP).

Se establece el potencial de inicio en $E_0 = -250,0$ mV y el potencial final en $E_f = +250,0$ mV del rango de barrido, con una velocidad de barrido de 1 mV/S.

Este ensayo se lleva a cabo modificando varios parámetros para valorar cual es la mejor metodología. Dichos parámetros son el electrolito, el rango del potencial y el tiempo de estabilización:

- **Electrolitos:** disolución NaCl de concentración 0,1 M y 1 M y solución salina equilibrada de Hank (HBSS) modificada con calcio, con magnesio, sin fenol rojo y líquida.
- **Rangos de potencial de barrido:** -250,0 mV - +250,0 mV
- **Tiempos de estabilización:** 1, 6 y 30 minutos (60, 360 y 1800 segundos respectivamente). Estos tiempos son escogidos siguiendo las recomendaciones de la documentación revisada (13).

El rango de barrido y la velocidad de barrido las dejamos constantes porque en la bibliografía esos valores están bastante bien definidos y consensuados

En primer lugar se realiza el ensayo con los 3 tiempos para la disolución de NaCl de concentración 0,1 M y para la de NaCl de concentración 1 M. Para la disolución de Hank en vez de hacer los 3 ensayos haremos con el que mejor resultados hayamos tenido. Con los resultados de NaCl hemos visto que el OCP estabiliza mejor para 6 minutos y nos salen bien los ensayos. Por eso para la disolución de Hank (HBSS) usamos únicamente el tiempo de estabilización de 6 minutos. Con este electrolito repetimos el ensayo 3 veces, tanto para las muestras de magnesio sin recubrir como para las muestras recubiertas con PVD (TiN/Cu).

El valor del tiempo de estabilización y del rango de barrido los mantenemos constantes ya que se comprueba con la documentación revisada que estos parámetros están bastante bien definidos.

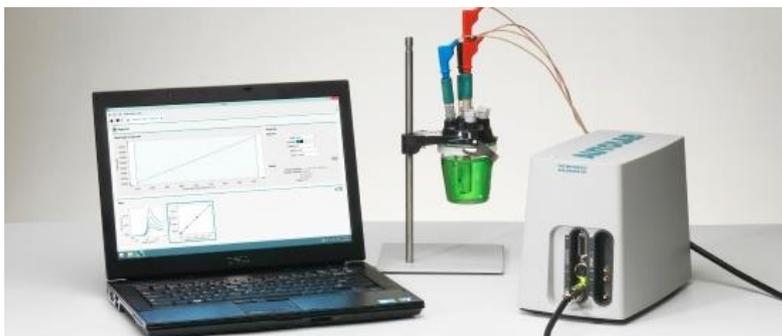


Imagen 19. Configuración del ensayo Tafel utilizando el potenciostato de la marca Autolab y visualización de los resultados en el ordenador.



Imagen 20. Celda electroquímica configurada para el ensayo de Tafel.

Una vez realizados todos los ensayos se utiliza un programa informático que nos ofrece una gráfica potencial(V)- tiempo(s) donde podemos comprobar el valor de EOC. Además al final del ensayo se proporciona la curva de polarización (potencial- densidad de corriente). La R_p será la tangente de la curva en $i=0$. (17)

Se copian los datos del ensayo en Excel y se grafica la curva de polarización (recordando que la escala del eje de densidad de potencial es logarítmica).

En esta grafica se trazan las rectas de Tafel con las que se obtendrán los valores de sus pendientes, así como el valor de i_{corr} y e_{corr} , los cuales se guardan en un archivo Excel para analizarlos más tarde.

5. Análisis y discusión de resultados

5.1 Caracterización superficial

5.1.1 Rugosidad

Los resultados obtenidos son los siguientes:

Sustrato	Referencia	Media \pm desviación
Mg sin recubrimiento	S-1	21 \pm 3
	S-2	23 \pm 2
	S-3	18 \pm 1
Mg con recubrimiento PVD (TiN/Cu)	T-1	22 \pm 3
	T-2	31 \pm 3
	T-3	31 \pm 10

Tabla 9. Resultados del ensayo de rugosidad.

Se tienen la media y la desviación estándar de las 3 medidas realizadas por muestra. Podemos observar que nuestras muestras son todas lisas, ya que su valor de Sa es inferior a los 0,5 μm .

En cuanto a las muestras sin recubrimiento, presentan medidas muy parecidas entre sí, lo cual es lo esperado pues todas han sido sometidas al mismo proceso de pulido.

Las muestras con recubrimiento PVD también presentan valores muy similares entre sí y, pero ligeramente superiores a las muestras sin recubrir. Esto indica que la deposición del recubrimiento genera, aunque en baja proporción, productos que aumenten la rugosidad de la superficie y por lo tanto el recubrimiento influiría ligeramente en la respuesta ante la corrosión en cuanto a rugosidad.

5.1.2 Angulo de contacto

Para las muestras de Magnesio sin recubrir obtenemos los siguientes resultados:

- **Angulo de contacto derecho:** 66.24°
- **Angulo de contacto izquierdo:** 64.73°
- **Angulo de contacto medio:** 65.48°



Imagen 21. ángulos de contacto obtenidos para Mg sin recubrir.

En el caso de las muestras recubiertas con PVD se obtiene:

- **Angulo de contacto derecho:** 65.52°
- **Angulo de contacto izquierdo:** 66.12°
- **Angulo de contacto medio:** 65.82°

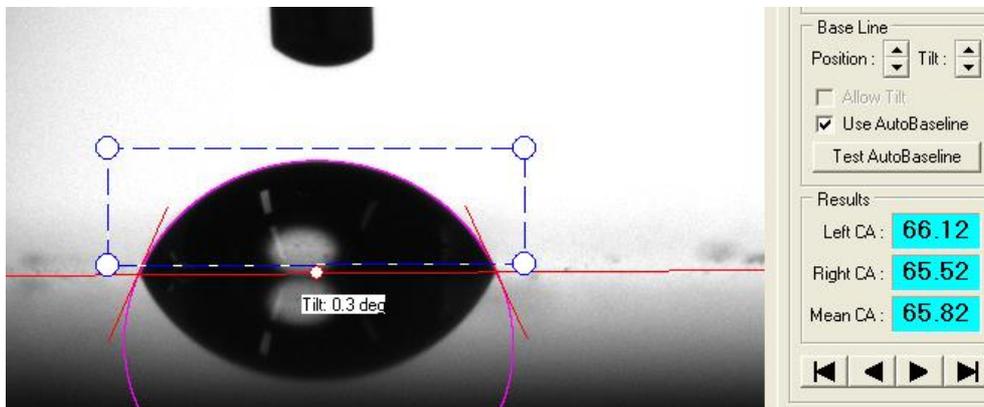


Imagen 22. Ángulos de contacto obtenidos para Mg recubierto con PVD.

El ángulo de contacto depende de 2 factores:

1. La naturaleza química de la superficie, es decir, su energía superficial.
2. La rugosidad, aunque este factor es mucho menos influyente.

Podemos observar que el ángulo de contacto es muy parecido en las muestras recubiertas y sin recubrir. Al haber obtenido también valores de rugosidad con apenas diferencias, se concluye que el recubrimiento no aporta apenas diferencia en cuanto al valor de energía superficial, es decir la energía superficial no varía al añadir el recubrimiento.

Esto es debido a que la capa de PVD replica la superficie de sustrato como deja en evidencia el ensayo de rugosidad.

Además, en ambas muestras el ángulo es menor a 90°, lo que indica que las superficies son hidrofílicas (alta mojabilidad), lo cual resulta óptimo, pues significa que estamos ante superficies cuya adherencia celular es alta.

