



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Comportamiento electroquímico del magnesio en
fluidos fisiológicos simulados para su posible uso
como biomaterial”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA:
JAQUELINE LÓPEZ SÁNCHEZ**



MÉXICO, D.F. 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** Francisco Javier Rodríguez Gómez

VOCAL: **Profesor:** Carlos Rodríguez Rivera

SECRETARIO: **Profesor:** Vianey Torres Mendoza

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Paola Roncagliolo Barrera

2º SUPLENTE: **Profesor:** David Turcio Ortega

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE QUÍMICA
UNAM

ASESOR DEL TEMA:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

(Nombre y firma)

SUSTENTANTE:

JAQUELINE LÓPEZ SÁNCHEZ

(Nombre y firma)

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO	10
1.1 BIOMATERIALES.....	10
1.2 TEJIDO ÓSEO	11
1.3 HISTORIA DE LOS BIOMATERIALES	12
1.4 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES.....	13
1.4.1 <i>Tiempo de permanencia en el cuerpo humano</i>	13
1.4.2 <i>Materiales utilizados para fabricar el implantes</i>	15
1.5 PROBLEMÁTICA DE LOS BIOMATERIALES	16
1.5.1 <i>Problemas mecánicos</i>	16
1.5.2 <i>Estabilidad frente al medio interno</i>	16
1.5.3 <i>Problemas de instalación</i>	17
1.5.4 <i>Reacción al cuerpo extraño</i>	17
1.5.5 <i>Compatibilidad con la sangre</i>	17
1.6 BIOMETALES	18
1.7 ALEACIONES METÁLICAS UTILIZADAS COMO BIOMATERIALES	19
1.8 PROPIEDADES DEL MAGNESIO	21
1.8.1 <i>Propiedades del magnesio y su relación con el cuerpo humano</i>	21
1.8.2 <i>Precios de los implantes de mg</i>	23
1.8.3 <i>Desventajas del uso del magnesio como biomaterial</i>	24
1.9 CORROSIÓN DEL MAGNESIO	28
1.9.1 <i>Termodinámica de la corrosión del magnesio</i>	28
1.9.2 <i>Mecanismos de corrosión</i>	30
1.9.3 <i>Tipos de corrosión</i>	31
CAPÍTULO 2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	36
2.1 EVALUACIÓN DEL POTENCIAL CONTRA EL TIEMPO.....	36
2.2 RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN.....	36
2.3 LIMITACIONES DE LA TÉCNICA.....	39

2.4	CURVAS DE POLARIZACIÓN	39
2.4.1	<i>Ramal anódico y mecanismos electroquímicos presentes</i>	41
2.4.2	<i>Ramal catódico y mecanismos electroquímicos presentes</i>	41
2.4.3	<i>Limitaciones de la técnica</i>	41

CAPÍTULO 3 MÉTODO CIENTÍFICO 43

3.1	HIPÓTESIS	43
3.2	OBJETIVOS	43
3.3	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
3.3.1	<i>Preparación de las probetas</i>	45
3.3.2	<i>Soluciones de trabajo</i>	45
3.3.4	<i>Acondicionamiento de las celdas para pruebas electroquímicas</i>	45
3.4	PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR PRUEBAS DE E vs t	46
3.5	PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE POLARIZACIÓN DE ALTO CAMPO	47
3.5.1	<i>Extracción y manejo de los datos Gill ACM Instruments</i>	47
3.6	PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (<i>R_p</i>)	47

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS 48

4.1	SOLUCIÓN ISOTÓNICA	48
4.1.1	<i>E REPOSO vs tiempo</i>	48
4.1.2	<i>R_p vs tiempo</i>	50
4.1.3	<i>Curvas de polarización</i>	51
4.1.4	<i>Comparación de velocidades de corrosión por ambos métodos (Resistencia a la polarización lineal y Curvas de polarización).</i>	54
4.2	SOLUCIÓN DE RINGER	55
4.2.1	<i>E REPOSO VS tiempo.</i>	55
4.2.2	<i>R_p vs tiempo</i>	57
4.2.3	<i>Curvas de polarización</i>	59
4.2.4	<i>Comparación de velocidades de corrosión por ambos métodos (Resistencia a la polarización lineal y Curvas de polarización).</i>	62
4.3	SOLUCIÓN DE HARTMANN	63
4.3.1	<i>E REPOSO vs tiempo</i>	63
4.3.2	<i>R_p vs tiempo</i>	63
4.3.3	<i>Curvas de polarización</i>	65
4.3.4	<i>Comparación de velocidades de corrosión por ambos métodos (Resistencia a la polarización lineal y Curvas de polarización).</i>	67

4.4	EFFECTO DEL LACTATO DE SODIO.....	68
4.4.1	<i>Resistencia a la polarización lineal</i>	68
4.4.2	<i>Curvas de polarización</i>	68
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES.....		71
5.1	<i>SOLUCIÓN ISOTÓNICA</i>	71
5.2	<i>SOLUCIÓN DE RINGER</i>	71
5.3	<i>SOLUCIÓN DE HARTMANN</i>	71
5.4	<i>EFFECTO DEL LACTATO DE SODIO</i>	72
CAPÍTULO 6 RECOMENDACIONES.....		73
REFERENCIAS.....		74

CONTENIDO – TABLAS

Tabla No. 1 Historia de los Biomateriales.....	12
Tabla No.2 Principales materiales utilizados como biomateriales, así como sus principales propiedades y aplicaciones	15
Tabla No.3 Principales materiales metálicos utilizados como biomateriales, así como sus principales características.....	20
Tabla No.4 Densidad de diversos biomateriales.....	21
Tabla No.5 Módulos de elasticidad de magnesio y hueso humano.	22
Tabla No.6 Precios de algunos implantes y prótesis de aleaciones de titanio....	23
Tabla No.7 Serie electroquímica estándar a 25°C (respecto al potencial del hidrógeno).	25
Tabla No.8 Solubilidad de sales de magnesio a 20°C.....	26
Tabla No. 9 Composición química de diversas soluciones fisiológicas simuladas dichos valores son para preparar 100 ml de solución.	44
Tabla No. 10 Velocidad de corrosión calculado a partir de los valores de las pendientes de Tafel experimentalmente.....	51
Tabla No. 11 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-solución isotónica.	52
Tabla No. 12 Velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg- solución isotónica.	53
Tabla No. 13 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-solución isotónica por dos técnicas electroquímicas diferentes.....	54
Tabla No.14 Velocidad De corrosión calculado a partir de los valores de las pendientes de Tafel experimentalmente.....	59

Tabla No. 15 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-solución de Ringer	59
Tabla No. 16 Velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-solución de Ringer.....	60
Tabla No. 17 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-solución de Ringer por dos técnicas electroquímicas diferentes.....	62
Tabla No.18 Velocidad de corrosión calculado a partir de los valores de las pendientes de Tafel experimentalmente.....	65
Tabla No. 19 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-solución de Hartmann	66
Tabla No. 20 Velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-solución de Hartmann.....	66
Tabla No. 21 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-solución de Hartmann por dos técnicas electroquímicas diferentes.....	67
Tabla No. 22 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg- solución de Hartmann y un sistema formado por Mg-solución de Ringer.....	68
Tabla No. 23 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-solución de Hartmann y para un sistema Mg-solución de Ringer...	69
Tabla No. 24 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg- solución de Hartmann y para un sistema Mg-solución de Ringer.	70

CONTENIDO – FIGURAS

Figura No. A Estadísticas de discapacidad en México.	9
Figura No.1.1 Precios Del magnesio comparado con el precio del biometal más utilizado.	24
Figura No.1.2 Diagrama de Pourbaix del Mg/.....	29
Figura No.1.3 Etapas implicadas en el proceso de corrosión del magnesio.....	31
Figura No.1.4 Corrosiones Macrogalvánica y Microgalvánica	32
Figura No.1.5 Mecanismo de corrosión por picaduras para el magnesio	34
Figura No.2.1 Gráfico hipotético de resistencia a la polarización lineal.	37
Figura No.2.2 Aproximación de rectas en las zonas tafelianas de las curvas de polarización anódica y catódica.....	40
Figura No.3.1 Dimensiones del electrodo de trabajo.....	45
Figura No.3.2 Montaje de la celda electroquímica.....	46
Figura No.4.1 E Vs Tiempo para un sistema Mg-solución isotónica.	48
Figura No.4.2 Diagrama de Evans Tafel Para un sistema gobernado por la reacción anódica.....	49
Figura No.4.3 Resistencia a la Polarización Vs Tiempo Para un sistema Mg-solución isotónica.	50
Figura No.4.4 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para un sistema Mg-solución isotónica.	53
Figura No.4.5 E Vs Tiempo para un sistema Mg-solución Ringer.....	55
Figura No.4.6 Diagrama de Evans Tafel para un sistema gobernado por control mixto.	56

Figura No.4.7 Resistencia a la Polarización Vs Tiempo pata un sistema Mg-solución de Ringer.	57
Figura No.4.8 Diagrama de Evans-Tafel para un sistema gobernado por control mixto.	58
Figura No.4.9 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para un sistema Mg-solución de Ringer.	61
Figura No.4.10 E Vs Tiempo para un sistema Mg-solución de Hartmann.....	63
Figura No.4.11 Rp Vs Tiempo para un sistema Mg-solución de Hartmann....	64
Figura No.4.12 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para un sistema Mg-solución de Hartmann.	65
Figura No.4.13 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para el efecto de la especie lactato de sodio.	69

INTRODUCCIÓN

Para la Organización Mundial de la Salud (OMS), la discapacidad se convertirá en un problema de dimensiones globales, debido al crecimiento del índice demográfico de la población de la tercera edad y el aumento de enfermedades crónicas (diabetes, cáncer o enfermedades cardiovasculares), sin sumar las víctimas de países en conflicto. Actualmente alrededor de un 15% de la población mundial, o mil millones de personas, viven con algún tipo de discapacidad [1].

En la Figura No. A se muestran estadísticas de la discapacidad en México que el Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) presentó el 4 de marzo de 2011; los resultados definitivos de varios rubros para el Censo de Población y Vivienda 2010 y las estadísticas estipulan que hay 5 millones 739 mil 270 personas con discapacidad (PCD), es decir el 5.1% de la población mexicana, de los cuales, 50.1% son mujeres y 49.9% son hombres.

En la última década, la industria mundial de dispositivos médicos ha reportado uno de los índices más altos en crecimiento, al generar anualmente US\$30.000 millones. Esta evolución convierte la fabricación de implantes y prótesis con biomateriales en una importante oportunidad de negocio para industria metalmeccánica.

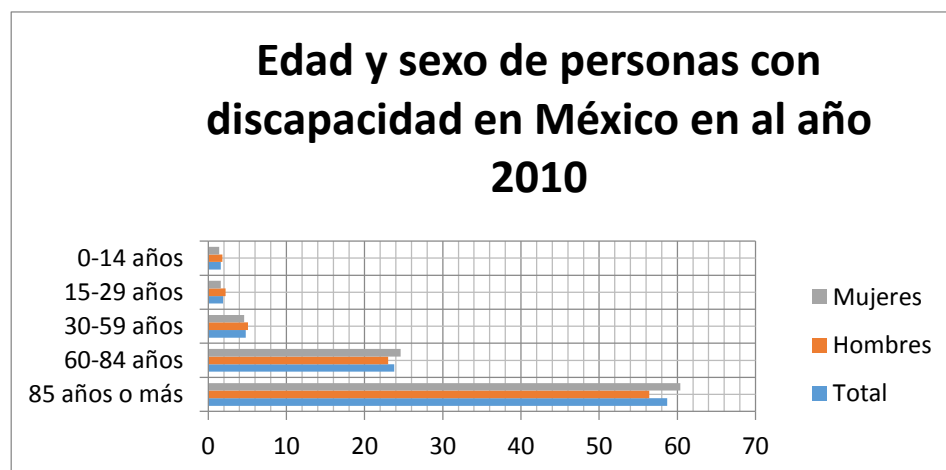


Figura No. A Estadísticas de Discapacidad en México. [1]

CAPÍTULO 1 MARCO TEÓRICO

1.1 BIOMATERIALES

Se define como *biomaterial* a un material o combinación de materiales, diseñados para actuar interfacialmente con sistemas biológicos con la finalidad de evaluar, tratar, aumentar o remplazar algún tejido, órgano o función del cuerpo [2].

Los biomateriales se someten a rigurosas pruebas de bicompatibilidad, biofuncionalidad y biodegradación. Éstas sirven para garantizar que ni el material ni sus residuos sean nocivos para el organismo. Los biomateriales deben cumplir con la normativa internacional aplicable.

La *biocompatibilidad* es la capacidad el material o implante médico para ser tolerado por el organismo o medio biológico sin presentar reacciones alérgicas una vez que se ha implantado.

La *biofuncionalidad* debe entenderse como todas aquellas características que le ofrezcan al material la capacidad de mantener su integridad durante todo el proceso curativo.

La *biodegradación* es la descomposición del material después de un cierto periodo de tiempo dentro del organismo, el organismo es capaz de desecharlo, pero en algunas ocasiones quedan pequeños residuos.

La *bioreabsorbibilidad* es la capacidad que tiene el organismo de metabolizar y resintetizar en compuestos que pueden ser absorbidos, como lo son las proteínas, o bien pueden ser desechados por completo del organismo.

Es importante conocer como impactaran los cuatro puntos antes mencionados en el tejido óseo.

1.2 TEJIDO ÓSEO

El hueso es un tejido conectivo especializado que juntamente con el cartílago forman el sistema esquelético. Tiene tres funciones principales: mecánica (soporta el cuerpo y es la zona de unión de la musculatura); protectora (de los órganos vitales y la medula ósea); y de metabólica (como reserva de iones, especialmente calcio y fosfato) ¹².

El tejido óseo es el único tejido capaz de repararse a sí mismo de manera completa por medio de la reactivación de los procesos que tienen lugar durante la embriogénesis. De esta manera, cuando aparece una lesión ósea, se ponen en marcha de inmediato los mecanismos osteoformadores con la finalidad de restaurar el tejido óseo en el lugar de la lesión. Habitualmente, la dinámica del hueso es suficiente para reconstruir los defectos comunes, no obstante, para pérdidas masivas de masa tisular (accidentes, cirugías realizadas para la resección de cáncer óseo) se hace necesario recurrir al aporte de sustitutos óseos para obtener la reparación.

Se denominan sustitutos óseos a todos los tejidos o materiales que pueden emplearse para rellenar defectos del hueso, con el objetivo de obtener la regeneración y reparación del tejido óseo. De acuerdo con esto, podemos reconocer dos tipos fundamentalmente: sustitutos, los injertos óseos, que corresponden a fragmentos de hueso natural implantables, y los biomateriales, diseñados y manufacturados para mimetizar algunas de las propiedades intrínsecas del hueso natural.

El material preferido para el tratamiento de lesiones de hueso es el mismo tejido óseo, ya sea proveniente del propio paciente o bien de un individuo donante. El autoinjerto óseo esponjoso es probablemente el mejor procedimiento, pero presenta, sin embargo, importantes limitaciones como pueden ser la reducida cantidad de tejido óseo disponible y el potencial morbilidad de los sitios donantes.

Los biomateriales han tenido en las últimas décadas un gran avance en su estudio y desarrollo, sin embargo, desde tiempos remotos el hombre ha hecho uso de distintos materiales para uso biomédico.

1.3 HISTORIA DE LOS BIOMATERIALES

Tabla No. 1 Historia de los biomateriales. [3]

Periodo de tiempo	Acontecimiento
7000A.C. -4000 A.C.	En Grecia y Roma se utilizaron materiales no biológicos como metales y otros materiales naturales para el tratamiento de heridas y algunas enfermedades.
3000 A.C.	En el antiguo Egipto se utilizan materiales no biológicos para su uso en medicina.
1500-1600 D.C.	Se empleó el oro y la plata para recuperación dental, así como hilos de hierro para la inmovilización de fracturas óseas.
1800 D.C.	Se desarrollan las anestесias así como condiciones de esterilidad, comienzan la búsqueda de metales que puedan ser utilizados en el interior del cuerpo.
1940 D.C.	Se mejora la resistencia a la corrosión de aceros mediante un agregado de molibdeno en un intervalo del 2 al 4%.
1945 D.C.	Investigación sistemática y planificada de materiales útiles para la fabricación de implantes y prótesis.
1945 D.C.	Investigación de polímeros para su uso como implantes o prótesis. Se utiliza el polimetilmetacrilato.
1960 D.C.	Se reduce la cantidad de carbono en aceros inoxidables a menos del 0.03% (tipo 316 L).
1960 D.C.	Se publican los primeros estudios sobre las lesiones provocadas por la presencia de un implante, e hizo su aparición el término biocompatibilidad.
1969 D.C.	Marca el punto de partida de la necesaria integración de las disciplinas complementarias a la ingeniería y a la medicina para el desarrollo de materiales biomédicos.
1974 D.C.	La comunidad científica que desarrollo tareas en el campo de los materiales biomédicos se agrupó en diversas sociedades, tales como la Sociedad de Biomateriales (EE.UU) y la Sociedad Europea de Biomateriales [2]

Es importante clasificar a los materiales, esto puede hacerse por el tipo de material o por el tiempo de permanencia dentro del organismo.

1.4 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES

1.4.1 Tiempo de permanencia en el cuerpo humano

Una de las formas de clasificar a los biomateriales metálicos es por su permanencia en el organismo humano es por esto que podemos tener implantes temporales e implantes permanentes.

Los implantes permanentes son aquellos que se insertan en el organismo con la finalidad de sustituir a algún órgano o tejido dañado, por ejemplo las prótesis de cadera, rodilla e implantes dentales.

Estos están diseñados para estar en el cuerpo humano por largos periodos de tiempo que van desde los 10 a 15 años.

Los implantes temporales por el contrario no son insertados para sustituir un tejido u órgano dañado, sino para repararlo, su tiempo de permanencia dentro del organismo lo dictara la recuperación de este, un ejemplo serían los clavos intramedulares y placas.

Una vez vista esta clasificación, es importante mencionar que no existen grandes diferencias de los materiales utilizados en ambos campos, de hecho en las dos clasificaciones se utilizan materiales con alta resistencia mecánica, con elevada resistencia a la corrosión por formación de capas pasivas naturales que forma el material, las cuales son muy protectoras y estables frente a los medios fisiológicos a los que se encontraran expuestas y una buena biocompatibilidad.

Los materiales actualmente utilizados son aleaciones base titanio, base cobalto, titanio de alta pureza y acero inoxidable 316L.

El uso de implantes temporales implica dos intervenciones quirúrgicas: para insertarlo y para retirarlo; si el material implantado fuera reabsorbible por el organismo no habría la necesidad de una segunda cirugía; si aparte de esto el material se biodegradara por los caminos

metabólicos del organismo sería un biomaterial que eliminaría los riesgos que implica una segunda intervención quirúrgica.

De ahí la necesidad de investigar nuevos materiales que sean destinados para implantes temporales que cumplan con las características antes mencionadas.

Otra manera de clasificar a los biomateriales es por el tipo de material del cual están fabricados es decir metales, polímeros, cerámicos o compuestos.

1.4.2 Materiales utilizados para fabricar el implantes

Tabla No.2 Principales materiales utilizados como biomateriales, así como sus principales propiedades y aplicaciones. [4]

Biomaterial		Propiedades		Aplicación
Metales y aleaciones	Aceros inoxidables	✓	Alta densidad	Implantes y fijaciones ortopédicas como: <ul style="list-style-type: none"> • Tornillos o clavos • Placas • Alambres • Varillas Implantes dental Restauraciones maxilofaciales.
	Aleaciones de Titanio	✓	Baja biocompatibilidad	
	Aleaciones de cobalto	✓	Alta resistencia a la corrosión bajo tensión	
	Nitinol	✓	Alta resistencia mecánica	
	Cobre (Cu)		• Se corroe en el útero	
	Amalgamas y aleaciones de uso dental	✓	Biocompatibles con la saliva	Implantes dentales y reparaciones
	Espirales vasculares elásticas (Stents)	✓	Biocompatibles con la sangre	Reparación de venas y arterias.
Polímeros	Hule (goma) sintético	✓	Baja densidad	Suturas Sustitución de arterias y venas Restauraciones maxilofaciales Cirugía plástica estética
	Polietileno	✓	Resistencia mecánica aceptable	
	Polipropileno	✓	Facilidad de fabricación	
	Acrílicos	✓	Formación de biopelículas	
	Teflón			
	Dacron	✓	Bioabsorbible	Hilo de sutura
Cerámicos	Óxidos metálicos	✓	Biocompatibles	Caderas protésicas
	Fibra de carbono	✓	Alta resistencia a la corrosión	Dientes cerámicos
	Apatita artificial	✓	Inertes	Cementos
	Recubrimientos	✓	Alta resistencia a la compresión	
			✓	Alta densidad y dureza <ul style="list-style-type: none"> • Dificultad de maquinado y fabricación.
Compuestos	Metal cubierto con cerámica:	✓	Biocompatibles	Implantes ortopédicos reforzados con fibra de carbono. Válvulas artificiales cardíacas. Restauración de articulaciones.
	Ti con hidroxiapatita porosa	✓	Inertes	
		✓	Alta resistencia a la corrosión y a la tensión. <ul style="list-style-type: none"> • Falta de consistencia en la fabricación del material. 	

Los biomateriales antes mencionados presentan diversos problemas sobre los cuales se ha trabajado o se está trabajando como puede ser deficiencias mecánicas, estabilidad frente al organismo, biocompatibilidad, entre otras.

1.5 PROBLEMÁTICA DE LOS BIOMATERIALES

1.5.1 Problemas mecánicos

La primera condición que deben satisfacer los biomateriales es ser mecánicamente apropiados para la función que han sido diseñados. En ingeniería se dispone de gran variedad de materiales, cada uno con diferentes propiedades mecánicas, para cada uso; sin embargo, sólo algunos de ellos son implantables en el cuerpo humano, por cuestiones de biocompatibilidad.

Las prótesis óseas y articulares deben poseer adecuada resistencia a cargas mecánicas estáticas, tanto de tensión como de compresión, así mismo, en las articulaciones se presentan cargas de flexión, esto representa un gran reto ya que esto implica que la carga estática debe soportarse en múltiples posiciones.

Es importante la densidad del material en relación a los tejidos. Lo anterior se refiere que tengan flotabilidad neutra ya que si su densidad es mayor al de los tejidos pueden producirse lesiones por decúbito: el mismo tipo de lesiones puede producirse por aristas o bordes cortantes.

1.5.2 Estabilidad frente al medio interno

La atmósfera del medio ambiente interno es extremadamente hostil. Es una solución electrolítica a 37°C rica en oxígeno y dotada de activos mecanismos de destrucción para materiales extraños. Las características mecánicas originales no sólo deben ser satisfactorias en el momento de realizar el implante sino mantenerse estables en el tiempo o por un periodo de tiempo determinado.

Esta estabilidad debe ser tanto química como física y físico química. En una solución electrolítica, el metal puede actuar como pila voltaica, generando corriente eléctrica y corrosión, además de efectos adversos sobre los tejidos. Pocos metales pueden ser implantables sin oxidarse; la corrosión implica perder solidez y toxicidad para el paciente. La deformación repetida puede alterar tanto al biomaterial como a los tejidos del paciente.

1.5.3 Problemas de instalación

Un biomaterial puede ser excelente, pero su implantación puede resultar difícil o peligrosa. La polimerización exotérmica de los acrílicos puede ser dañina. En caso de los materiales que deben ser suturados, es crítica la facilidad del paso de sutura para que esta no destruya al biomaterial o deje puntos sangrantes.

1.5.4 Reacción al cuerpo extraño

El organismo posee un activo sistema inmunológico de detección de estructuras moleculares extrañas. Si este mecanismo se activa, se generan reacciones inflamatorias que tienden a aislar, destruir o reabsorber el material extraño. Los materiales no deben activar esta respuesta inmunológica. Esto se consigue con materiales químicamente inertes. En general, a menor reactividad química, mejor tolerancia tisular.

El material no debe dañar los tejidos receptores, las reacciones de oxidación no deben liberar moléculas tóxicas.

1.5.5 Compatibilidad con la sangre

Los materiales que deben estar en contacto con la sangre presentan problemas muy específicos. La sangre es extremadamente reactiva, ya que solidifica al detectar una superficie anormal.

La presencia de un cuerpo extraño en la circulación puede activar la cascada de la coagulación. Esta puede iniciarse por activación de sus plaquetas, que son altamente sensibles a flujos turbulentos y a materiales o temperaturas anormales, o por las características químicas y eléctricas del material. Los materiales pulidos y con geometría que no presentan gran complejidad no producen un flujo turbulento, son los más tolerados. Algunos materiales pueden presentar recubrimientos que retardan la coagulación [5].

En este trabajo se estudiará a uno de los metales que se vislumbra como un importante biometal, el magnesio. Este metal presenta importantes propiedades que son de valorarse.

1.6 BIOMETALES

La mayoría de los biometales poseen la capacidad de formar una capa protectora contra la corrosión; en algunos casos, gracias a sus propiedades físico-químicas, pueden colaborar en la reparación ósea, mejorando el comportamiento de fijación y crecimiento de hueso nuevo. Igualmente existen biomateriales metálicos usados para implantes vasculares e implantes dentales, que cuentan con propiedades de memoria de forma (característica de recuperar su forma por calentamiento después de una deformación) son antiadherentes a las moléculas presentes en la sangre, a los tejidos y a la saliva.

1.7 ALEACIONES METÁLICAS UTILIZADAS COMO BIOMATERIALES

El espectro de biomateriales metálicos utilizados en dispositivos de implantes no es muy amplio, a nivel mundial los más empleados son: titanio casi puro, aleaciones de titanio en diferentes grados; en especial Ti6AL4V; las aleaciones de CoCrMo y CoCrNiMo y el acero inoxidable tipo 316LVM. Estas aleaciones pueden clasificarse de acuerdo de acuerdo al tiempo de permanencia en el cuerpo, bien sea para reemplazar la función de algún órgano dañado. En la tabla No. 3 se tienen algunas de las aleaciones más utilizadas así como algunas de sus características más importantes.

Tabla No.3 Principales materiales metálicos utilizados como biomateriales, así como sus principales características. [6].

Biomateriales Metálicos Más Empleados	
Metal o aleación	Características
Acero inoxidable 316LVM	Esta aleación proviene de la modificación de la aleación 316L, se caracteriza por ser totalmente reciclable por su alta resistencia a la corrosión y propiedades higiénicas; posee una adecuada relación resistencia mecánica-peso. Además combina la biocompatibilidad y la biofuncionalidad a bajo costo.
Titanio CP	Su composición es superior al 99% de Ti y empezó a ser utilizado en la fijación de fracturas óseas a mediados de la década de los años 50's. Para implantes quirúrgicos el sector médico lo utiliza en grados 1, 2, 3, y 4, pero por su mayor resistencia y buena ductilidad, habitualmente emplea el titanio CP grado 4.
Ti6Al4V ELI	Es la más utilizada entre todas las aleaciones de titanio, para fabricar prótesis que requieran una permanencia larga o definitiva. Es un biomaterial muy liviano, con alta tenacidad y buen comportamiento a temperaturas elevadas, igualmente posee una perfecta resistencia a la corrosión, al producir una fina capa superficial de óxido que lo protege e impermeabiliza.
CoCrMo	Esta aleación de moldeo fue la primera utilizada en prótesis de cadera, posee buena resistencia a la corrosión y al desgaste; hoy es empleada en piezas coladas y su campo de aplicación se observa en las restauraciones dentales y las sustituciones de articulaciones totales o parciales de cadera o rodilla.
CoNiCrMo	Tienen una alta resistencia mecánica, siendo utilizada en vástagos de cadera, rodilla, hombro y mano. Su resistencia a la corrosión y la fatiga es elevada. Contiene aproximadamente en 35% de Cobalto y níquel en peso. Para trabajarla mecánicamente sólo se puede por el proceso de forja en caliente.
Nitinol	Aleación de igual número de átomos de níquel y titanio, conocida como uno de los nuevos materiales con memoria de forma, debe sus propiedades a una transición de fase entre una estructura de austenita (dúctil y maleable) y otra de martensita (dura y frágil)
TAN (Ti6Al7Nb)	Es una aleación relativamente nueva en la fijación de fracturas, sus propiedades mecánicas son muy similares a la de Ti6Al4V, pero en este caso el vanadio es sustituido por niobio.

1.8 PROPIEDADES DEL MAGNESIO

El magnesio y sus aleaciones son consideradas aleaciones ultraligeras. Su característica principal es su densidad aún menor a las aleaciones de aluminio. El magnesio es un metal de color blanco que no se encuentra en la naturaleza en estado puro, sino formando parte de minerales o bien disuelto en el agua de mar. Se caracteriza por su extraordinaria ligereza con relación a su volumen. El magnesio como material presenta grandes propiedades que son de valorar para su uso como biomaterial como lo es su densidad que es de 1.74 g/cm^3 . En la tabla No.4 se tiene una comparación de la densidad del magnesio con algunos de los materiales actualmente utilizados, se puede ver que el magnesio presenta una reducción de dos veces frente aleaciones de titanio y de casi siete veces frente a aleaciones de cobalto.

Tabla No.4 Densidad de diversos biomateriales. [7].

Material	Densidad (g/cm^3)
Mg	1.74
Ti	4.5
Acero inoxidable 316L	7.9
CoCrMo	8.3
CoNiCrMo	9.2

Con esta consideración se estaría reduciendo el peso del implante.

1.8.1 Propiedades del magnesio y su relación con el cuerpo humano

Es importante como ya se mencionó anteriormente que cumpla con ciertas propiedades mecánicas parecidas al tejido óseo, en la tabla No.5 se tiene la comparación del módulo de elasticidad del magnesio y el

tejido óseo, así como de algunas de las aleaciones actualmente utilizadas.

Tabla No.5 Módulos de elasticidad de magnesio y hueso humano. [7]

Material	Módulo de elasticidad (GPa)
Magnesio	40-45
Titanio	120
Tejido Óseo	10-40

Si se compara con los materiales metálicos utilizados actualmente se tiene una reducción en la propiedad antes mencionada y está dará como resultados efectos prácticos, es decir se reducirá el efecto de **“Stress-shielding” entre el hueso y el implante.**

El stress-shielding [5] es un fenómeno conocido como protección contra la carga que se produce cuando el implante posee propiedades muy superiores a las del hueso humano, de manera que al recibir la carga toda ella va a ser absorbida por el implante y esto terminará por aflojar el implante.