5.2 Caracterización del recubrimiento

5.2.1 Perfil de composición por GDOES

La grafica del perfil de composición del TiN/Cu obtenido es la siguiente:

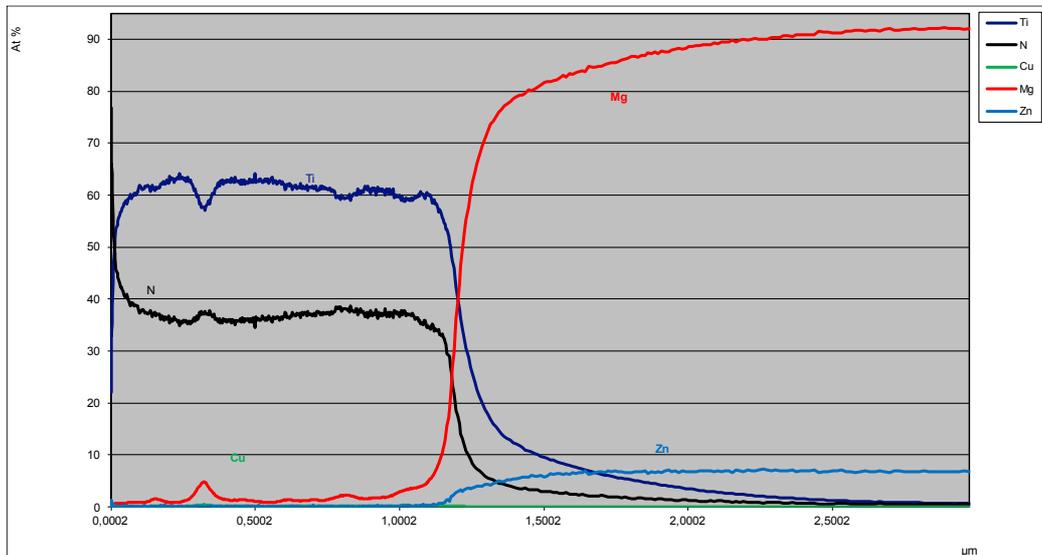


Imagen 23. Perfil de composición de TiN/Cu.

Con este perfil quedan en evidencia 3 hechos:

1. El recubrimiento tiene un espesor de aproximadamente 1 micra, pues es alrededor de este valor donde comienza a disminuir el porcentaje de Zinc y Nitrógeno y aumentar el valor de Magnesio. Se ha arrancado 1 micra de material y comienza a verse lo que hay debajo del recubrimiento, que es nuestra muestra de Magnesio.
2. El recubrimiento TiN/Cu no es estequiométrico, ya que podemos observar en la parte inicial del perfil que la proporción de N y Ti no son iguales, si no que están en torno a un 40 y un 60% aproximadamente.
3. El dopaje de Cu presenta un pico a aproximadamente 0,3 micras y tiene un valor inferior a 1%.

5.2.2 Adherencia al sustrato

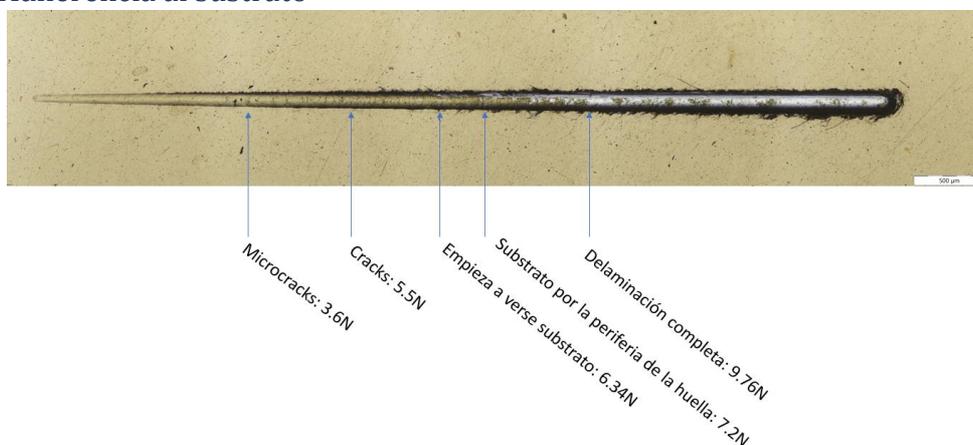


Imagen 24. Scratch de TiN/Cu.

Mediante este ensayo podemos observar que se la delaminación completa del sustrato dejando a la vista la muestra de Magnesio cuando la carga es de 9,76 N. Las cargas observadas son menores que con otro tipo de sustratos debido a que el Magnesio es bastante mas blando que otros metales como por ejemplo el acero.

5.3 Ensayos no polarizados

5.3.1 Pérdida de masa

Los resultados obtenidos para este ensayo se muestran en las siguientes tablas:

SUBSTRATO	Peso antes de ensayar (g)
Referencia	Media ± desviación
S-1	40,4941 ± 0,0003
S-2	42,0939 ± 0,0003
S-3	42,2969 ± 0,0003
SUBSTRATO	Peso antes con mascara (g)
Referencia	Media ± desviación
S-1	0,0000 ± 0,0002
S-2	0,0000 ± 0,0002
S-3	0,0000 ± 0,0001

Tabla 10. Medidas de peso con y sin mascara antes de realizar el ensayo sobre las muestras sin recubrimiento.

SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 24h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
S-1	41,7170 \pm 0,0002	0,0018
S-2	43,3480 \pm 0,0004	0,0100
S-3	43,5086 \pm 0,0002	0,0028
SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 48h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
S-1	41,7234 \pm 0,0004	0,0082
S-2	43,3436 \pm 0,0003	0,0056
S-3	43,5133 \pm 0,0003	0,0075
SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 72h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
S-1	41,7188 \pm 0,0036	0,0036
S-2	43,3404 \pm 0,0024	0,0024
S-3	43,5244 \pm 0,0186	0,0186
SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 96h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
S-1	41,7211 \pm 0,0003	0,0059
S-2	43,3414 \pm 0,0002	0,0034
S-3	43,5233 \pm 0,0003	0,0175

Tabla 11. Medidas de peso de las muestras sin recubrimiento durante los 4 días tras la inmersión.

SUBSTRATO	Peso antes de ensayar (g)
Referencia	Media \pm desviación
T-1	39,4394 \pm 0,0002
T-2	37,8320 \pm 0,0003
T-3	17,0913 \pm 0,0001
SUBSTRATO	Peso antes con mascara (g)
Referencia	Media \pm desviación
T-1	40,3090 \pm 0,0003
T-2	38,6945 \pm 0,0002
T-3	17,8370 \pm 0,0001

Tabla 12. Medidas de peso con y sin mascara antes de realizar el ensayo sobre las muestras con recubrimiento.

SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 24h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
T-1	40,3383 \pm 0,0003	0,0293
T-2	38,7239 \pm 0,0003	0,0294
T-3	17,8451 \pm 0,0006	0,0081
SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 48h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
T-1	40,3893 \pm 0,0005	0,0803
T-2	38,8173 \pm 0,0003	0,1228
T-3	17,8934 \pm 0,0004	0,0564
SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 72h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
T-1	40,3818 \pm 0,0830	0,0727
T-2	38,8592 \pm 0,0006	0,1647
T-3	17,9139 \pm 0,0013	0,0769
SUBSTRATO		
Peso después de inmersión 96h (g)		
Referencia	Media \pm desviación	Diferencia día 1
T-1	40,3922 \pm 0,0002	0,0831
T-2	38,8792 \pm 0,0010	0,1846
T-3	17,8391 \pm 0,0002	0,0021

Tabla 13. Medidas de peso de las muestras con recubrimiento durante los 4 días tras la inmersión.

Podemos ver que se cumplen con ambos criterios de reproducibilidad y repetitividad pues las medidas para cada una de las muestras son muy parecidas entre sí y guardan concordancia.

Se muestran la media y la desviación de las 3 medidas realizadas para cada una de las muestras. La columna de "diferencia día 1" contiene los valores de la diferencia entre la masa pesada después de la inmersión con la máscara de ese día y la masa pesada con máscara antes de ensayarla.

Por lo general sabemos que conforme más tiempo pasa la diferencia de masa entre el primer día y los siguientes debe ser cada vez mayor y con valor negativo, esto es, cuanto mayor tiempo pasa mayor es la acumulación del efecto corrosivo y por lo tanto mayor es la pérdida de masa de las muestras.

Sin embargo, estos resultados sería los que esperamos en el que caso de que se realizase

limpieza entre cada medida. Como en nuestro caso esta limpieza no se ha llevado a cabo se genera la capa de óxidos en la superficie de las muestras que incrementa el valor de la masa, siendo tanto mayor cuanto más tiempo pasa. Es por eso por lo que observamos un incremento de las medidas conforme pasan los días.