- El magnesio no es tóxico para el cuerpo humano se puede tener una cantidad tan elevada como 5000 mg/Kg, genera productos de corrosión no tóxicos que son eliminados vía depuración renal.
- El magnesio es esencial para el metabolismo humano.
- Es un elemento presente en más de 300 reacciones enzimáticas (contracción muscular, contracción neuronal, etc.).
- Se requiere una dosis diaria que va desde 75-80 mg en niños hasta 1000 mg en adultos.
- La mayor parte del magnesio en el organismo se almacena en el hueso y en los compartimientos intracelulares de los tejidos blandos, estos son necesarios para la incorporación del calcio al

hueso además de estimular su crecimiento y ayudar a la reparación ósea.

- Aumenta la solubilidad del calcio en la orina ello contribuye a la prevención de cálculos renales.
- Regula los niveles de glucosa en la sangre.
- Activa mecanismos renales para la eliminación de ácido úrico.
- Contrarresta síntomas propios de la edad adulta.
- Previene el cáncer de mama, cervicouterino así como de próstata.
- Ayuda a preservar la memoria, regula los receptores cerebrales involucrados en el aprendizaje.
- Ayuda en el proceso de cicatrización.
- Su uso es recomendado en el embarazo y la lactancia, su déficit en estas etapas puede desencadenar problemas de salud como lo es la preclamsia, abortos, partos prematuros o retraso en el crecimiento fetal.

1.8.2 Precios de los implantes de Mg

Otra ventaja que presenta la utilización de implantes reabsorbibles base magnesio es su precio. En la tabla No. 6 se observan los precios de los implantes y prótesis más consumidas.

Tabla No.6 Precios de algunos implantes y prótesis de aleaciones de titanio. [8]

Precio de los implantes	
Tipo de implante	Precio unitario en pesos mexicanos
Implante dental (Zirconio + Ti)	17,000
Prótesis de cadera	29,000
Prótesis de rodilla	30,000-117,000

Si comparamos el precio del magnesio y el titanio respectivamente se estaría reduciendo el costo del implante en casi un 50%(ver Figura No. 1.1).

Precios comparativos del magnesio y el titanio



Figura No.1.1 Precios del magnesio comparado con el precio del biometal más utilizado. ^[1]

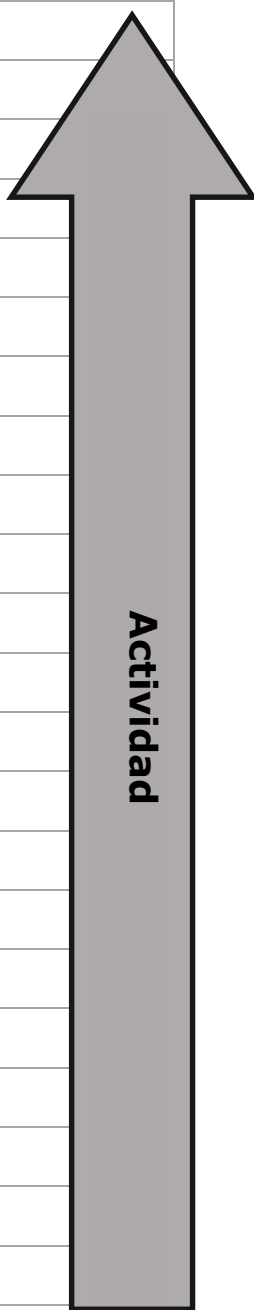
1.8.3 Desventajas del uso del magnesio como biomaterial

Sin embargo, como material metálico también presenta deficiencias en lo que respecta a corrosión ya que se sabe tiene una elevada velocidad de corrosión en fluidos fisiológicos, esto debido a la agresividad del medio, a la presencia de sales inorgánicas en particular de los iones (Cl⁻), que son extremadamente agresivos para el magnesio.

Como se puede observar en la tabla No. 7 el magnesio es muy activo, como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, pero se pasiva con simplemente con la exposición al agua o al aire.

Tabla No.7 Serie electroquímica estándar a 25°C (respecto al potencial del hidrógeno). [17]

Elemento	Reacción de Electrodo	Potencial de reducción E° (V)
Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.045
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.0925
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.870
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.714
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.370
Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.660
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.763
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.740
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.440
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.403
Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.250
Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.140
Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.000
Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
I ₂	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0.535
Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	+0.789
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	+0.799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1.080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1.360
Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	+1.500
F ₂	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2.870



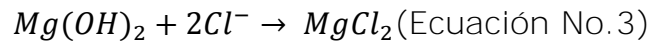
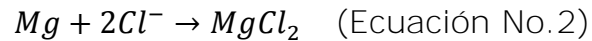
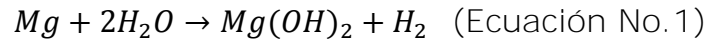
Nota: los potenciales de electrodo Por convención se escriben como:

Forma oxidada + ne⁻ -----> Forma reducida

Ejemplo: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \quad E^\circ = +0,76 \text{ V};$

Al revés $\text{Zn}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{e}^- \text{-----} \rightarrow \text{Zn}_{(\text{s})} \quad E^\circ = -0,76 \text{ V}$

El proceso de corrosión del magnesio en fluidos fisiológicos está representado por las siguientes reacciones (ver ecuaciones No. 1, 2 y 3):



Como se puede ver en la ecuación No.1 se produce hidróxido de magnesio el cual es muy poco soluble en agua (ver tabla No. 8) y se podría llegar a pensar que es protector del magnesio.

Tabla No.8 Solubilidad de sales de magnesio a 20°C. [10]

Especie química	Solubilidad (g/100 ml) a 20°C
MgCl ₂	0.542
Mg(OH) ₂	0.000012

Por el contrario en la ecuación No. 2 se ilustra la formación cloruro de magnesio que como ya se ha dicho antes es muy soluble (ver tabla No. 8) por lo tanto se podría llegar a presentar corrosión por picaduras.

Por lo tanto la elevada velocidad de corrosión de un implante de magnesio puede traer consigo las siguientes consecuencias:

- Pérdida en la integridad de las propiedades mecánicas del implante antes de que el tejido u órgano haya sanado.
- Rápida producción de H₂ lo cual hace que se formen burbujas alrededor del implante.
- Alcalinización local esto hace que se produzcan alteraciones en el entorno del implante.

Se sabe que el magnesio de elevada pureza se comporta mejor a los procesos de corrosión ya que la presencia de impurezas como Fe, Cu,

Co y Ni pueden funcionar como par galvánico produciendo así un aumento en la velocidad de corrosión del magnesio.

Por otro lado se sabe que los fluidos corporales también están conformados por compuestos orgánicos como lo es el ión lactato, este ayuda a estabilizar la capa pasiva que forma naturalmente el magnesio y con ello se ayuda a disminuir la velocidad de corrosión.

La corrosión es una interacción fisicoquímica y mecánica del material con el medio en el que se encuentra, ya sea por medio de reacciones electroquímicas en soluciones acuosas, por oxidación en medios secos o procesos mecánicos (desgaste, fatiga, corrosión bajo tensión).

El magnesio es fácilmente atacable por casi todos los medios ácidos exceptuando el ácido fluorhídrico, que produce una película protectora de MgF_2 previniendo el ataque de otros ácidos.

Por el contrario, el magnesio es muy resistente a la corrosión en medios alcalinos que excedan un $pH > 10.5$, correspondiendo a una solución saturada de $Mg(OH)_2$. Los iones Cl^- promueven el rápido ataque del magnesio en solución acuosa, al igual que los iones sulfato y nitrato, mientras que los fluoruros solubles son químicamente inertes. Las soluciones orgánicas, alcohol metílico y glicol, atacan al magnesio mientras que el alcohol etílico, aceites y desengrasantes son inertes.

Las razones por las que el magnesio presenta una escasa resistencia a la corrosión son las siguientes:

- Formación de películas de óxido en la superficie no presentan buena adherencia y por lo tanto no protegen bien.
- La corrosión galvánica o bimetálica puede ser causada por impurezas como Fe, Ni y Cu.

Teniendo en cuenta los diferentes mecanismos de corrosión, se estudiará el comportamiento de las aleaciones de magnesio ^[14].

1.9 CORROSIÓN DEL MAGNESIO

Como se sabe, uno de los grandes problemas para la utilización de los materiales base Mg y que limitan algunas de sus aplicaciones es la baja resistencia a la corrosión que suele presentar dando lugar al deterioro de las propiedades mecánicas como del aspecto y acabado superficial [12-15].

La baja resistencia a la corrosión del magnesio, se debe principalmente a su bajo potencial de reducción que le hace descomponer al agua y formar con facilidad pares galvánicos con otros metales. Se produce corrosión galvánica en presencia de impurezas de Fe, Ni, Cu y fases secundarias como $Mg_{17}Al_{12}$, $AlMn$, Al_8Mn_5 , $Mg_{12}Nd$, Mg_2Pb , etc., son potenciales más nobles que la matriz de Mg. Estas impurezas actúan como pequeños cátodos en presencia de un medio corrosivo y crean microceldas con la matriz anódica del Mg, por lo que el ataque por corrosión se localiza en la matriz adyacente a estas fases [16,17].

1.9.1 Termodinámica de la corrosión del magnesio

El magnesio tiene el potencial estándar de reducción más bajo de todos los metales. A 25°C su potencial es de -2.370 V con respecto al potencial del electrodo de hidrógeno [18] (ver tabla No.7). El magnesio es un metal muy reactivo, de modo que presenta un comportamiento anódico respecto a la mayoría de los metales y aleaciones, utilizándose a menudo como ánodo de sacrificio [19].

Sin embargo, el potencial del magnesio en soluciones diluidas de iones cloruro es -1.7 V. La diferencia entre este potencial y el potencial estándar teórico se debe a la formación en la superficie de una capa de $Mg(OH)_2$ que puede proporcionar cierta protección a lo largo de un amplio intervalo de pH, especialmente a elevados valores ($pH > 10.5$). La termodinámica que gobierna la formación de esta capa se describe en el diagrama de Pourbaix para el Mg/H₂O a 25°C (ver figura No. 1.2).

También se ha propuesto que la capa que se forma en la superficie de magnesio puede consistir en MgO o Mg(OH)₂ dependiendo del potencial de electrodo y del pH de la disolución. Así, Huber [20] y Frúhwirt [21] consideran que inicialmente se forma MgO y que posteriormente se transforma en hidróxido.

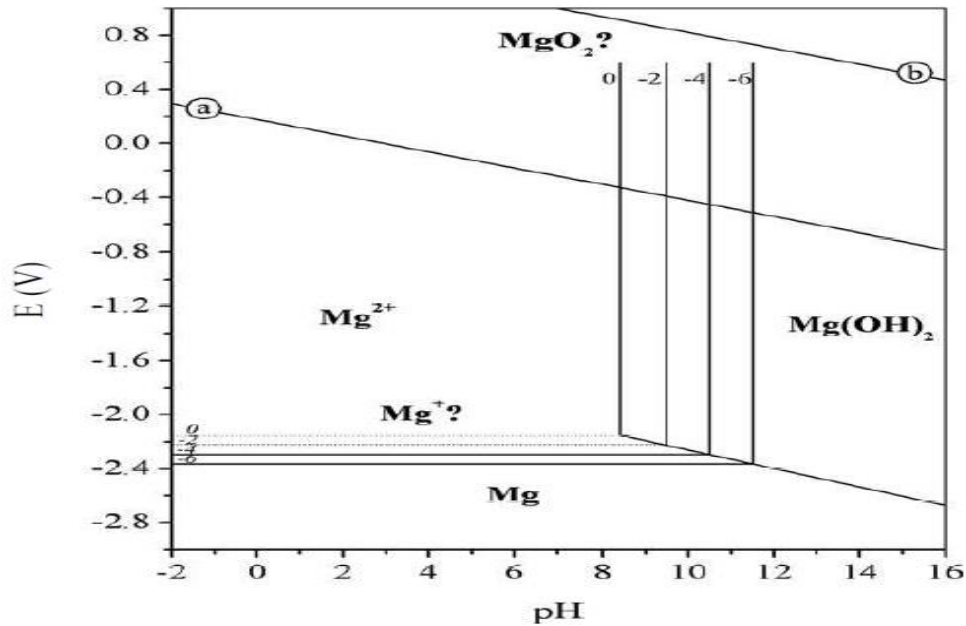
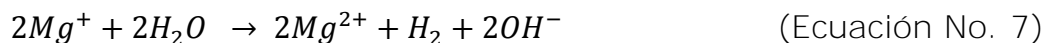


Figura No.1.2 Diagrama de Pourbaix del Mg. [5]

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix (ver figura No. 1.2), la región de estabilidad del agua se encuentra entre las líneas marcadas como (a) y (b) y las diferentes regiones de estabilidad de las especies de magnesio están separadas por las siguientes reacciones:



En la figura No. 1.2 también aparece una especie intermedia de iones Mg^+ que puede reaccionar con el agua para formar hidrógeno e iones Mg^{2+} de acuerdo con la siguiente reacción:



La formación de esta especie intermedia se utiliza a menudo para explicar un fenómeno que ocurre con frecuencia en la corrosión del magnesio conocido como NDE (Negative Difference Effect). Este fenómeno se caracteriza porque la cantidad de hidrógeno que se desprende aumenta con la corriente anódica aplicada la cantidad de magnesio que se disuelve es mayor de lo esperado según lo estipulado por la ley de Faraday, dando lugar a una falta de concordancia entre resultados electroquímicos y gravimétricos [22].

1.9.2 MECANISMOS DE CORROSIÓN

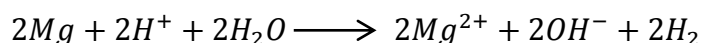
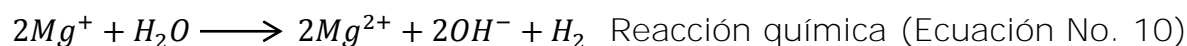
La disolución del magnesio en ambientes acuosos generalmente se produce por una reacción electroquímica con agua para producir hidróxido de magnesio y gas hidrógeno, por lo que la corrosión del magnesio no es sensible a la concentración de oxígeno en el medio [23,24], aunque la presencia de oxígeno es un factor importante en la corrosión atmosférica del magnesio [25-27].

En la figura No.1.3 se ilustran las etapas implicadas en el proceso de corrosión del magnesio [13].

- a) Una capa protectora cubre la superficie del magnesio.
- b) La corrosión comienza a través de las grietas de la capa superficial, y se produce según las reacciones electroquímicas parciales (ver ecuación 8, 9 y 10). En la reacción global (ver ecuación 11) se observa que se produce una molécula de hidrógeno gaseoso por cada átomo de magnesio disuelto.

Además la reacción global consume H^+ y produce OH^- , es decir, el pH aumenta lo que favorece la formación de una capa de hidróxido de magnesio (ver ecuación 12). Por lo que la reacción de formación de hidróxido de magnesio tiende a generar una capa de productos de corrosión poco protectora.