Se observa que este incremento de masa no ocurre de forma gradual en las muestras sin recubrimiento, pues a las 72 horas se registra un valor de peso menor que a las 48 horas. Hay que tener en cuenta que cada día se refresca el fluido y se limpian ligeramente las muestras con agua destilada para eliminar los residuos que pueda haber. Esto explicaría la disminución del peso, ya que es posible que se pierda parte de ese peso o que se disuelva en el fluido refrescado.

En cuanto a las muestras con recubrimiento PVD, estas se degradan menos que las que no están recubiertas, por lo que no pierden tanto peso. Por esto las muestras que más suben en peso son las muestras recubiertas mediante PVD, porque su pérdida de masa es menor y cuentan también con el peso adicional de esa capa de óxidos.

Consideraciones de este ensayo

La muestra T-3 tiene menor peso que el resto de las muestras debido a que esta muestra tiene un diámetro de 50 cm, a diferencia de las demás, que son de 75 cm. Al ser más pequeña, su peso es menor (aproximadamente la mitad del peso que tienen las muestras de 75 cm).

5.3.2 Medida de la evolución del hidrógeno

Sustrato	Mg sin recubrimiento				
Muestra	S-1				
	tiempo (h)	Tiempo (días)	Nivel de H	Volumen H	V (ml/cm ²)
DÍA 1	0,00	0,00	8,8	0	0,00
	2,00	0,08	8,75	0,05	0,02
	4,00	0,17	8,2	0,6	0,20
	5,00	0,21	7,4	1,4	0,46
	6,00	0,25	6,8	2	0,66
	7,00	0,29	6,25	2,55	0,85
	8,50	0,35	5,3	3,5	1,16
	21,50	0,90	1,45	7,35	2,44
	22,00	0,92	1,4	7,4	2,45
	23,00	0,96	1,35	7,45	2,47
	23,50	0,98	1,3	7,5	2,49
	24,00	1,00	1,3	7,5	2,49
Día 2	24,05	1,00	9,85	7,5	2,49
	25,00	1,04	9,85	7,5	2,49
	25,50	1,06	9,8	7,55	2,50
	26	1,08	9,7	7,65	2,54
	26,5	1,10	9,25	8,1	2,68
	48	2,00	1,3	16,05	5,32
Día 3	72	3,00		23,65	7,84
Día 4	96	4,00		31,15	10,32

Tabla 14. Medidas del ensayo de evolución de hidrógeno para la muestra S-1.

Sustrato	Mg sin recubrimiento				
Muestra	S-2				
	tiempo (h)	Tiempo (días)	Nivel de H	Volumen H	V (ml/cm2)
DÍA 1	0,00	0,00	10	0	0,00
	2,00	0,08	10	0	0,00
	4,00	0,17	9,9	0,1	0,03
	5,00	0,21	9,85	0,15	0,05
	6,00	0,25	9,55	0,45	0,15
	7,00	0,29	9,2	0,8	0,27
	8,50	0,35	8,5	1,5	0,50
	21,50	0,90	1,6	8,4	2,78
	22,00	0,92	1,55	8,45	2,80
	23,00	0,96	1,45	8,55	2,83
	23,50	0,98	1,4	8,6	2,85
Día 2	24,00	1,00	1,4	8,6	2,85
	24,05	1,00	9,85	8,6	2,85
	25,00	1,04	9,85	8,6	2,85
	25,50	1,06	9,85	8,6	2,85
	26	1,08	9,7	8,75	2,90
	26,5	1,10	9,4	9,2	3,05
Día 3	48	2,00	3,2	15,85	5,25
	72	3,00		23,55	7,81
Día 4	96	4,00		30,6	10,14

Tabla 15. Medidas del ensayo de evolución de hidrógeno para la muestra S-2.

Sustrato	Mg sin recubrimiento				
Muestra	S-3				
DÍA 1	tiempo (h)	Tiempo (días)	Nivel de H	Volumen H	V (ml/cm2)
	0,00	0,00	9,8	0	0,00
	2,00	0,08	9,75	0,05	0,02
	4,00	0,17	9,75	0,05	0,02
	5,00	0,21	9,7	0,1	0,03
	6,00	0,25	9,65	0,15	0,05
	7,00	0,29	9,65	0,15	0,05
	8,50	0,35	9,6	0,2	0,07
	21,50	0,90	1,35	8,45	2,80
	22,00	0,92	1,25	8,55	2,83
	23,00	0,96	1	8,8	2,92
	23,50	0,98	0,95	8,85	2,93
24,00	1,00	0,95	8,85	2,93	
Día 2	24,05	1,00	10	8,85	2,93
	25,00	1,04	10	8,85	2,93
	25,50	1,06	10	8,85	2,93
	26	1,08	10	8,85	2,93
	26,5	1,10	10	8,85	2,93
	48	2,00	1,4	17,45	5,78
Día 3	72	3,00		25,65	8,50
Día 4	96	4,00		33,15	10,99

Tabla 16. Medidas del ensayo de evolución de hidrógeno para la muestra S-3.

Sustrato	Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)				
Muestra	T-1				
DÍA 1	tiempo (h)	Tiempo (días)	Nivel de H	Volumen H	V (ml/cm2)
	0,00	0,00	9,8	0	0,00
	1,00	0,04	9,8	0	0,00
	2,00	0,08	9,75	0,05	0,02
	3,00	0,13	9,7	0,1	0,03
	4,00	0,17	9,65	0,15	0,05
	5,00	0,21	9,4	0,4	0,13
	6,00	0,25	9,25	0,55	0,18
	7,00	0,29	9,15	0,65	0,22
	8,00	0,33	9,1	0,7	0,23
24,00	1,00	3,25	6,55	2,17	
Día 2	24,05	1,00	9,2	6,55	2,17
	48	2,00	4,7	11,05	3,66
Día 3	72	3,00		14,4	4,77
Día 4	96	4,00		14,9	4,94

Tabla 17. Medidas del ensayo de evolución de hidrógeno para la muestra T-1.

Sustrato	Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)				
Muestra	T-2				
DÍA 1	tiempo (h)	Tiempo (días)	Nivel de H	Volumen H	V (ml/cm ²)
	0,00	0,00	9,9	0	0,00
	1,00	0,04	9,9	0	0,00
	2,00	0,08	9,9	0	0,00
	3,00	0,13	9,85	0,05	0,02
	4,00	0,17	9,8	0,1	0,03
	5,00	0,21	9,65	0,25	0,08
	6,00	0,25	9,6	0,3	0,10
	7,00	0,29	9,4	0,5	0,17
	8,00	0,33	8,85	1,05	0,35
	24,00	1,00	3,9	6	1,99
Día 2	24,05	1,00	9,75	6	1,99
	48	2,00	8,8	6,95	2,30
Día 3	72	3,00		11,7	3,88
Día 4	96	4,00		16,3	5,40

Tabla 18. Medidas del ensayo de evolución de hidrógeno para la muestra T-2.

Sustrato	Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)				
Muestra	T-3				
DÍA 1	tiempo (h)	Tiempo (días)	Nivel de H	Volumen H	V (ml/cm ²)
	0,00	0,00	9,9	0	0,00
	1,00	0,04	9,9	0	0,00
	2,00	0,08	9,9	0	0,00
	3,00	0,13	9,85	0,05	0,02
	4,00	0,17	9,85	0,05	0,02
	5,00	0,21	9,8	0,1	0,03
	6,00	0,25	9,75	0,15	0,05
	7,00	0,29	9,75	0,15	0,05
	8,00	0,33	9,7	0,2	0,07
	24,00	1,00	7,35	2,55	0,85
Día 2	24,05	1,00	10	2,55	0,85
	48	2,00	4,75	7,8	2,59
Día 3	72	3,00		12,4	4,11
Día 4	96	4,00		17,55	5,82

Tabla 19. Medidas del ensayo de evolución de hidrógeno para la muestra T-3.

Conforme pasa el tiempo el volumen medido de Hidrogeno capturado es cada vez mayor, esto es un indicativo de que la tasa de corrosión se incrementa.

En concreto los volúmenes (ml/cm²) medidos para las muestras partiendo de un valor inicial son 10'32, 10'14 y 10'99 para las muestras de magnesio sin recubrir y 4'94, 5'4 y 5'82 para las muestras recubiertas con TiN/Cu. Este mayor valor de evolución de Hidrogeno en las muestras

sin recubrir que en el otro grupo es un indicativo de que el recubrimiento mediante PVD protege las muestras hasta el punto de reducir en aproximadamente a la mitad el efecto corrosivo.