- c) La posibilidad de desarrollo de áreas locales de corrosión en zonas de la capa de $Mg(OH)_2$ conduce a la formación de oquedades y posterior desprendimiento de la misma, originando un proceso autocatalítico cuya intensidad depende del pH (ver figura No. 1.3)



Reacción global (Ecuación No. 11)

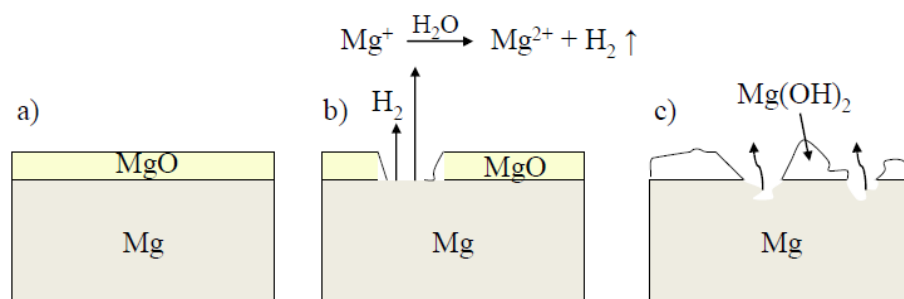


Figura No.1.3 Etapas implicadas en el proceso de corrosión del magnesio. [13]

1.9.3 Tipos de corrosión

Los mecanismos de corrosión dependen de la composición y microestructura de las aleaciones y de la naturaleza del medio al que se exponen [28]. Por ejemplo, la corrosión atmosférica es uniforme en atmósferas industriales, mientras que la corrosión puede ser localizada

en condiciones de inmersión. Se puede distinguir los diferentes tipos de corrosión en base a la morfología de ataque:

- a) Corrosión galvánica: existe un grave riesgo de corrosión galvánica en las aleaciones de magnesio. Este tipo de corrosión ocurre cuando el magnesio está en contacto con otros metales o compuestos intermetálicos que actúan como cátodos. Estos cátodos pueden ser extrínsecos, como impurezas en la aleación, o intrínsecos, como fases secundarias tales como Mg_2Si , Mg_2Pb , $AlMn$, $FeMn$, $Mg_{17}Al_{12}$, etc.

En la figura No.1.4 se ilustra el mecanismo de corrosión galvánica de formación de los pares galvánicos. En la figura 1.4a se muestra un ejemplo de corrosión macrogalvánica. Las aleaciones de magnesio formadas por la fase α -Mg y fase β - $Mg_{17}Al_{12}$ junto con la posible presencia de impurezas o inclusiones está en contacto con otro metal más noble que él, por lo que la fase α -Mg, es más rica de esté elemento y de menor potencial, pasa a disolución como Mg^{2+} . Mientras que en la figura 1.4b se observa un ejemplo de corrosión microgalvánica, en donde se crean pares galvánicos entre el Mg y otras fases secundarias o impurezas de la aleación que son más nobles y actúan como cátodos produciendo la disolución del Mg en la intercara entre ellos.

Corrosión macrogalvánica Corrosión microgalvánica

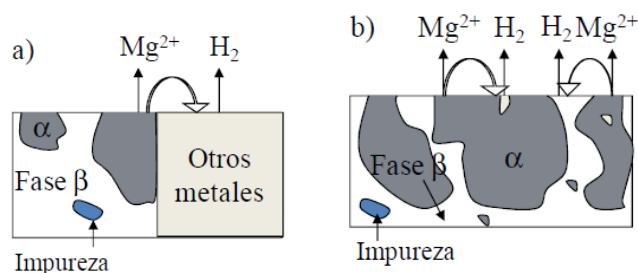


Figura No.1.4 Corrosiones macrogalvánica y microgalvánica. [12]

La velocidad de corrosión galvánica aumenta con los siguientes factores: alta conductividad del medio, gran diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo, gran área de cátodo a ánodo y corta distancia entre ánodo y cátodo.

a) Corrosión por picaduras: este tipo de ataque sólo se produce cuando el material opera a un potencial (potencial de corrosión, E_{corr}) superior a un cierto valor crítico, que se conoce como potencial de picadura (E_{pic}), por debajo del cual la picadura pierde su actividad. Su valor depende de varios factores: tipo de anión por agresivo y su concentración, composición del material metálico, pH, temperatura y geometría de la superficie. Normalmente el anión agresivo es un ion haluro, concretamente el ión Cl^- , muy habitual en aplicaciones próximas al agua de mar, ya que otro tipo de aniones no se produce el desarrollo de picaduras debido a que no se llega a superar el potencial de picadura.

La corrosión localizada por picadura de las aleaciones de magnesio en medios clorurados normalmente se inicia en forma de picaduras irregulares, las cuales crecen y terminan cubriendo toda la superficie [14]. El mecanismo es diferente [13] al de la picadura autocatalítica que se da en los aceros inoxidable [29], debido a que parece no haber mucha tendencia a la picadura profunda, debido al aumento del pH y formación de la película de hidróxido de magnesio. Sin embargo, esto no siempre es cierto, debido a la gran influencia de la microestructura de la aleación en el mecanismo de corrosión.

La bibliografía recoge numerosos trabajos sobre el comportamiento a la corrosión del magnesio y sus aleaciones [30-34]. Investigándose en muchos de ellos la pasividad y la rotura de la capa pasiva (en forma de picaduras) en soluciones acuosas. Un modelo típico de picadura en magnesio se ilustra en la figura No.1.5.

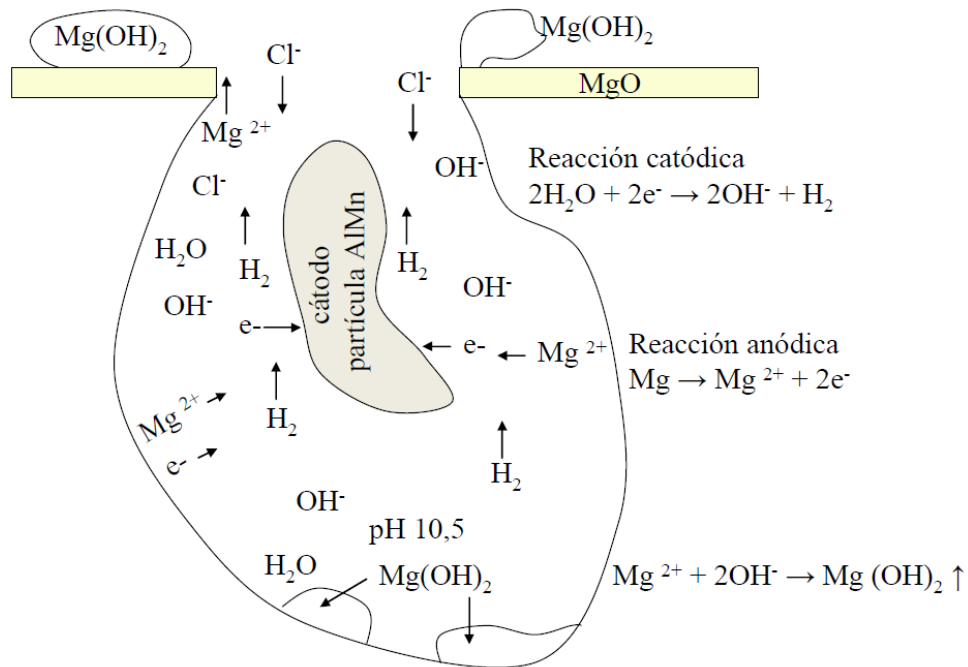


Figura No.1.5 Mecanismo de corrosión por picaduras para el magnesio. [35]

b) Corrosión intergranular: es discutible si el magnesio sufre corrosión intergranular o no. Según Maker [36], el magnesio no tiene tendencia a fenómenos de corrosión intercrystalina por que las fases secundarias en el límite de grano son catódicas respecto del centro y tienden a permanecer pasivas. La corrosión tiende a iniciarse en el área adyacente a los límites de grano hasta que finalmente el grano se corroe completamente.

Sin embargo, estudios recientes muestran que la corrosión intergranular puede ocurrir en el magnesio [37].

c) Corrosión bajo tensión (CBT): este tipo de corrosión en el magnesio es principalmente transgranular. Algunas veces la CBT intergranular se produce como consecuencia de la precipitación de algunas fases a lo largo de los límites de grano en aleaciones Mg-Al-Zn [38]. La formación de hidruros de magnesio puede participar en la fragilización por hidrógeno [39]. En medio alcalino, por encima de pH 10.2, las aleaciones de magnesio parecen ser muy resistentes a la

CBT. En soluciones neutras que contengan cloruros, e incluso en agua destilada, son sensibles al agrietamiento [40-43].

- d) Corrosión por fatiga: hay muy poca investigación sobre este tipo de corrosión en aleaciones de magnesio [44]. Speidel [45] encontró que las grietas formadas por corrosión por fatiga se propagan de forma transgranular como intergranular y que el crecimiento de las grietas se acelera en los mismos ambientes que aceleran el crecimiento de las grietas por corrosión bajo tensión.

CAPÍTULO 2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Para caracterizar y evaluar la resistencia a la corrosión de los metales son útiles diferentes técnicas electroquímicas, ya que de esta manera se puede obtener información del comportamiento del sistema.

Las técnicas electroquímicas utilizadas en este trabajo fueron: evaluación del potencial vs tiempo, resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización.

2.1 EVALUACIÓN DEL POTENCIAL CONTRA EL TIEMPO

Esta técnica tiene como finalidad medir el potencial de reposo del sistema durante cierto periodo de tiempo, hasta que este se mantenga lo más constante posible.

Con ello podemos obtener el valor de potencial de reposo a través de las variaciones de potencial que existen en un sistema y con esto dilucidar qué tan estable es el metal inmerso en un electrolito en función del tiempo.

Cabe señalar, que el conocimiento del potencial de reposo es necesario para llevar a cabo cualquier tipo de polarización en el sistema a estudiar.

2.2 RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN

Esta técnica está basada en la medida de la relación existente entre el potencial y la densidad de corriente en estado estacionario, excitando el sistema mediante señales de corriente continua. El objetivo de esta técnica es determinar la resistencia a la polarización obtenida gráficamente como la pendiente del gráfico de E vs I (Figura No. 2.1), por lo que es, es una diferencia de potencial entre una diferencia de corriente (ecuación No. 13), comúnmente $\Omega \cdot \text{cm}^2$ son sus unidades.

$$R = \frac{V}{I} \text{ (Ecuación No. 13)}$$

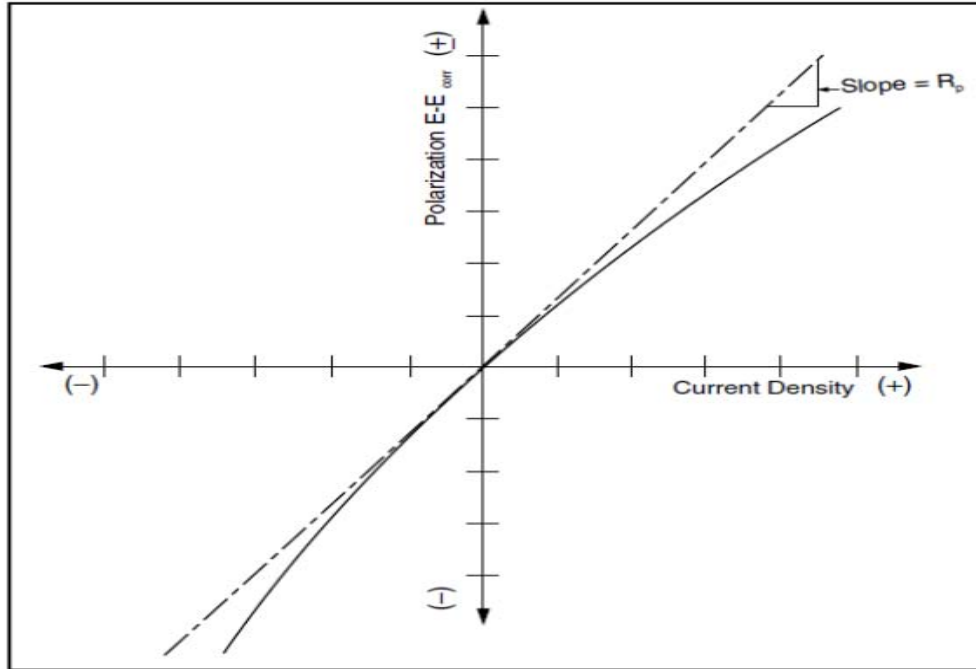


Figura No. 2.1 Gráfico hipotético de Resistencia a la polarización lineal. [75]

Desde que en 1957 Stern y Geary ^[5, 11, 12] dieron forma al método, la medida de la resistencia de polarización ha sido la técnica que más ha contribuido al avance de la ciencia de la corrosión.

Este procedimiento puede considerarse una variante del método de polarización lineal, aunque su aplicación está restringida al intervalo en el cual la dependencia entre el potencial y la intensidad es lineal, esto es, para polarizaciones de muy pocos mV en torno al potencial de corrosión.

Stern-Geary potenciaron este método al establecer correlaciones entre sus consideraciones teóricas y diversas observaciones experimentales. Como expresión de estas correlaciones estos autores propusieron la ecuación de Stern-Geary (ver ecuación No. 14), en la que establece una

correlación entre la resistencia a la polarización y la velocidad de corrosión.

$$i_{corr} = \frac{B}{Rp} \text{ (Ecuación No. 14)}$$

Donde B está relacionada con las constantes de Tafel del sistema a través de la ecuación No. 15.

$$B = \frac{|ba * bc|}{2.3|ba + bc|} \text{ (Ecuación No. 15)}$$

Es importante mencionar que dichas ecuaciones solo son válidas cuando las reacciones anódicas y catódicas presentan un comportamiento Tafeliano.

La densidad de corrosión se transforma a través de factores de conversión correspondientes a las leyes de Faraday de carga y masa (ver ecuación No. 16) hasta el parámetro velocidad de corrosión en las unidades deseadas. Es importante mencionar que la velocidad de corrosión es proporcional a la densidad de corriente se tiene que un sistema al ser poco polarizable su velocidad de corrosión tenderá a ser pequeña, mientras que si un sistema es altamente polarizable su velocidad de corrosión tenderá a ser alta.

$$10^{\log i_{corr}} \left(\frac{A}{cm^2} \right) \left(\frac{1 eq}{96500 C} \right) \left(\frac{1 C}{1 A \cdot s} \right) \left(\frac{1 mol Mg}{2 eq} \right) \left(\frac{24.305 g Mg}{1 mol Mg} \right) \left(\frac{1 cm^3}{1.738 g Mg} \right) \left(\frac{3600 s}{1 h} \right) \left(\frac{24 h}{1 día} \right) \left(\frac{365 días}{1 año} \right) \left(\frac{10 mm}{1 cm} \right) = \frac{mm}{año}$$

(Ecuación No. 16)

Debido a la gran cantidad de estudios que se han realizado aplicando este método, existen estándares internacionales que se desarrollaron

con el fin de facilitar su aplicación, como es el caso del estándar de la ASTM G3-89 (Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing) [73].

2.3 LIMITACIONES DE LA TÉCNICA

Esta técnica es el resultado de la aproximación de bajo campo a la ecuación de Butler-Volmer y por este motivo, se debe aplicar solamente cuando exista control activacional o por transferencia de carga.

Las técnicas electroquímicas de bajo campo únicamente permiten obtener valores de velocidad de corrosión instantáneos.

Por ello es difícil precisar los mecanismos controlantes de dicha velocidad.

Los materiales que son susceptibles a evaluarse mediante esta técnica deben estar en electrolitos conductores y deben encontrarse libres de películas resistivas, pues la resistencia a la polarización lineal es una técnica inclusiva que suma todas las contribuciones resistivas y no es posible discriminarlas.

Si se trabaja con sistemas altamente resistivos, se recomienda el uso de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

2.4 CURVAS DE POLARIZACIÓN

Las curvas de polarización son utilizadas para estudiar procesos fuera del equilibrio, cuando se polariza en un amplio rango el electrodo de trabajo presenta una alteración superficial irreversible por lo tanto se habla de una técnica electroquímica de alto campo. Las curvas de polarización permiten obtener gráficamente los valores correspondientes a las pendientes de Tafel (catódica y anódica) (ver figura No.2.2) para hacer uso de la ecuación de Stern- Geary (ecuación no. 14) para obtener las densidades de corriente y la velocidad de corrosión en las unidades deseadas.

Dichas curvas son expresadas de manera semilogarítmica, su correcta interpretación también nos deja indagar sobre los posibles mecanismos controlantes en el sistema.

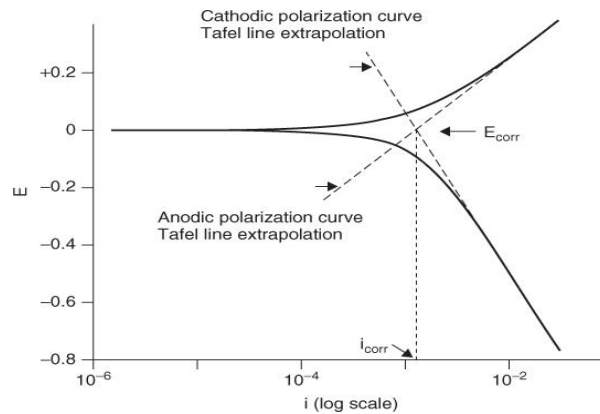


Figura No. 2.2 Aproximación de rectas en las zonas Tafelianas de las curvas de polarización anódica y catódica. [74]

Para un buen desarrollo experimental de esta técnica se recomienda consultar las siguientes normas ASTM:

- ASTM G3-89. Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- ASTM G5-94. Standard Reference Test Method for making Potentiostatic and potentiodynamic Anodic polarization Measurements.
- ASTM G59-97. Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements.

- ASTM G102-89. Standard Practice for Calculation of Corrosion rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

2.4.1 Ramal anódico y mecanismos electroquímicos presentes

Al polarizar anódicamente al sistema este sufre el proceso de oxidación. Este proceso puede estar controlado por los siguientes mecanismos: activación, pasivación y transpasivación.

2.4.2 Ramal catódico y mecanismos electroquímicos presentes

Al polarizar catódicamente al sistema este sufre un proceso de reducción.

Dicho proceso puede estar controlado por activación, corriente límite o reducción de una especie en la superficie.

2.4.3 Limitaciones de la técnica

Esta técnica de alto campo es muy funcional para mecanismos controlados por activación, cuando la velocidad de la reacción está controlada por la velocidad a la que llegan las especies reactivas a la superficie metálica. A menudo las reacciones catódicas presentan una polarización por concentración para altos valores de corriente, cuando la difusión del O_2 o de los iones H^+ no es lo suficientemente rápida como para mantener un control cinético activacional.

La formación de óxidos, los cuales pueden llevar o no a la pasivación del metal, pero alteran la superficie de la muestra metálica ensayada. El estado de la superficie puede afectar los valores de las constantes de la ecuación.

Otros efectos que puedan modificar la superficie, tales como la disolución preferencial de un componente de una aleación son también causa de problemas.

Un control mixto del proceso de corrosión cuando más de una reacción, anódica o catódica, pueden ocurrir simultáneamente, puede complicar el modelo. Un ejemplo de control mixto es la reducción simultánea del O_2 y H^+ .

Por último, otra causa de error en el modelo cinético controlado únicamente por activación necesario para la validez de la ecuación de Tafel es la caída de potencial que tiene lugar como resultado del paso de la corriente que circula por la celda a través de la resistencia eléctrica del electrolito de la misma celda. Si este efecto no es muy severo puede llegar a corregirse (compensarse) con el dispositivo de compensación de IR del propio potencióstato. Finalmente, las caídas de potencial resultado del paso de una corriente a través de la resistencia de la solución en la celda producen errores en el modelo cinético. Este último efecto, si no es muy severo, puede ser corregido mediante la compensación IR del propio potencióstato.

En muchos casos, las complicaciones como las indicadas anteriormente, pueden ser la causa de la no-linealidad en las gráficas de Tafel. Todos los resultados derivados de una gráfica de Tafel que no tenga una bien definida región lineal deben ser utilizados con mucha precaución ^[74].

CAPÍTULO 3 MÉTODO CIENTÍFICO

3.1 HIPÓTESIS

La velocidad de corrosión de un sistema constituido por magnesio desnudo, evaluado en medios fisiológicos simulados (solución isotónica, solución de Ringer y solución de Hartmann) con aplicación, como posible biomaterial se verá modificado por la presencia de la especie química lactato de sodio.

3.2 OBJETIVOS

- Determinar mecanismos de transporte de especies y etapa controlante de los sistemas en función del tiempo.
- Determinar, mediante técnicas electroquímicas, la velocidad de corrosión de los siguientes sistemas, para evaluar su posible uso como biomaterial aplicado a prótesis reabsorbibles.
- Comparar diferencias de velocidad de corrosión en las técnicas electroquímicas, resistencia a la polarización (R_p) y curvas de polarización.
- Presentar recomendaciones del método o selección de materiales, para la obtención de mejores resultados en base a la aplicación de implantes reabsorbibles.

3.3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental consistió en la selección del material a ensayar, equipo a utilizar y la selección de técnicas electroquímicas para la evaluación del material en diferentes sistemas de fluidos fisiológicos simulados (Solución isotónica, solución de Ringer y solución de Hartmann).

Se compró un litro de cada fluido fisiológico simulado de acuerdo a la composición descrita en la tabla No. 9.

Tabla No. 9 Composición química de diversas soluciones fisiológicas simuladas dichos valores son para preparar 100 ml de solución. [4]

Solución corporal simulada (SBF)	NaCl (g)	CH ₃ CHOHCOONa (g)	CaCl ₂ (g)	KCl (g)	pH
Isotónica	0.900				6.9
Ringer	0.600		0.020	0.030	7.3
Hartmann	0.600	0.310	0.020	0.030	7.5

Las técnicas electroquímicas se realizaron a través de una celda de acrílico con un área expuesta de 0.785 cm² orientada hacia la pared frontal de la celda; la técnica electroquímica de alto campo empleada fue curvas de polarización para la extrapolación de Tafel con un sobrepotencial anódico de +800 mV y un sobrepotencial catódico de -500 mV, la técnica electroquímica de bajo campo utilizada fue resistencia a la polarización lineal con un intervalo de sobrepotencial de ±20 mV.

3.3.1 Preparación de las probetas

Se prepararon probetas de Mg con pureza nominal de 99.9% obtenido de un lingote producido por fundición.

Las probetas se maquinaron a las dimensiones mostradas en la figura No. 3.1, se desbastaron únicamente con lija 600.

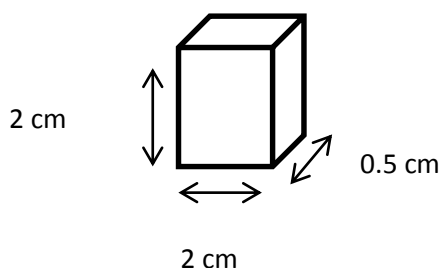


Figura No. 3.1 Dimensiones del electrodo de trabajo

3.3.2 Soluciones de trabajo

Para este trabajo todas las soluciones fueron adquiridas con un proveedor externo, laboratorio PISA.

Las composiciones de las soluciones de trabajo se enuncian en la tabla No. 9.

3.3.4 Acondicionamiento de las celdas para pruebas electroquímicas

3.3.4.1 Material

El material necesario para realizar las pruebas electroquímicas consistió en una celda de acrílico, electrodo de calomel saturado (ECS) utilizado como electrodo de referencia, placas de Mg utilizadas como electrodo de trabajo, barra de grafito utilizado como contraelectrodo y 100 ml de cada una de las soluciones fisiológicas mostradas en la tabla No. 9 (ver figura No. 3.2).

El área ensayada fue siempre de 0.785 cm²; se emplearon cables y caimanes para conectar el potencióstato Gill ACM Instruments a los

electrodos correspondientes de la celda electroquímica de igual manera para el potencióstato Vimar.

Fue necesario un adaptador USB para transferir datos del potencióstato Gill ACM Instruments a la PC y de esta manera recopilar información de cada una de las polarizaciones por medio de software Sequencer.



Figura No. 3.2 Montaje de la celda electroquímica.

3.3.4.2 Equipo potenciodinámico para polarizaciones Gill AC

Se corrieron pruebas electroquímicas de curvas de polarización (DC) cuyos procedimientos se describen a continuación.

3.4 PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR PRUEBAS DE E vs t

Las pruebas se realizaron en el equipo potenciodinámico Gill ACM Instruments y los resultados se manejaron a través del software Sequencer, las pruebas se aplicaron al magnesio desnudo por un lapso de tres horas.

Con esta información se obtuvo el E_{corr} del magnesio en cada medio fisiológico simulado.

Cabe mencionar que estos resultados no son mostrados debido a la extensión del trabajo.

3.5 PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE POLARIZACIÓN DE ALTO CAMPO

Para la realización de las curvas de polarización se dejó estabilizar el potencial de celda durante 15 minutos. Posteriormente se realizó un barrido potenciodinámico con el equipo Gill Ac para cada sistema por triplicado partiendo desde el potencial de corrosión hasta +800 mV en el caso de las curvas de polarización anódicas y de -500mv en el caso de las curvas de polarización catódicas a una velocidad de barrido de 10 mV/min.

3.5.1 Extracción y manejo de los datos Gill ACM Instruments

Con ayuda del software Parallel 4. Sequencer, se extrajeron los datos del equipo Gill AC a formato .txt y finalmente a .xls de Microsoft Excel. En Excel se trabajó tablas y gráficos.

3.6 PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (R_p)

Estas pruebas se corrieron por triplicado para los sistemas se solución isotónica y solución de Ringer, en el caso de solución de Hartmann se corrieron las pruebas por cuatro ocasiones ya que los resultados mostrados no dejaban ver una tendencia clara.

Se realizó un barrido de ± 20 mV de sobrepotencial a los tiempos 0, 15, 30, 45 y 60 minutos respectivamente.

Con los datos obtenidos se realizó un gráfico de E **vs** I para obtener las pendientes que corresponden a los valores de R_p a cada tiempo dado, dicho gráfico no se incluye en los resultados dado la extensión del trabajo.

Con los resultados de R_p obtenidos se realizó otro gráfico de R_p **vs** tiempo. Así como el gráfico de E **vs** tiempo.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS

4.1 SOLUCIÓN ISOTÓNICA

4.1.1 E REPOSO vs tiempo

Como se puede observar en la Figura No. 4.1 se presenta un efecto tendiente al aumento del potencial de reposo respecto al tiempo. Se sabe que el potencial de corrosión está representado, gráficamente, por la intersección de la rama anódica y la rama catódica en un diagrama de Evans-Tafel (ver figura No. 4.2), de tal modo que es útil para explicar el aumento del mismo.

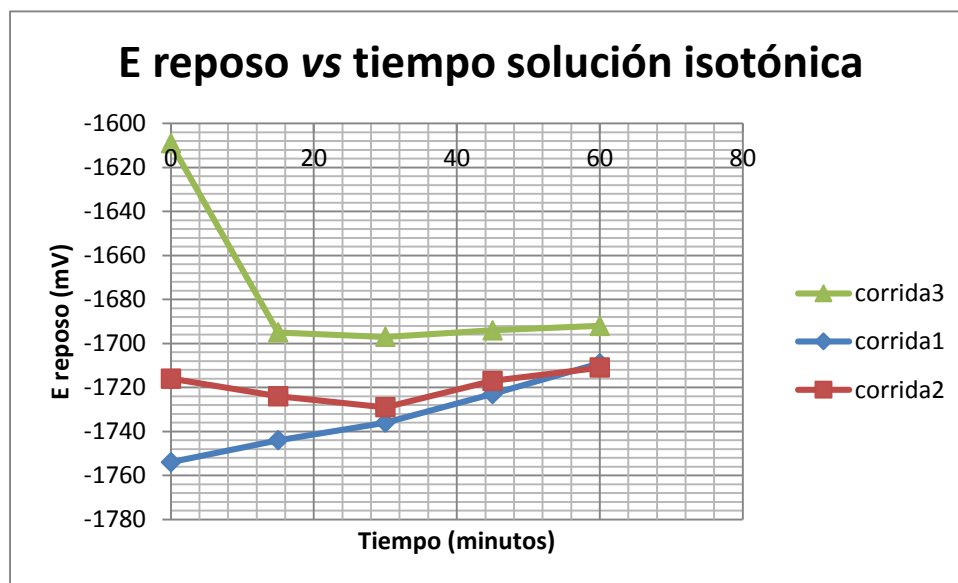
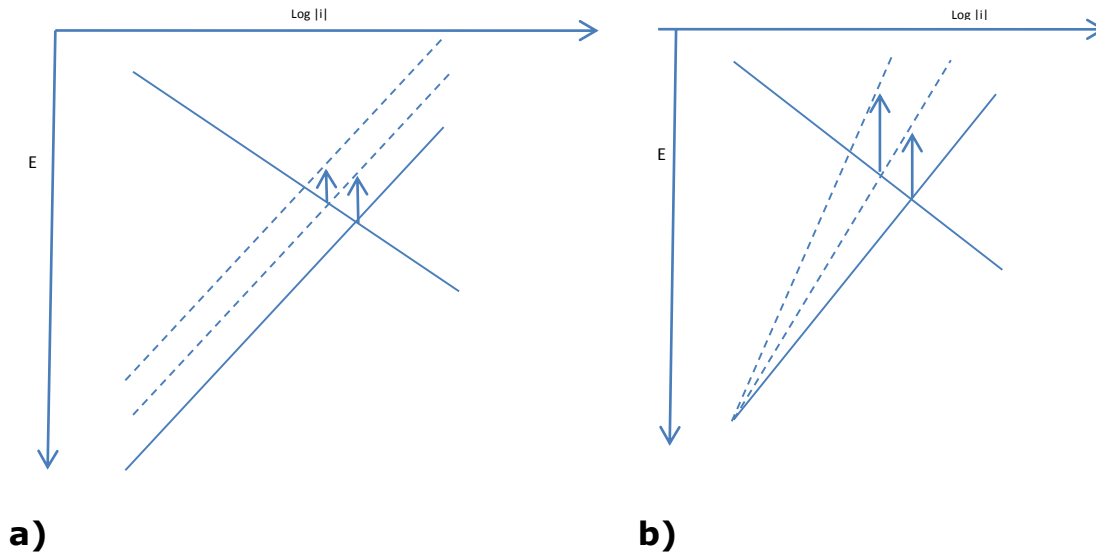


Figura No. 4.1 E vs tiempo para un sistema Mg-Solución Isotónica.



- a) Disminución en $\log|i_{corr}|$ por aumento local en la concentración de Mg^{2+}
 b) Disminución en $\log|i_{corr}|$ por formación de capas pasivas estables

Figura No. 4.2 Diagrama de Evans Tafel para un sistema gobernado por la reacción anódica.

Se han planteado dos hipótesis plausibles para explicar las observaciones experimentales; un aumento en el potencial de corrosión concomitante con una disminución en la velocidad de la misma (Figura No. 4.2), luego entonces, esto puede ser ocasionado por:

1. aumento en la concentración local de iones Mg^{2+} debido a la corrosión del biomaterial, puesto que la disolución del mismo se verá favorecida.
2. formación de capas pasivas insolubles, resultado de la modificación de la superficie, lo que ocasionara un cambio en la pendiente de Tafel.

Ahora bien, la evidencia experimental sugiere que el mecanismo de control implicado en el proceso es influenciado por un aumento en la concentración de iones Mg^{2+} (mecanismo 1), puesto que no se observó

evidencia de formación de productos indicativos de corrosión de tipo pasivante. La solución isotónica sólo contiene aniones Cl^- los cuales producirán sustancias que tienen una buena solubilidad en agua, por lo que no cabe esperar presencia de películas pasivantes.