➤ **Resultados gráficos**



Imagen 25. Volumen perdido de H₂ frente a tiempo de la muestra S-1.



Imagen 26 Volumen perdido de H₂ frente a tiempo de la muestra S-2.



Imagen 27. Volumen perdido de H₂ frente a tiempo de la muestra S-3.



Imagen 28. Volumen perdido de H₂ frente a tiempo de la muestra T-1.



Imagen 29. Volumen perdido de H₂ frente a tiempo de la muestra T-2.



Imagen 30. Volumen perdido de H₂ frente a tiempo de la muestra T-3.

En estas graficas se representa el Volumen por área (ml/cm²) perdido de Hidrogeno en función del tiempo (horas). Las gráficas de las muestras sin recubrir muestran una tendencia lineal frente a las muestras con recubrimiento, que no describen una forma tan recta. Además si comparamos la cantidad de volumen perdido, los valores de las muestras sin recubrir son mucho mayores (el doble aproximadamente) que en las muestras recubiertas. Esto es debido a

que las muestras con recubrimiento aportan resistencia a la corrosión, de forma que no se produce a un nivel tan alto ni de forma tan gradual como en las muestras sin recubrimiento.

5.3.3 Monitorización del pH

Sustrato	Magnesio sin recubrimiento			
Tiempo transcurrido (horas)	Medida	Mg_sin_3	Mg_sin_4	Mg_sin_5
0	x	7,78	7,78	7,78
24 (día 1)	1	8,88	8,78	8,79
	2	8,89	8,82	8,81
	3	8,89	8,84	8,79
48 (día 2)	1	9,17	9,49	9,12
	2	9,16	9,45	9,14
	3	9,15	9,42	9,15
72 (día 3)	1	9,32	9,42	9,31
	2	9,30	9,51	9,34
	3	9,33	9,43	9,31

Tabla 20. Medidas de pH para las muestras sin recubrimiento.

Sustrato	Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)			
Tiempo transcurrido (horas)	Medida	Muestra de Magnesio 1	Muestra de Magnesio 2	Muestra de Magnesio 3
0	x	7,78	7,78	7,78
24 (día 1)	1	10,01	9,91	10,13
	2	10,04	9,93	10,17
	3	10,04	9,93	10,17
48 (día 2)	1	10,16	10,16	10,18
	2	10,18	10,23	10,19
	3	10,19	10,24	10,2
72 (día 3)	1	10,18	10,21	10,19
	2	10,19	10,23	10,19
	3	10,18	10,24	10,2

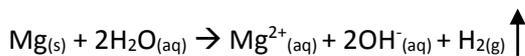
Tabla 21. Medidas de pH para las muestras con recubrimiento.

Nuestras medidas cumplen con las propiedades de repetitividad y reproducibilidad pues para cada una de las muestras las 3 medidas que se realizan son cercanas y concordantes entre sí.

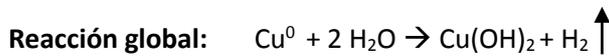
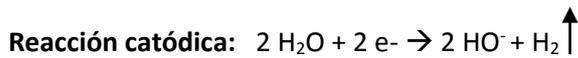
Aunque como hemos mencionado anteriormente este ensayo no proporciona información acerca de la tasa corrosiva es interesante para observar los cambios que se pueden dar en pH y tener en cuenta esta variación respecto al pH fisiológico para el resto de los resultados que podamos obtener en los demás ensayos.

En primer lugar, podemos ver que las medidas de pH para las muestras sin recubrimiento son cada vez mayores conforme aumenta el tiempo, es decir, el pH se vuelve más alcalino en las 3 muestras.

Está ampliamente aceptado y se ha demostrado en varias publicaciones que la alcalinización en las proximidades del Mg corrosivo alcanza un pH de alrededor de 10 e incluso superior. Este fenómeno está asociado con la generación de OH⁻ junto con H₂ como resultado de la reacción de reducción del agua que favorece la disolución anódica de Mg: (44)



Los valores medidos son más altos para las muestras con recubrimiento. Esto se explica porque el recubrimiento de TiN/Cu contiene cobre, un elemento conocido por alcalinizar el Ph, debido a la liberación de iones OH⁻ en su reacción con agua.



5.3.4 Microscopio óptico

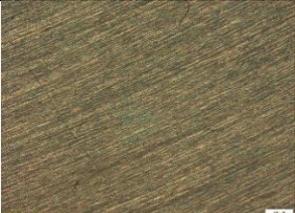
Sustrato	Mg sin recubrimiento y sin ensayar		
			

Tabla 22. Imágenes del microscopio óptico de las muestras sin ensayar.

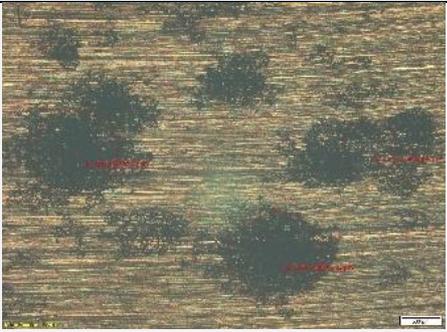
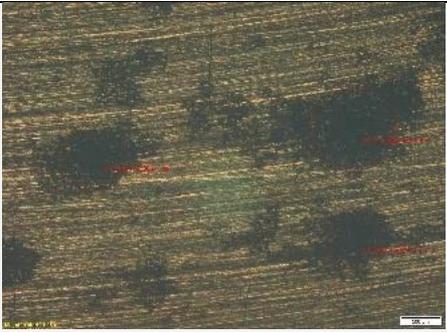
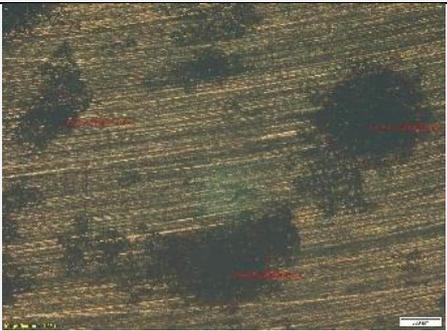
Sustrato	Mg sin recubrimiento	
Tiempo	1 minuto	
Electrolito	NaCl 0'1 M	NaCl 1 M
Imagen 1		
Imagen 2		
Imagen 3		

Tabla 23. Imágenes del microscopio óptico de las muestras sin recubrimiento (1 minuto).

Sustrato	Mg sin recubrimiento	
Tiempo	6 minutos	
Electrolito	NaCl 0'1 M	NaCl 1 M
Imagen 1		
Imagen 2		
Imagen 3		

Tabla 24. Imágenes del microscopio óptico de las muestras sin recubrimiento (6 minutos).

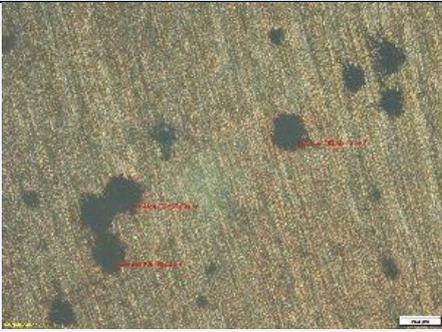
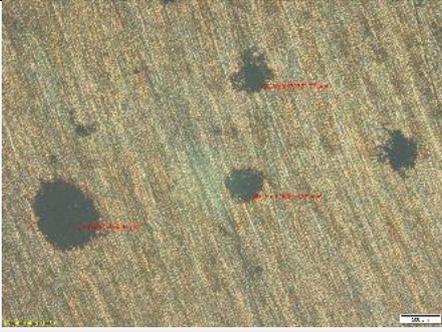
Sustrato	Mg sin recubrimiento
Tiempo	6 minutos
Electrolito	HBSS
Imagen 1	
Imagen 2	
Imagen 3	

Tabla 25. Imágenes del microscopio óptico de las muestras sin recubrimiento con la disolución de Hank (6 minutos).

Sustrato	Mg sin recubrimiento	
Tiempo	30 minutos	
Electrolito	NaCl 0'1 M	NaCl 1 M
Imagen 1		
Imagen 2		
Imagen 3		

Tabla 26. Imágenes del microscopio óptico de las muestras sin recubrimiento (30 minutos).

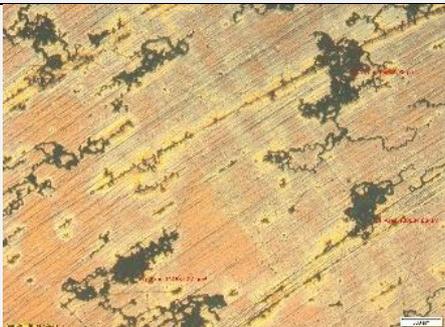
Sustrato	Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)
Tiempo	6 minutos
Electrolito	HBSS
Imagen 1	
Imagen 2	
Imagen 3	

Tabla 27. Imágenes del microscopio óptico de las muestras con recubrimiento (6 minutos).

➤ Valores numéricos del área de las picaduras

Sustrato		Mg sin recubrimiento		
Tiempo (min)	Electrolitos	Media y desviación (mm ²)		
		Imagen 1	Imagen 2	Imagen 3
1	NaCl 0'1 M	0,23 ± 0,07	0,38 ± 0,06	0,33 ± 0,11
	NaCl 1 M	0,83 ± 0,37	0,67 ± 0,26	0,85 ± 0,5
6	NaCl 0'1 M	0,08 ± 0,04	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,04
	NaCl 1 M	0,26 ± 0,23	0,41 ± 0,12	0,5 ± 0,22
	HBSS	0,2 ± 0,03	0,31 ± 0,26	0,36 ± 0,13
30	NaCl 0'1 M	0,08 ± 0,05	0,29 ± 0,21	0,16 ± 0,08
	NaCl 1 M	1,59 ± 0,36	0,78 ± 0,1	1,14 ± 0,35

Tabla 28. Áreas de las picaduras de las muestras sin recubrimiento.

Sustrato		Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)		
Tiempo (min)	Electrolitos	Media y desviación (mm ²)		
		Área 1	Área 2	Área 3
6	HBSS	0,83 ± 0,2	0,82 ± 0,11	0,82 ± 0,16

Tabla 29. Áreas de las picaduras de las muestras con recubrimiento.

Tanto observando las imágenes obtenidas con el microscopio óptico como valorando los valores de las medidas realizadas de las áreas de las picaduras (mm²) se tiene que:

- Cuando el electrolito empleado es **HBSS**, sobre las muestras con recubrimiento se forman unas picaduras de tamaño mucho mayor que en las muestras sin recubrir, para el mismo tiempo de estabilización (6 minutos). De forma que se podría decir que el recubrimiento está empeorando la resistencia corrosiva en este caso.

Además cuando se utiliza este electrolito, tanto en las muestras sin recubrimiento como las que sí que presentan recubrimiento, habría que evaluar mediante otras técnicas como la microscopía SEM y EDS que es lo que ocurre exactamente en la superficie. Esto es, observar que elementos se forman y por qué las picaduras tienen un área mayor.

- En el caso en el que el electrolito es **NaCl**, tanto si la concentración es de 0,1 M o de 1 M, se produce una disminución del área de las picaduras bastante significativa al pasar de 1 a 6 minutos de estabilización. Lo mismo ocurre con la disolución de concentración 1M.

Sin embargo parece que con 30 minutos de estabilización estos valores vuelven a aumentar o son similares a los valores obtenidos con 6 minutos. Al realizar el ensayo

se pudo ver que las muestras sin recubrir comenzaban a corroerse antes de empezar el ensayo potenciodinámico, simplemente con la estabilización, lo que explica que las picaduras sean de mayor tamaño.

A continuación, para ver el efecto superficial de la corrosión desde otra perspectiva, se muestran imágenes tomadas con cámara de las muestras de Mg sin recubrimiento.

Comparación fotográfica de las muestras sin recubrimiento para los diferentes electrolitos

Sustrato		Mg sin recubrimiento
Electrolito	Tiempo (min)	Imagen
NaCl 0,1 M	1	
	6	
	30	

Tabla 30. Fotos de las muestras con recubrimiento sometidas al ensayo Tafel (NaCl 0'1 M).

Sustrato	Mg sin recubrimiento	
Electrolito	Tiempo (min)	Imagen
NaCl 1 M	1	
	6	
	30	

Tabla 31. Fotos de las muestras con recubrimiento sometidas al ensayo Tafel (NaCl 1 M).

Sustrato	Mg sin recubrimiento	
Electrolito	Tiempo (min)	Imagen
HBSS	6	
		

Tabla 32. Fotos de las muestras con recubrimiento sometidas al ensayo Tafel (HBSS).

5.3.5 polarización lineal

Sustrato	Magnesio sin recubrimiento					
Electrolito	Tiempo de estabilización (min)	Pendientes de Tafel		Ecorr (V)	Icorr (A/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
		β_a	β_b			
NaCl 0,1 M	1	0,030	0,0199	-1,4192	3,27E-05	0,69
	6	0,0433	0,0208	-1,4769	0,47E-05	0,1
	30	0,0433	0,0561	-1,46009	0,63E-05	0,13
NaCl 1 M	1	0,0618	0,5928	-1,56412	20,8E-05	4,38
	6	0,0356	0,2039	-1,57313	14,6E-05	3,07
	30	0,0628	0,1517	-1,50387	6,86E-05	0,8
HBSS	6	0,09 ± 0,04	0,16 ± 0,01	-1,45 ± 0,03	4,04E-05 ± 4,45E-05	0,57 ± 0,43

Tabla 33. Resultados numéricos del ensayo de polarización lineal de las muestras sin recubrimiento.

Sustrato	Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)					
Electrolito	Tiempo de estabilización (min)	Pendientes de Tafel		Ecorr (V)	Icorr (A/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
		β_a	β_b			
HBSS	6	0,11 ± 0,02	0,33 ± 0,06	-1,41 ± 0,04	2,11E-05 ± 1,01E-05	0,46 ± 0,22

Tabla 34. Resultados numéricos del ensayo de polarización lineal de las muestras con recubrimiento.

RESULTADOS GRAFICOS		
Sustrato	Magnesio sin recubrimiento	
Electrolito	Tiempo	Grafica
NaCl 0,1 M	1 min	<p>S-1</p>
	6 min	<p>S-2</p>
	30 min	<p>S-3</p>

Tabla 35. Resultados gráficos del ensayo de polarización lineal de las muestras sin recubrimiento (NaCl 0'1 M).

RESULTADOS GRAFICOS		
Sustrato	Magnesio sin recubrimiento	
Electrolito	Tiempo	Grafica
NaCl 1 M	1 min	<p>S-4</p>
	6 min	<p>S-5</p>
	30 min	<p>S-6</p>

Tabla 36. Resultados gráficos del ensayo de polarización lineal de las muestras sin recubrimiento (NaCl 1 M).

RESULTADOS GRAFICOS		
Sustrato	Magnesio sin recubrimiento	
Electrolito	Tiempo	Grafica
HBSS	6 min	<p>S-7</p>
		<p>S-8</p>
		<p>S-9</p>

Tabla 37. Resultados gráficos del ensayo de polarización lineal de las muestras sin recubrimiento (HBSS).

Sustrato	Magnesio con recubrimiento PVD (TiN/Cu)	
Electrolito	Tiempo	Grafica
HBSS	6 min	<p style="text-align: center;">T-1</p> <p style="text-align: center;">T-2</p> <p style="text-align: center;">T-3</p>

Tabla 38. Resultados gráficos del ensayo de polarización lineal de las muestras con recubrimiento (HBSS).