4.1.2 R_p vs tiempo

Esta prueba electroquímica de bajo campo se aplicó por triplicado para observar la reproducibilidad de la misma en el sistema de estudio.

Por otro lado, paralelamente a lo anterior, se llevó a cabo el ensayo correspondiente de resistencia a la polarización lineal. Los resultados de esta prueba (Figura No. 4.3), muestran una tendencia al incremento en la resistencia a la polarización lineal, lo cual consecuentemente implica una disminución en la velocidad de corrosión.

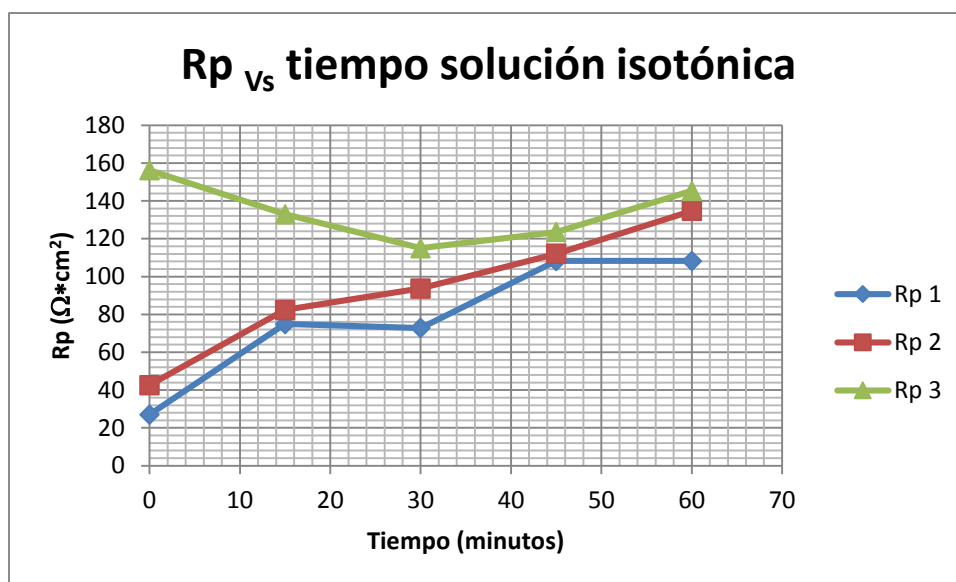


Figura No. 4.3 Resistencia a la polarización vs tiempo para un sistema Mg-Solución Isotónica.

Se considera que los resultados presentaron buena reproducibilidad, ya que las variaciones observadas de R_p entre una corrida y otra oscilan alrededor de $\pm 50 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Aunado a esto, en el punto anterior (4.1.1) se

observó que el E (potencial) tiende a aumentar con respecto al tiempo, lo que sustenta el mecanismo de corrosión propuesto.

Los resultados de velocidad de corrosión, se presentan en la Tabla No. 10, la cual se encuentra alrededor de los 7.0795 mm/año. Es importante considerar que la resistencia a la polarización solamente arroja resultados representativos cuando el sistema se encuentra gobernado por un control activacional y en este sistema Magnesio-solución Isotónica el control es difusional.

Tabla No. 10 Velocidad de corrosión calculado a partir de los valores de las pendientes de Tafel experimentalmente.

Pendiente anódica Promedio (mV/década)	Pendiente catódica Promedio (mV/década)	Rp promedio ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (mm/año)
66.3395	-856.1	93.096	7.0795

4.1.3 Curvas de polarización

Puesto que los resultados obtenidos de las curvas de polarización mostraron una buena reproducibilidad, solo fue necesario llevar a cabo tres corridas de la misma.

El proceso de corrosión en este caso está controlado catódicamente, como se mostrara cuando se analicen los resultados de las pendientes catódicas, por lo tanto se asume que este comportamiento es debido a un proceso difusivo.

En la Tabla No. 11 (Figura No. 4.4) se muestran los valores de pendientes obtenidos para cada una de las corridas realizadas. A partir de estas pendientes se calcula la i_{corr} , que presenta los valores más altos y que permitirán hacer el cálculo más conservador.

Tabla No. 11 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-Solución Isotónica.

No. Corrida	ba (pendiente anódica mV/década)	bc (pendiente catódica mV/década)
1	-----	-856.1
2	53.234	-----
3	-----	-538.57
4	65.064	-----
5	-----	-307.84
6	67.615	-----

Al presentarse valores de pendientes tan elevados se puede dilucidar que se está presentando un mecanismo de corrosión controlado por difusión.

Se sabe que los sistemas electroquímicos controlados por difusión, presentan un fenómeno especial en el cual la corriente catódica se ve limitada (corriente límite) por la concentración de reactivos catódicos, es decir, por transporte de masa a través del electrolito. Por lo tanto la ecuación de Stern-Geary se ve reducida (ver ecuación No. 17).

$$i_{corr} = \frac{b_a}{2.3R_p} \text{ (Ecuación No. 17)}$$

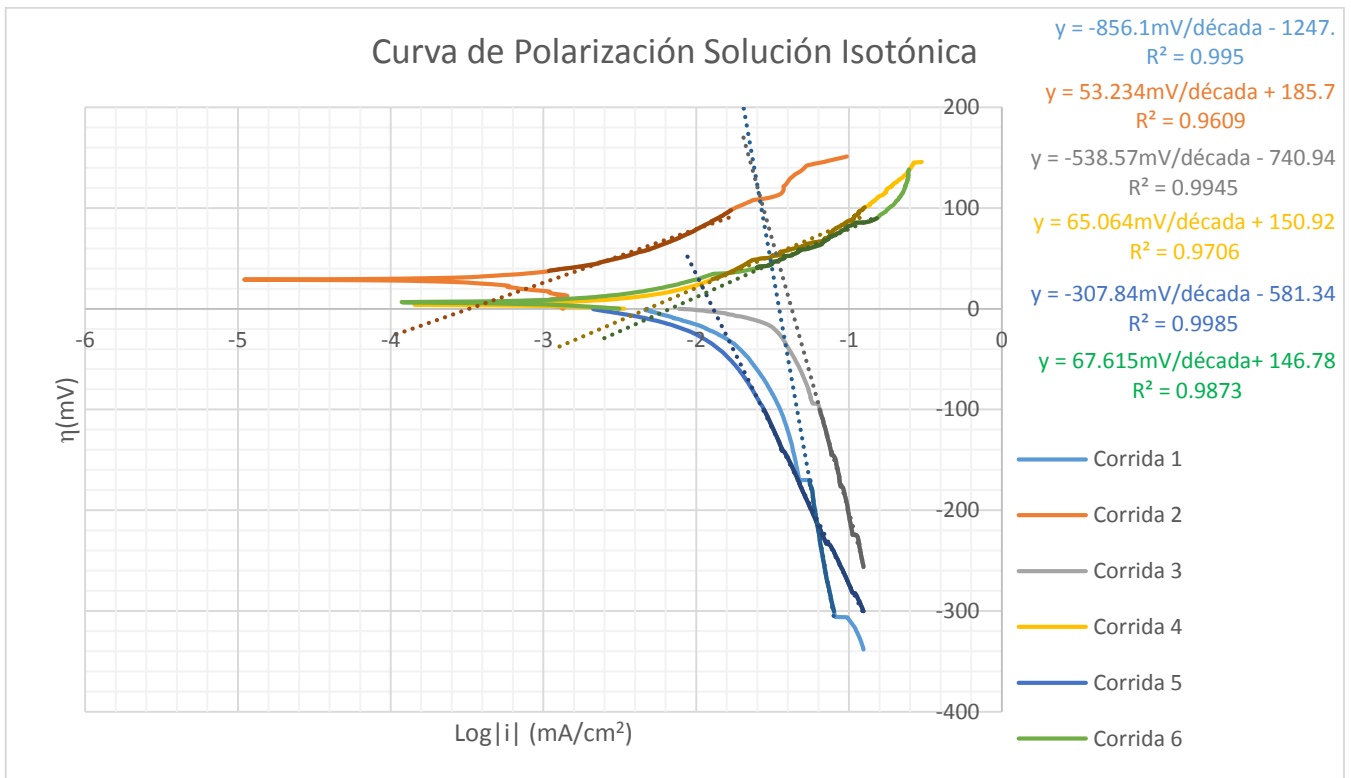


Figura No. 4.4 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para un sistema Mg-Solución Isotónica.

La tabla No. 12 muestra las velocidades de corrosión extrapolando la rama catódica hasta el potencial de corrosión. Las densidades de corriente de corrosión que se tomaron en cuenta para el cálculo de las velocidades de corrosión son las del ramal catódico que como ya se mencionó son las más conservadoras por ser los valores más altos de densidades de corriente.

Tabla No. 12 Velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg- Solución Isotónica.

Velocidad de Corrosión (mm/año)			
	Corrida 1	Corrida 3	Corrida 5
Catódica	0.7566	0.9096	0.28876

Por otra parte se observa que el proceso que es responsable del control del ramal anódico es activacional, ya que los valores observados para

las pendientes asociadas a dicho proceso (ver tabla No. 11), oscilan alrededor de 66.33 mV/década, sin embargo al ser el proceso difusivo el más lento, este resulta ser el mecanismo controlante.

4.1.4 Comparación de velocidades de corrosión por ambos métodos (Resistencia a la polarización lineal y Curvas de polarización).

Cuando se comparan las velocidades de corrosión obtenidas por las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización mediante a la extrapolación de Tafel (ver Tabla No. 13), es posible observar que estas no son similares, si bien la diferencia encontrada representa cerca de un orden de magnitud (0.6516 mm/año), es importante mencionar que para los fines de este estudio, dicha diferencia en efecto resulta ser considerable tomando en cuenta que se prueba al magnesio para ser sometido como un potencial biomaterial.

Tabla No. 13 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-Solución Isotónica por dos técnicas electroquímicas diferentes.

Velocidad promedio en mm/año por Rp	Velocidad promedio en mm/año por extrapolación de Tafel
7.0795	0.6516

Resulta por demás esencial reiterar que la velocidad reportada por el método de resistencia a la polarización lineal solo es válido al ser utilizado cuando se trata de un mecanismo controlado por activación, así como procesos en los cuales la corrosión resulta ser uniforme. En el sistema de particular importancia en este estudio (Magnesio-Solución Isotónica), las observaciones experimentales permiten proponer que el mecanismo controlante, es el difusivo.

4.2 SOLUCIÓN DE RINGER

4.2.1 E REPOSO VS tiempo.

Como se puede ver en el Figura No. 4.5, en la corrida No. 2 el potencial disminuye con el transcurso del tiempo (-35 mV), al analizar las siguientes corridas (No. 1 y No. 3), se observó que el potencial permanece prácticamente constante. En términos generales podemos decir que el potencial muestra una tendencia a permanecer constante alrededor de -1600 mV, esto hace suponer que se trata de un mecanismo controlado por ambos ramales, es decir se presenta un control mixto en este sistema. Tratando de encontrar una mejor explicación para el fenómeno encontrado en el tratamiento de este sistema, se muestra a continuación (ver Figura No. 4.6) un diagrama de Evans Tafel con este mecanismo.

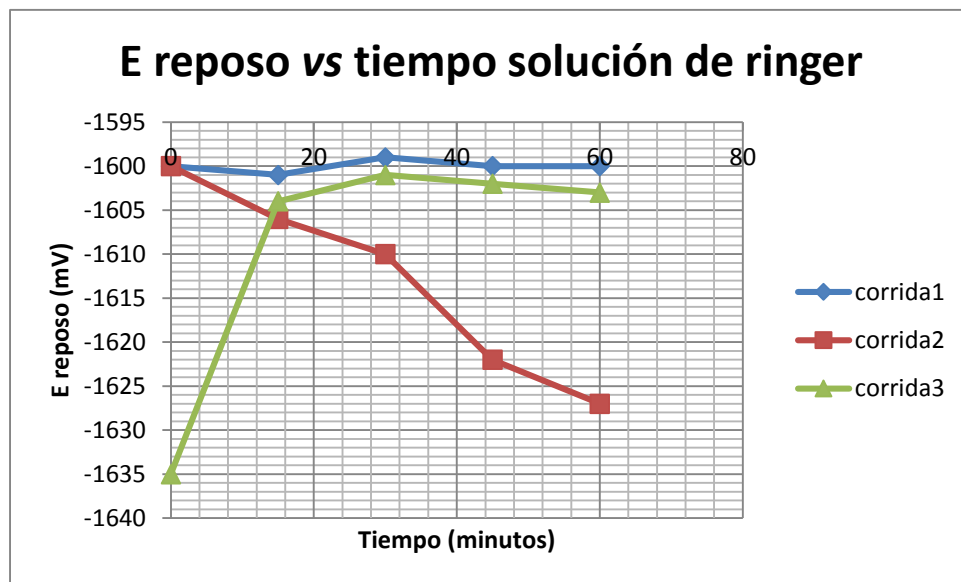


Figura No. 4.5 E vs tiempo para un sistema Mg-Solución Ringer.

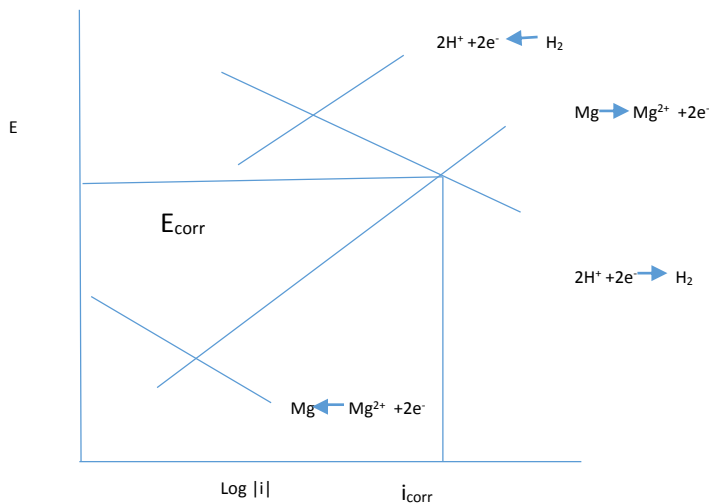


Figura No. 4.6 Diagrama de Evans Tafel para un sistema gobernado por control mixto.

Suponiendo un proceso de corrosión del magnesio donde se llevan a cabo reacciones catódicas y anódicas sobre la superficie del mismo, con dos sistemas electroquímicos, uno basado en el equilibrio Mg/Mg^{2+} y el otro equilibrio H^+/H_2 , que suceden en la misma solución acuosa lo que da lugar a la corrosión del Mg , inicialmente los dos sistemas buscan mantener un equilibrio sobre la misma superficie del metal, sin embargo la corrosión que ocurre lo impide. Por un lado el magnesio se disuelve y por otro lado hidrógeno gaseoso se desprende de las zonas metálicas que funcionan como cátodos. Al existir corrosión, se presenta un flujo neto de corriente que polariza al sistema hasta alcanzar un potencial de corrosión (E_{corr}), en donde sucede que la corriente anódica de disolución (la velocidad con la que se corroe el magnesio) es igual a la corriente catódica (la velocidad con la que se desprende el hidrógeno).