➤ **Graficas comparativas**

1. Comparativa entre los diferentes tiempos para Mg sin recubrir usando como electrolito NaCl 0,1 M:

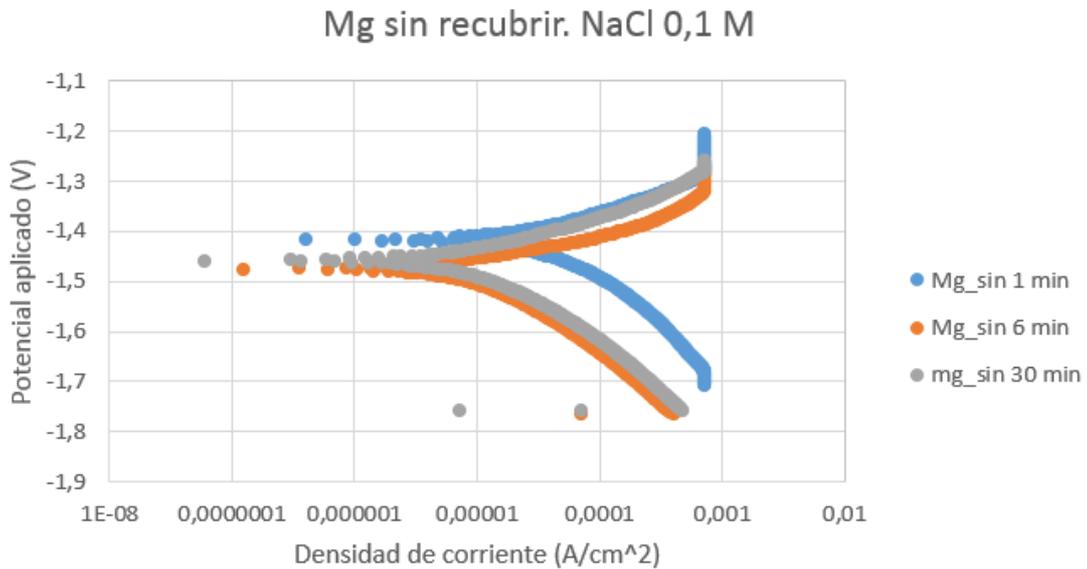


Imagen 31. Grafica comparativa del ensayo Tafel de las muestras sin recubrimiento para diferentes tiempos (NaCl 0'1M).

2. Comparativa entre los diferentes tiempos para las muestras sin recubrir usando como electrolito NaCl 1 M:

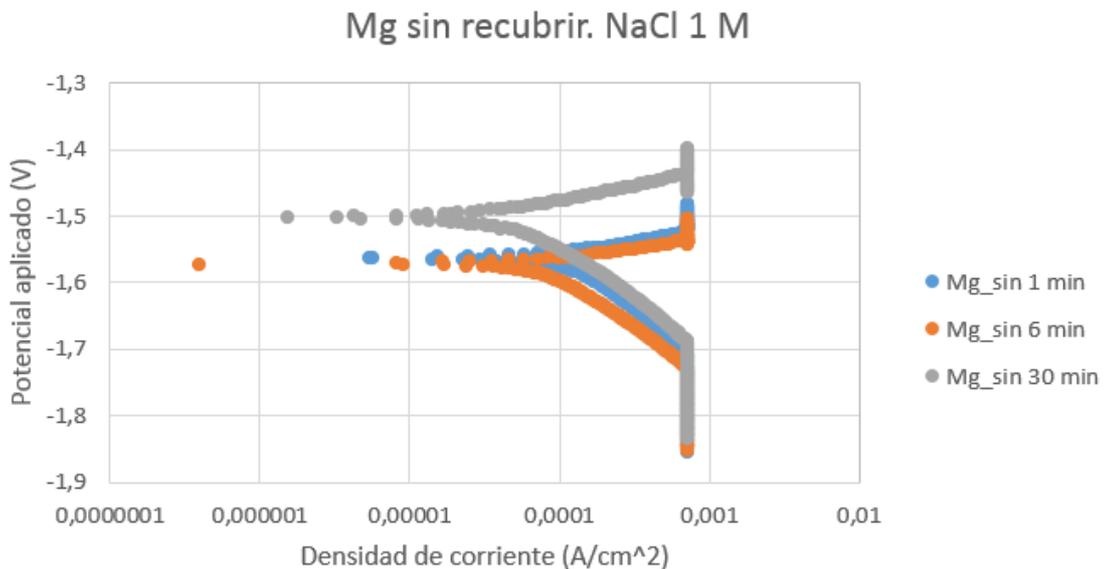


Imagen 32. Grafica comparativa del ensayo Tafel de las muestras sin recubrimiento para diferentes tiempos (NaCl 1M).

3. Comparativa entre las muestras sin recubrir y con recubrimiento usando como electrolito HBSS y un tiempo de 6 minutos:

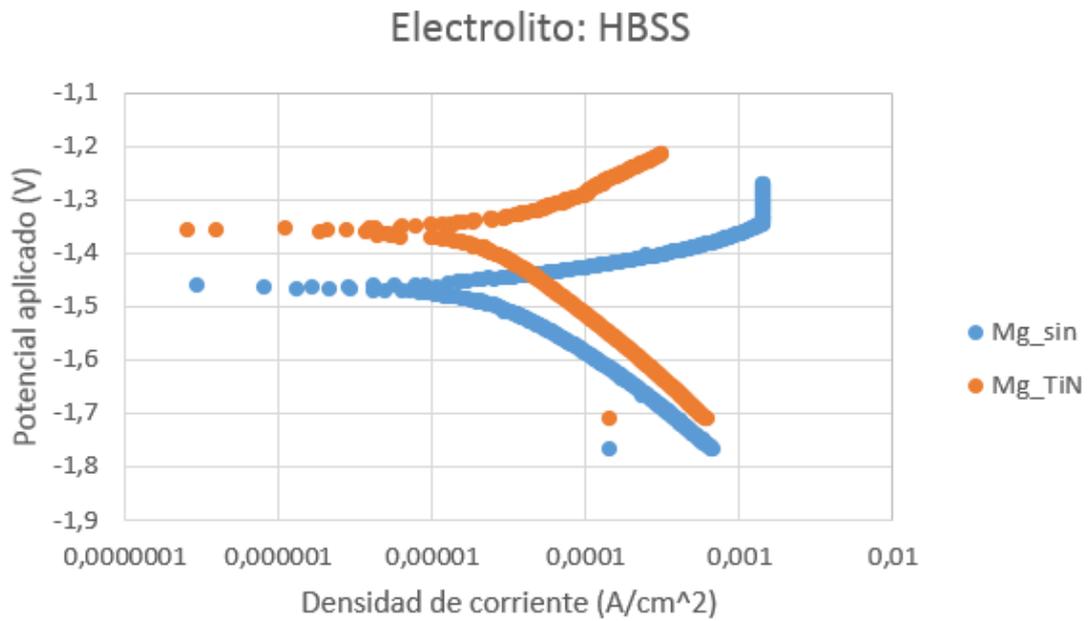


Imagen 33. Grafica comparativa del ensayo Tafel de las muestras sin y con recubrimiento para 6 minutos utilizando HBSS como electrolito.

4. Comparativa entre las muestras sin recubrir sometidas al ensayo con diferentes electrolitos y un tiempo de estabilización de 6 minutos:

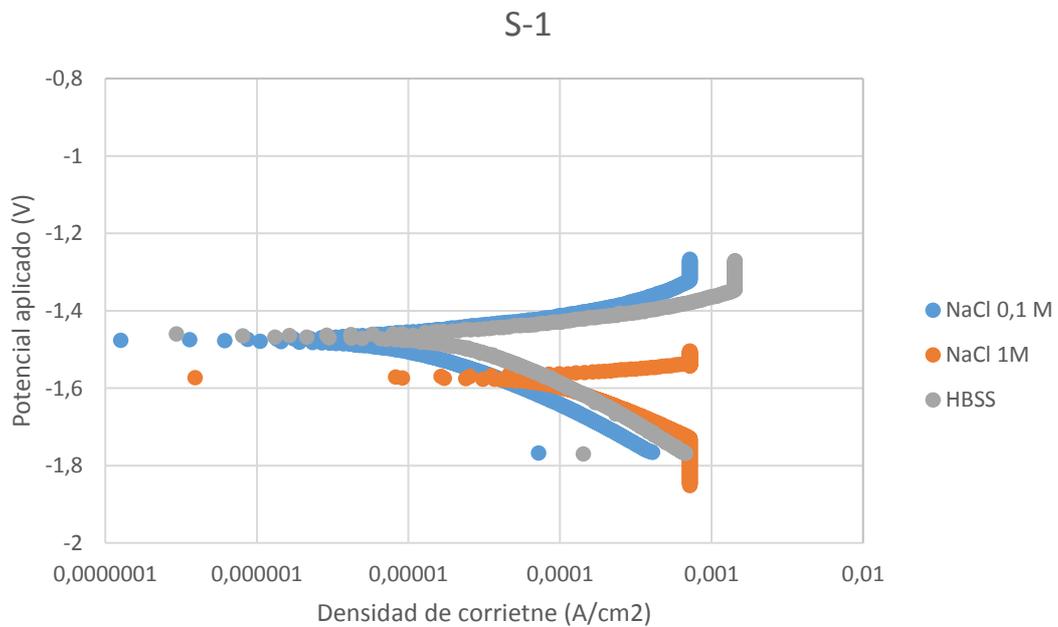


Imagen 34. Grafica comparativa del ensayo Tafel de las muestras S-1 para 6 minutos y utilizando diferentes electrolitos.