4.2.2 Rp vs tiempo

En la Figura No. 4.7 se presenta una clara tendencia de la disminución de la resistencia a la polarización lineal, lo cual puede asociarse con una ligera disminución del potencial de reposo. Entonces, se tiene una disminución del E_{corr} en función del tiempo con un aumento mínimo de la velocidad de corrosión. Empleando los diagramas de Evans-Tafel (ver Figura No. 4.8) que a continuación se presentan, es posible explicar este proceso. Para que el potencial de corrosión se vuelva más negativo a partir de un estado inicial, podría pensarse en que la concentración de los iones involucrados en la rama anódica esté cambiando (disminuyendo) o bien, que la pendiente anódica esté aumentando, lo que implicaría una modificación de la superficie, efecto que podría ser resultado de la formación de capas pasivas. Cabe mencionar que este efecto es apenas incipiente y pudiera no ser importante a largo plazo.

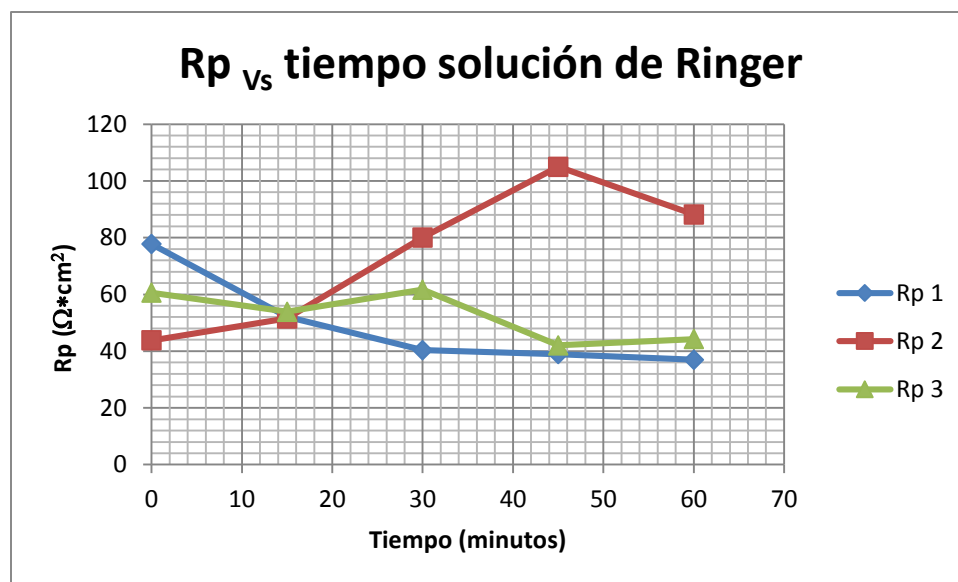
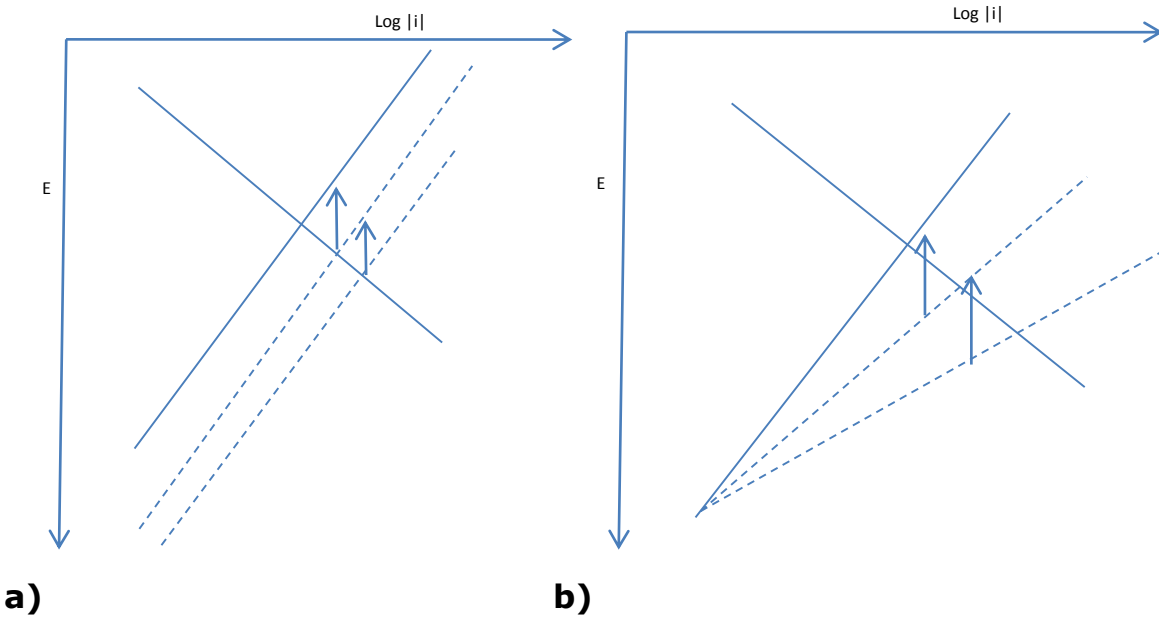


Figura No. 4.7 Resistencia a la polarización vs tiempo para un sistema Mg-Solución de Ringer.



- a) *Disminución en $\log|i_{corr}|$ por aumento local en la concentración de Mg^{2+} .*
 b) *Disminución en $\log|i_{corr}|$ por formación de capas pasivas estables.*

Figura No. 4.8 Diagrama de Evans-Tafel para un sistema gobernado por control mixto.

En la Figura No. 4.8 se observan dos posibles mecanismos de corrosión presentes en el sistema magnesio-solución de Ringer, si bien los cambios mostrados en el potencial de reposo son mínimos, los cambios en la resistencia son proporcionales, es importante contemplar que también se pueden estar presentando algunas otras reacciones, ya que las sales presentes en la solución de Ringer pueden no resultar protectoras del magnesio frente a fenómenos de corrosión.

En la Tabla No. 14 se presenta la velocidad de corrosión (mm/año) obtenida por esta técnica electroquímica (19.1683 mm/año) para este sistema, el valor de velocidad de corrosión es mayor en comparación con el obtenido para el sistema Magnesio-Solución isotónica, lo cual hasta cierto grado es de esperarse ya que los resultados analizados

hasta este momento hacen suponer que para este sistema el mecanismo controlante es de tipo anódico (oxidación).

Tabla No.14 Velocidad de corrosión calculado a partir de los valores de las pendientes de Tafel experimentalmente.

Pendiente anódica Promedio (mV/década)	Pendiente catódica Promedio (mV/década)	Rp promedio ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (mm/año)
221.1	-176.36	50.84	19.1683

4.2.3 Curvas de polarización

Los resultados son resumidos en la Tabla No. 15. Al realizar un análisis exhaustivo de estos datos es posible notar que las pendientes anódicas y catódicas de Tafel resultan ser muy similares, lo cual está en concordancia con la propuesta de que el sistema magnesio-solución de Ringer presenta un control mixto.

Tabla No. 15 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-Solución de Ringer

No. Corrida	Ba (pendiente anódica mV/década)	Bc (pendiente catódica mV/década)
1	446.9	-----
2	221.1	-----
3	181.1	-----
4	-----	-163.3
5	-----	-156
6	-----	-209.8

El efecto anteriormente descrito, podría deberse al hecho de que el magnesio simultáneamente está presentando dos procesos, podría suponerse que alguna o algunas de las sales presentes en la solución de Ringer promueven mínimamente la velocidad de corrosión y otra u otras sales promueven mínimamente un efecto pasivante, este es un tema que vale la pena dilucidar en estudios posteriores.

Únicamente fue necesario realizar tres corridas de esta prueba puesto que en los resultados obtenidos se observó buena reproducibilidad de los mismos, los cambios mostrados en cada probeta oscilan entre \pm 80mV.

La Tabla No. 16 compila las velocidades de corrosión obtenidas por medio de la extrapolación de la rama anódica y la catódica hasta el potencial de corrosión correspondiente. Para realizar el cálculo de las velocidades de corrosión se tomaron en cuenta las densidades de corriente de corrosión de ambos ramales, ya que las pendientes son muy similares entre sí, lo cual podría ser un indicativo más de que el sistema magnesio-solución de Ringer está regido por un mecanismo controlado por ambos ramales (ver Figura No. 4.9).

Tabla No. 16 Velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-Solución de Ringer.

Velocidad de corrosión (mm/año)			
Anódica	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
	0.9747	0.3621	0.1441
Catódica	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
	0.2684	0.3458	0.4559

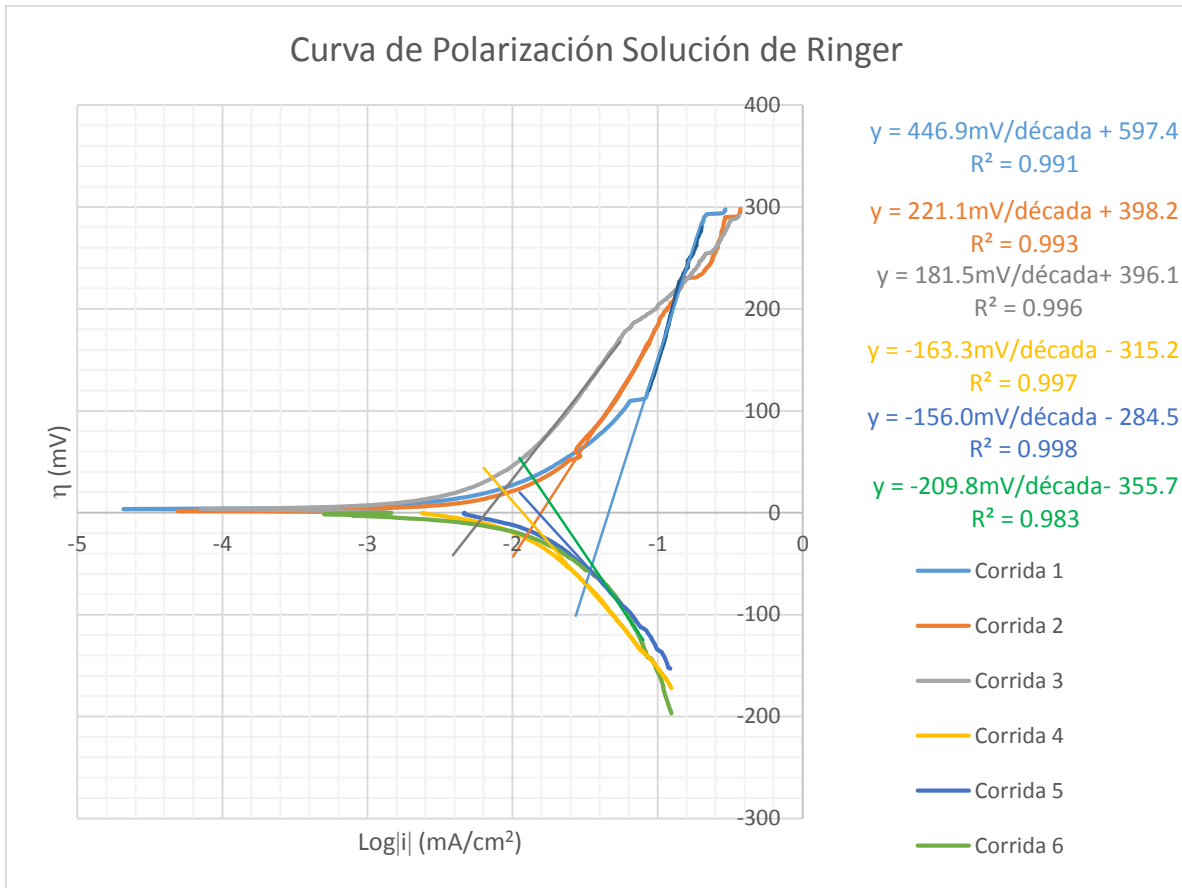


Figura No. 4.9 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para un sistema Mg-Solución de Ringer.

Al realizar un análisis comparativo de las velocidades de corrosión para los sistemas Magnesio-Solución isotónica y Magnesio-Solución de Ringer, resulta que para este último las velocidades de corrosión obtenidas son ligeramente menores, si bien esta diferencia no alcanza un orden de magnitud si es importante resaltarlo. Podría suponerse que las sales presentes en la solución de Ringer no proporcionan un cambio sustancial en la velocidad de corrosión, es decir, no presentan un efecto protector.

Aunado a lo anteriormente expuesto, resulta de suma importancia que las velocidades de corrosión para este sistema se realizaron

contemplando un control mixto, sin embargo las velocidades de corrosión más conservadoras fueron las del ramal anódico.

4.2.4 Comparación de velocidades de corrosión por ambos métodos (Resistencia a la polarización lineal y Curvas de polarización).

Al llevar a cabo una comparación de los valores de velocidad de corrosión obtenidos por las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización con extrapolación de Tafel (ver Tabla No. 17) se observa que no son similares, la diferencia es mayor en comparación a la reportada en el sistema Magnesio-Solución isotónica lo cual es un indicativo de que el resto de las sales presentes en la solución de Ringer si ejercen un efecto notable sobre la velocidad de corrosión.

Tabla No. 17 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-Solución de Ringer por dos técnicas electroquímicas diferentes.

Velocidad promedio en mm/año por Rp	Velocidad promedio en mm/año por extrapolación de Tafel
19.1683	0.3580

4.3 SOLUCIÓN DE HARTMANN

4.3.1 E REPOSO vs tiempo

Al llevar a cabo un análisis de la información resumida en el Figura No. 9 es posible observar que el E (potencial) muestra una clara tendencia a aumentar con respecto al tiempo. Es posible explicar lo anterior de manera similar al fenómeno presentado en el sistema Magnesio-Solución isotónica (ver Figura No. 4.10).

En este punto, no fue apreciable la formación de capas pasivas, efecto que apoya la idea de que se está presentando un aumento en la concentración iones Mg^{2+} favorecido por la disolución del magnesio.

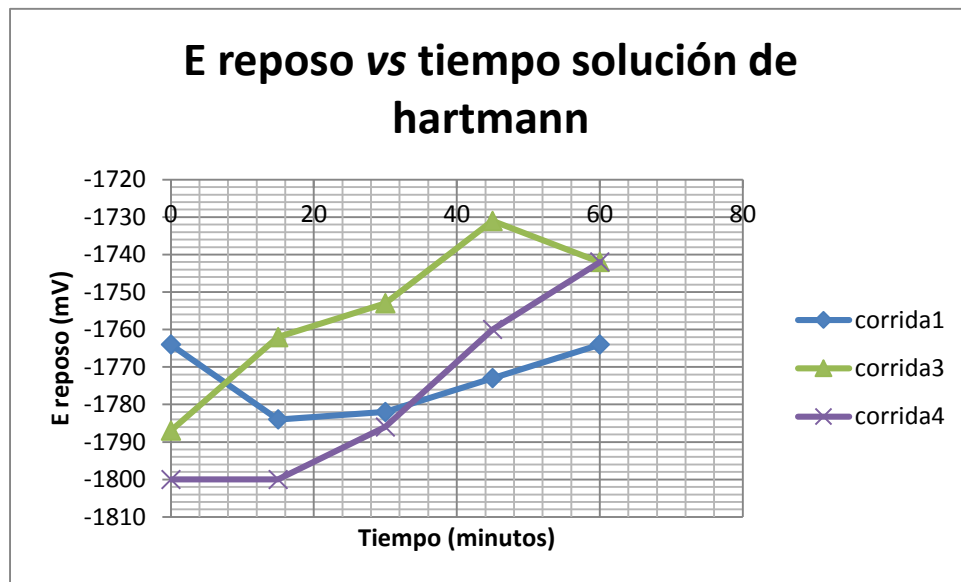


Figura No. 4.10 E vs tiempo para un sistema Mg-Solución de Hartmann

Esta prueba se realizó por triplicado ya que los resultados mostraron buena reproducibilidad por lo que no fue necesaria mayor repetición. Los cambios que se presentaron son mínimos oscilando entre ± 70 mV.