En cuanto los resultados gráficos, queremos que la densidad de corriente sea más baja, de forma la resistencia a la corrosión sea mayor y que el potencial sea positivo porque eso significa que es más noble y que por lo tanto la corrosión empieza más tarde, es decir, conseguimos retardar la corrosión.

Observando los resultados cuantitativos y las gráficas podemos concluir:

- Los resultados de velocidad de corrosión son en general altos, de forma que comprobamos que el Magnesio tiene una elevada tasa corrosiva.
- La observación más significativa resulta de la comparación entre los resultados obtenidos utilizando como electrolito la disolución de NaCl de concentración 0'1 M y 1 M, pues se comprueba que la concentración es influyente en la velocidad de corrosión. En el ensayo realizado a un tiempo de estabilización de 30 minutos, al usar NaCl 1 M (concentración 10 veces mayor) se obtiene una velocidad de corrosión de 0'8 mm/año, a diferencia de los 0,13 mm/año que se obtienen con la disolución de concentración 0'1M. Con la disolución de Hank esta diferencia es aún mayor, pues a parte de sodio y cloro, contiene otros componentes que favorecen la corrosión.

En cuanto a las gráficas comparativas observamos las anotaciones siguientes:

- Apenas existe diferencia entre las muestras de la primera gráfica: el tiempo de estabilización no varía la respuesta a corrosión para las muestras sin recubrimiento si el electrolito es NaCl de concentración 0,1 M.
- Para las muestras de Mg sin recubrimiento y utilizando el mismo electrolito (NaCl 1 M) no existe apenas diferencia entre los tiempos de 1 y 6 minutos. Con un tiempo de estabilización de 30 minutos la gráfica refleja que tiende a estabilizar más, es decir, el potencial es más positivo por lo tanto es más noble y se registra menor tendencia a la corrosión.
- De la tercera grafica comparativa (Mg con y sin recubrimiento para el mismo electrolito HBSS) podemos ver que la gráfica de la muestra con recubrimiento se acerca a valores ligeramente más nobles y por lo tanto su velocidad de corrosión es menor.

Por lo tanto, se concluye que el recubrimiento mejora la resistencia a la corrosión de las muestras de Magnesio. Como era de esperar, la velocidad corrosión del Magnesio es y que esta aumenta al aumentar la concentración del electrolito.

6. Conclusiones

Los ensayos de corrosión llevados a cabo son muy prácticos para obtener una idea de la tasa corrosiva de las aleaciones metálicas y, en concreto, de las aleaciones de Magnesio. Estos ensayos reflejan el carácter dinámico que tiene este material cuando entra en contacto con fluidos que simulan el entorno fisiológico, de forma que se consiguen resultados muy cercanos a la situación que se daría dentro del organismo.

Los resultados obtenidos en el laboratorio muestran la alta tasa corrosiva del magnesio, pues con apenas pocos minutos, ya comienzan a registrarse bruscos cambios en las muestras para la mayoría de los ensayos.

La rugosidad de la aleación de Magnesio utilizada en este Trabajo (MG ZK60A-T5) y la de las muestras recubiertas mediante TiN/Cu resulta ser muy similar debido al proceso de pulido y de deposición del recubrimiento. Por lo tanto, este factor no es significativo a la hora de evaluar la cinética corrosiva.

Además esta característica queda también reflejada en la medida del ángulo de contacto, que demuestra que la energía superficial y la rugosidad no son factores diferenciadores entre las muestras con y sin recubrimiento. Esto es debido a que mediante la capa de PVD de apenas 1 micra se trata de replicar el sustrato. Se muestra que ambas superficies son hidrofílicas, lo cual hace que promuevan la adherencia celular y que resulta muy ventajoso para aplicaciones biomédicas como la fabricación de implantes.

Por otro lado, los resultados obtenidos en el ensayo de pérdida de masa fueron contrarios a lo esperado debido a que se prescindió de realizar la limpieza con ácido crómico de las muestra aunque su interpretación sigue siendo válida y concluyente: al no contar con esa limpieza, se depositan sobre la superficie del material ciertos productos corrosivos que hacen que incremente su masa. Con esto, se tiene que conforme aumentan los días aumenta la deposición de productos y por lo tanto, la medida de masa.

Es importante destacar que las muestras recubiertas mediante PVD aumentan su masa a menor velocidad que las muestras sin recubrimiento, de manera que se deja en evidencia la protección que genera el recubrimiento frente a la corrosión.

Uno de los ensayos más significativos de este trabajo y que también deja en evidencia este hecho es la medida de la evolución de hidrogeno, mediante la que se ha podido comprobar que las muestras recubiertas no presentan una pérdida de volumen tan lineal y que además la cantidad de Hidrogeno por unida de área perdida es hasta dos veces menor.

En cuanto al ensayo de medida de pH únicamente comprobamos si al realizar los ensayos nos encontramos dentro del rango de pH fisiológico. El pH se alcaliniza durante la reacción de corrosión debido la perdida de iones OH⁻ y este efecto es aún más notable en el caso de las muestras con recubrimiento, debido a la presencia de iones Cu.

La observación de la superficie de las muestras mediante el microscopio óptico resulta de gran ayuda a la hora de ilustrar el proceso de degradación. Se obtiene una idea muy ilustrativa de cuál puede ser el daño producido a los implantes y sobre cómo se puede dar lugar a toxicidad e incluso fractura de los mismos debido a la importante pérdida de material. Sin embargo, en este caso sería necesario realizar otro tipo de pruebas de microscopia para lograr evaluar el efecto al utilizar la disolución de Hank, para ver realmente cual es la deposición de productos

superficial que se produce. Además con la disolución de NaCl los resultados no son los esperados pues se observó en el laboratorio que la corrosión se producía demasiado pronto, lo cual explica la obtención de mayores valores en cuanto al tamaño de las picaduras.

En cuanto a los ensayos de Tafel, los resultados más significativos son los relacionados con la disolución de NaCl empleada como electrolito pues se muestra un nuevo dato: a mayor concentración de la disolución, mayor es la tasa de corrosión. De nuevo, se comprueba el efecto protector del recubrimiento, pues se obtiene un potencial mayor que muestra que las muestras recubiertas son más nobles y por lo tanto tienen menos tendencia a la corrosión.

Con esto se podría concluir la gran validez que tienen estos ensayos para valorar las mejores opciones en cuanto a materiales para la fabricación de implantes biomédicos, sin la necesidad de poner en peligro a los pacientes realizando ensayos in vivo. Se muestra la ventaja que supone el uso de recubrimientos frente a los materiales originales, mejorando sus propiedades para conseguir así el mejor resultado posible para el paciente.

7. Referencias

1. Medical Device Coordination Group (MDCG). Medical Devices . 2021.
2. Vega del Barrio JM. Materiales implantables en la historia de la cirugía. [Tesis]. [Internet]. [Madrid]: Universidad Complutense de Madrid; 2015 [cited 2022 Apr 17].
3. Sáenz Ramírez A. Biomateriales. Universidad de Costa Rica;
4. Antoniac I, Miculescu M, Mănescu V, Stere A, Quan PH, Păltânea G, et al. Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery. *Materials (Basel)*. 2022 Feb 2;15(3):1–32.
5. García Bodelón O. Biomateriales metálicos endoprotésicos: biocompatibilidad y biodegradación. [Tesis]. [Madrid]: Universidad Complutense de Madrid; 2015.
6. Noam E. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials (Basel)* [Internet]. 2019 Jan 28 [cited 2022 Apr 17];12(3):1–91.
7. Biomateriales [Internet]. [cited 2022 Apr 17].
8. Morsada Z, Hossain MM, Islam MT, Mobin MA, Saha S. Recent progress in biodegradable and bioresorbable materials: From passive implants to active electronics. *Applied Materials Today*. 2021 Dec 1;25(101257):1–38.
9. Gotman I. Characteristics of metals used in implants. *J Endourol*. 1997 Dec;11(6):383–9.
10. Asri RIM, Harun WSW, Samykano M, Lah NAC, Ghani SAC, Tarlochan F, et al. Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2017 Aug 1;77:1261–74.
11. Hansen DC. Metal corrosion in the human body: The ultimate bio-corrosion scenario. *Electrochemical Society Interface*. 2008 Jun 1;17(2):31–4.
12. Dhawan SK (Sundeep K, Bhandari H, Ruhi G, Bisht BMS. *Corrosion Preventive Materials and Corrosion Testing*. CRC Press LLC; 2020. 269 p.
13. Kirkland NT, Birbilis N, Staiger MP. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations. Vol. 8, *Acta Biomaterialia*. Elsevier Ltd; 2012. p. 925–36.
14. Vera López E. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso - Dialnet. *Revista de la Academia Colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales*. 2010 Jun 1;34(131):241–52.
15. Gardner S. Haynes. *Laboratory Corrosion Tests and Standards*. 1983. 1–603 p.
16. Jiménez Trujillo D. Determinación de la velocidad de corrosión de un bronce comercial en contacto con una mezcla de etanol - gasolina mediante técnicas electroquímicas. [Pereira]: Universidad tecnologica de Pereira; 2016.
17. Carnevali C. Procedimiento para la determinación de la Resistencia de Polarización Lineal. [San Martín]: Instituto de calidad industrial; 2018.
18. Jiménez Trujillo D. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE UN BRONCE COMERCIAL EN CONTACTO CON UNA MEZCLA DE ETANOL - GASOLINA MEDIANTE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS [Internet]. [Pereira]: Universidad tecnológica de Pereira; 2016 [cited 2022 Apr 28].
19. Eduardo Muñoz Castro A. Implantacion ionica por plasma en titanio y aceros inoxidables usados en protesis e intrumental medico. [Toluca]: Universidad autónoma del estado de México; 2008.
20. Katia Quicaña Huayhua L. Estudio comparativo de la velocidad de corrosión entre el agua

potable de la tomilla y la bedoya, utilizando probetas de acero al carbono, cobre y aluminio. [Arequipa]: Universidad Nacional de San Agustín; 2014.

21. Hemkemeier TA, Almeida FCR, Sales A, Klemm AJ. Corrosion monitoring by open circuit potential in steel reinforcements embedded in cementitious composites with industrial wastes. *Case Studies in Construction Materials* [Internet]. 2022 Jun;16:e01042.
22. Liu C, Ren Z, Xu Y, Pang S, Zhao X, Zhao Y. Biodegradable Magnesium Alloys Developed as Bone Repair Materials: A Review. *Scanning*. 2018 Mar 13;2018:1–15.
23. Sanchez-Amaya JM, Bethencout M, Gonzalez-Rovira L, Botana FJ. Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas. *Revista de metalurgia*. 2009 Mar;1–14.
24. al Alawi AM, Majoni SW, Falhammar H. Magnesium and Human Health: Perspectives and Research Directions. *International Journal of Endocrinology*. 2018 Apr 16;2018:1–18.
25. Zhang E, Zhao X, Hu J, Wang R, Fu S, Qin G. Antibacterial metals and alloys for potential biomedical implants. *Bioactive Materials*. 2021 Aug 1;6(8):2569–612.
26. Arrabal R. Atlas Metalográfico. Aleaciones de magnesio. 2016.
27. Chandra G, Pandey A. Preparation Strategies for Mg-alloys for Biodegradable Orthopaedic Implants and Other Biomedical Applications: A Review. IRBM. Elsevier Masson SAS; 2020.
28. Uddin MS, Hall C, Murphy P. Surface treatments for controlling corrosion rate of biodegradable Mg and Mg-based alloy implants. Vol. 16, *Science and Technology of Advanced Materials*. Institute of Physics Publishing; 2015.
29. Moreno J. Aleaciones de Mg como potenciales implantes temporarios: modificación superficial para controlar la degradación. Estudio in vitro [Internet]. Mar del Plata; 2020 Nov [cited 2022 Apr 18].
30. Martínez, A. R., CUADRADO Ingeniero Metalúrgico, F., & PRADA Ingeniero Metalúrgico, W. (2007). DAÑO POR DESGASTE POR DESLIZAMIENTO Y CORROSIÓN ENTRE ACOPLEROS DE VARILLAS DE POZO Y TUBERÍA DE PRODUCCIÓN. *Scientia et Technica Año XII*, 34.
31. Chen Y, Xu Z, Smith C, Sankar J. Recent advances on the development of magnesium alloys for biodegradable implants. Vol. 10, *Acta Biomaterialia*. Elsevier Ltd; 2014. p. 4561–73.
32. Pogorielov M, Husak E, Solodivnik A, Zhdanov S. Magnesium-based biodegradable alloys: Degradation, application, and alloying elements. 2017;
33. Vojtěch D, Kubásek J, Čapek J, Pospíšilová I. MAGNESIUM, ZINC AND IRON ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATIONS IN BIODEGRADABLE IMPLANTS.
34. Hernández Alvarado LA. Evaluación de la corrosión de materiales de magnesio recubiertos como posibles implantes biodegradables. [SAN LUIS POTOSI]: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI; 2017.
35. Saa Saeià AJ. Estudio experimental basado en la rugosidad superficial para la selección de herramientas y condiciones de corte en operaciones de refrentado en seco a baja velocidad de piezas de magnesio. [Tesis]. [Madrid]: Universidad Nacional de Educación a Distancia; 2015.
36. Molina Ramírez OD. Caracterización microestructural y evaluación de propiedades mecánicas en aleaciones AZ31 con Praseodimio (Pr). [Mexico D.F]: Universidad Nacional Autónoma de México; 1012.
37. Prakasam M, Locs J, Salma-Ancane K, Loca D, Largeteau A, Berzina-Cimdina L. Biodegradable materials and metallic implants-A review. Vol. 8, *Journal of Functional Biomaterials*. MDPI AG; 2017.

38. Mostaed E, Sikora-Jasinska M, Drelich JW, Vedani M. Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications. Vol. 71, Acta Biomaterialia. Acta Materialia Inc; 2018. p. 1–23.
39. Deng B, Guo Y, Zhao MC, Li QF, Ma B, Duan B, et al. Study on a novel biodegradable and antibacterial Fe-based alloy prepared by microwave sintering. Materials. 2021 Jul 2;14(14).
40. Emily Walker MH. Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation - A Review. Journal of Biotechnology & Biomaterials. 2015;05(02).
41. López González D. Diseño de un laboratorio de caracterización de piezas fabricadas por additive manufacturing para aplicaciones biomédicas. [Madrid]: Universidad Carlos III de Madrid; 2017.
42. Salmi M. Additive Manufacturing Processes in Medical Applications. Materials. 2021 Jan 3;14(1):1–16.
43. Sugedydi, P. (2018, July 29). *Tipos de corrosión en el acero*.
44. Lamaka, S. v., Gonzalez, J., Mei, D., Feyerabend, F., Willumeit-Römer, R., & Zheludkevich, M. L. (2018). Local pH and Its Evolution Near Mg Alloy Surfaces Exposed to Simulated Body Fluids. *Advanced Materials Interfaces*, 5(18). <https://doi.org/10.1002/admi.201800169>
45. Barrido, D. E. (n.d.). *CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE ALEACIONES PARA IMPLANTES MEDIANTE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO*.
46. Saba, N., & Sultan, M. (2015). *Scratch Testing An overview of mechanical and physical testing of composite materials Sol-gel nanocomposite hard coatings*.
47. Piotrowska, K., Granek, A., & Madej, M. (2020). Assessment of Mechanical and Tribological Properties of Diamond-Like Carbon Coatings on the Ti13Nb13Zr Alloy. *Open Engineering*, 10(1), 536–545. <https://doi.org/10.1515/eng-2020-0043>
48. *GDOES Theory - Spectrums Website (english)*. (n.d.). Retrieved May 25, 2022.