4.3.2 Rp vs tiempo

Al observar el Figura No. 4.11 puede verse claramente que se presenta una tendencia al aumento de la resistencia a la polarización con

respecto al tiempo, esto significa que la velocidad de corrosión disminuye. Aunado a esto se tiene que el potencial aumenta respecto al tiempo, es posible asumir que el control que se está presentando es del tipo anódico (ver Figura No. 4.10).

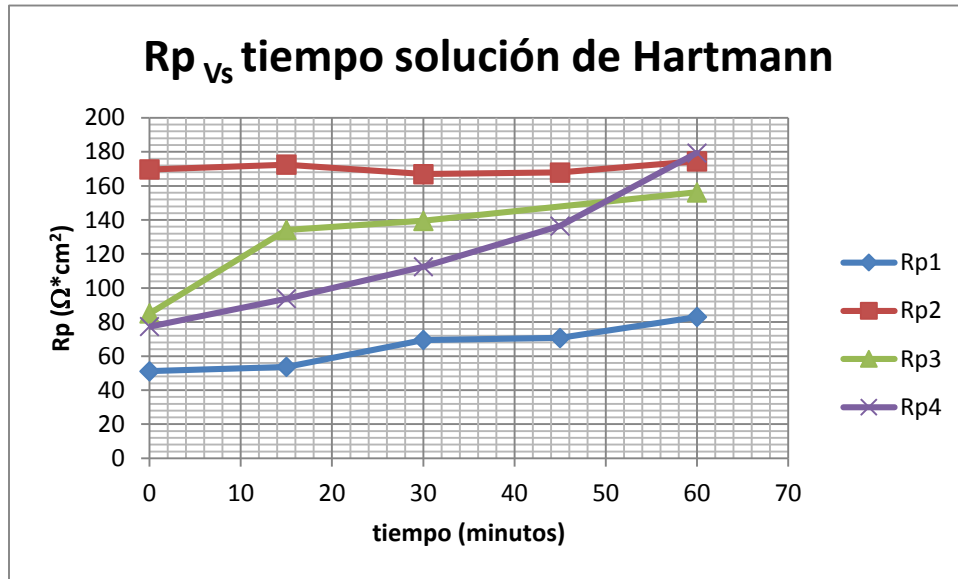


Figura No. 4.11 Rp vs tiempo para un sistema Mg-Solución de Hartmann

La Tabla No. 18 plasma los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión en mm/año para el sistema presentando un valor de 9.504. Dicho valor resulta ser intermedio cuando es comparado con los sistemas Magnesio-Solución Isotónica y Magnesio-Solución de Ringer lo cual pone de manifiesto que el lactato de sodio presente en la solución de Hartmann ejerce un efecto positivo en la disminución de la velocidad de corrosión, dicho efecto se retomara en un análisis posterior.

Tabla No.18 Velocidad de corrosión calculado a partir de los valores de las pendientes de Tafel experimentalmente.

Pendiente anódica Promedio (mV/década)	Pendiente catódica Promedio (mV/década)	Rp promedio ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (mm/año)
173.81	-376.79	124.314	9.504

4.3.3 Curvas de polarización

Los resultados experimentales de curvas de polarización se pueden observar en la Figura No. 4.12 Fueron obtenidos valores de pendientes de Tafel (ver Tabla No. 19) que corresponden a valores elevados para el ramal catódico, por ello cabe la posibilidad de suponer que este proceso está controlado catódicamente.

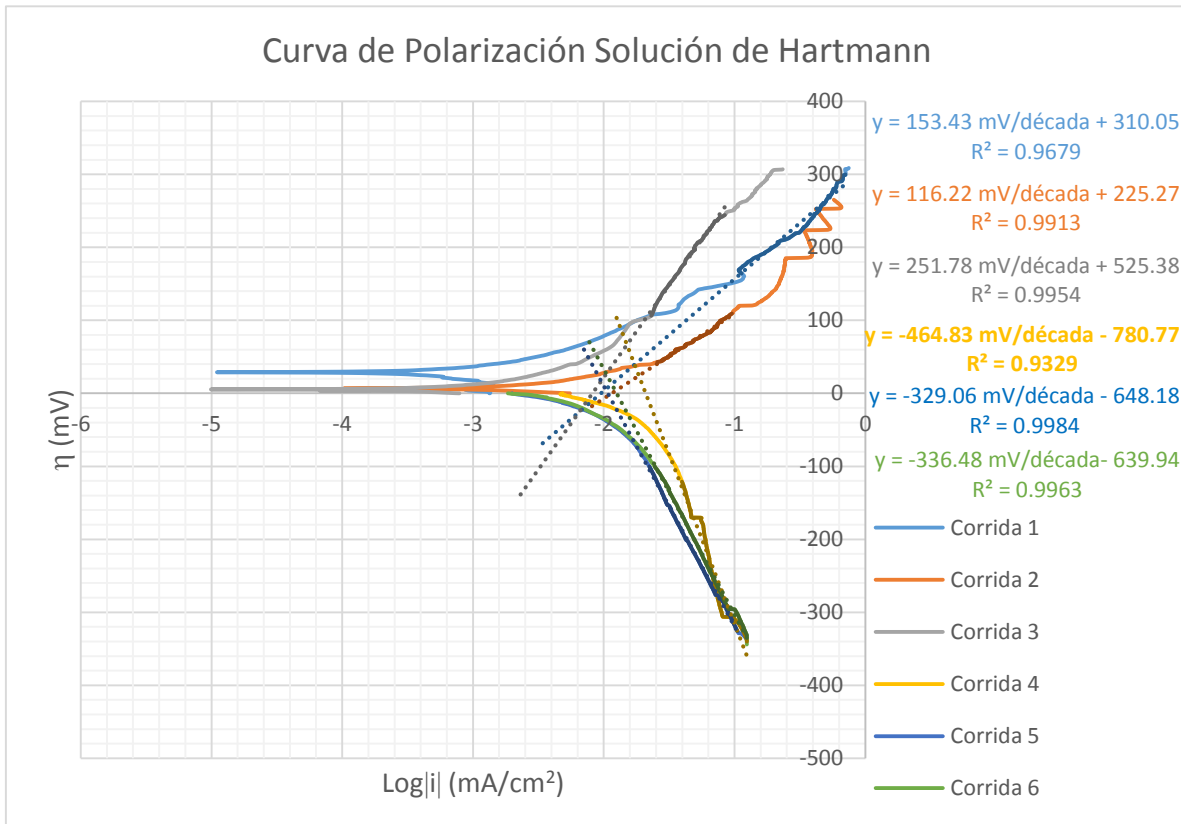


Figura No. 4.12 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para un sistema Mg-Solución de Hartmann.

Tabla No. 19 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-Solución de Hartmann

No. Corrida	ba (pendiente anódica mV/década)	bc (pendiente catódica mV/década)
1	153.43	-----
2	116.22	-----
3	251.78	-----
4	-----	-464.83
5	-----	-329.06
6	-----	-336.48

Al realizar el cálculo para obtener los valores de velocidad de corrosión, se observa que esta se presenta alrededor de 0.3275 mm/año promedio en comparación con los valores obtenidos de velocidad de corrosión arrojados por el ramal anódico, los cuales oscilan en promedio de 0.2221 mm/año (Tabla No. 20). Puesto que los valores son tan cercanos, entonces es plausible pensar que resulta correcto realizar la extrapolación a cualquiera de los dos ramales.

Tabla No. 20 Velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-Solución de Hartmann.

Velocidad de corrosión (mm/año)			
Anódica	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3
		0.2285	0.2563
Catódica	Corrida 4	Corrida 5	Corrida 6
	0.4559	0.2392	0.2876

4.3.4 Comparación de velocidades de corrosión por ambos métodos (Resistencia a la polarización lineal y Curvas de polarización).

Los valores comparativos de velocidad de corrosión obtenidos por dos técnicas electroquímicas diferentes (resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización con extrapolación de Tafel) son resumidos en la tabla No. 21. Analizando dichos valores, resulta claro que son diferentes sin embargo esta diferencia no representa más de un orden de magnitud, sin embargo contemplado que se está probando magnesio para una potencial aplicación como biomaterial, esta velocidad de corrosión encontrada mediante la resistencia a la polarización lineal si resulta ser significativa.

Tabla No. 21 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg-Solución de Hartmann por dos técnicas electroquímicas diferentes.

Velocidad promedio en mm/año por Rp	Velocidad promedio en mm/año por extrapolación de Tafel
9.504	0.2748

4.4 EFECTO DEL LACTATO DE SODIO

4.4.1 Resistencia a la polarización lineal

Realizando un análisis comparativo de los resultados obtenidos de resistencia a la polarización lineal, se observa que el sistema Mg-Solución de Hartmann, la cual contiene a la especie Lactato de Sodio, presenta una velocidad de corrosión menor que el sistema Mg-solución de Ringer en la cual la especie lactato de sodio está ausente (ver tabla No. 22). Esto puede explicarse porque el lactato de sodio posiblemente actúe como promotor de la estabilidad de la capa pasivante; sin embargo la experimentación realizada en este trabajo no arroja evidencia contundente que soporte la existencia de este fenómeno.

Tabla No. 22 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg- Solución de Hartmann y un sistema formado por Mg-Solución de Ringer.

Velocidad de corrosión promedio en mm/año Solución de Ringer (sin Lactato de Sodio)	Velocidad de corrosión promedio en mm/año Solución de Hartmann (con Lactato de Sodio)
19.1683	9.504

4.4.2 Curvas de polarización

En el Figura No. 4.13 se presentan cuatro curvas de polarización, la curva de color azul y naranja corresponden al estudio realizado con la solución de Hartmann, es decir a la presencia de la especie lactato de sodio, la curva de color gris y amarillo corresponden a la polarización obtenido en el estudio con el sistema con una solución de Ringer, es decir la ausencia de la especie lactato de sodio.

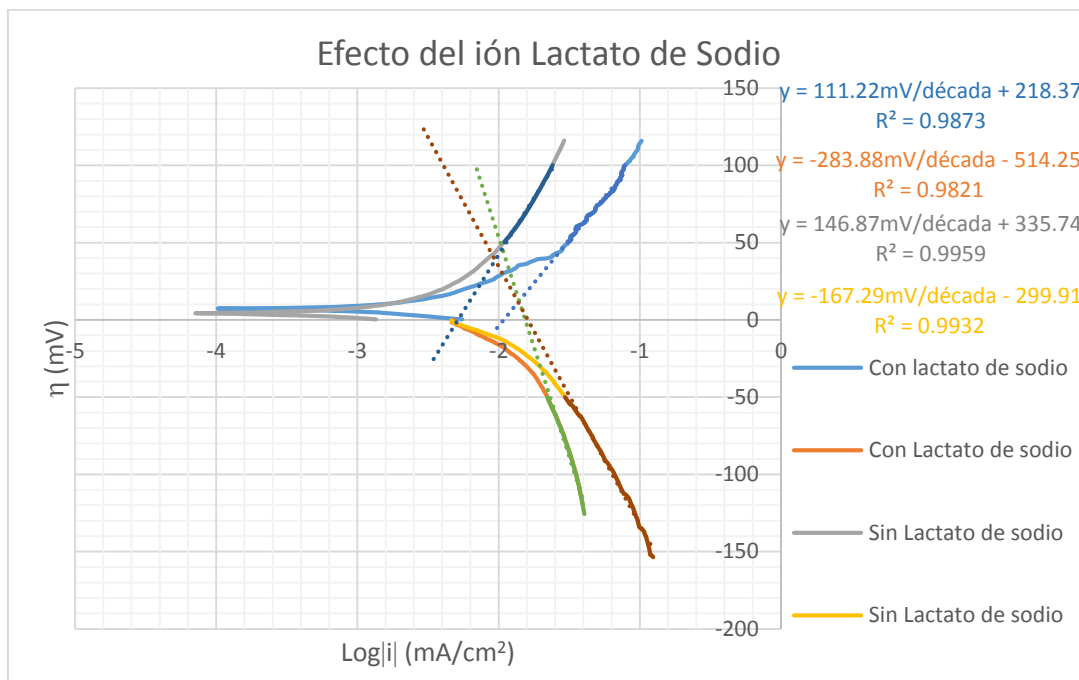


Figura No. 4.13 Curvas de polarización con extrapolación de Tafel para el efecto de la especie lactato de sodio.

Analizando la información contenida en la Figura No. 4.13, resulta claro que solo la pendiente catódica de la solución de Hartmann resulta ser más elevada (ver Tabla No. 23), el resto de los valores de las pendientes no muestran una diferencia significativa, es decir, no se observa un efecto atribuible a la especie lactato de sodio. Se encuentra un cambio en la pendiente catódica, sin embargo no se cuenta con información suficiente para justificar o dilucidar el porqué de este cambio.

Tabla No. 23 Valores experimentales de las pendientes de Tafel para un sistema Mg-Solución de Hartmann y para un sistema Mg-Solución de Ringer.

Concepto	Solución de Ringer (sin Lactato de Sodio)	Solución de Hartmann (con Lactato de Sodio)
ba (pendiente anódica mV/década)	146.87	111.22
bc (pendiente catódica mV/década)	-167.29	-283.88

Por otro lado para el cálculo de las velocidades de corrosión mediante la extrapolación de Tafel se tomó en cuenta el punto donde se intersectan las rectas del ramal anódico y del ramal catódico. En la Tabla No. 24 se presentan las velocidades de corrosión obtenidas para ambos sistemas, arrojando como resultado que la velocidad de corrosión más elevada registrada es para un sistema en presencia de la especie lactato de sodio.

Tabla No. 24 Comparación de velocidades de corrosión para un sistema electroquímico formado por Mg- Solución de Hartmann y para un sistema Mg- Solución de Ringer.

Velocidad de corrosión (mm/año)	
Con Lactato de Sodio 0.4559	Sin Lactato de Sodio 0.1815

Si bien este cambio no representa ni el de un orden de magnitud, nos deja abierta la posibilidad de especular que la especie lactato de sodio es un promotor de la corrosión del magnesio.

Las diferencias mostradas en ambos sistemas pueden deberse a la presencia de otras sales, incrementando así la conductividad y bajando la resistividad de la solución. El efecto de la presencia de las otras sales podría observarse en forma de ruido electroquímico, un análisis de este tipo podría auxiliarnos a establecer de manera precisa y clara el efecto de la especie lactato de sodio, sin embargo no es el propósito particular de este trabajo.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

5.1 SOLUCIÓN ISOTÓNICA

- El mecanismo de corrosión del Mg controlante en un sistema Magnesio-Solución Isotónica es catódico, particularmente difusional.
- Las curvas de polarización por extrapolación de Tafel, resultaron ser la técnica electroquímica de elección, encontrada en este estudio, para establecer el mecanismo de corrosión para este sistema.

5.2 SOLUCIÓN DE RINGER

- El mecanismo controlante de corrosión del Mg dentro del sistema electroquímico Magnesio-Solución de Ringer encontrado por la técnica de extrapolación de Tafel, resulta ser un control mixto, es decir ambos ramales contribuyen al proceso de corrosión.
- La técnica electroquímica más adecuada para esta parte del estudio, en este sistema en particular, fue la de curvas de polarización por extrapolación de Tafel.

5.3 SOLUCIÓN DE HARTMANN

- El mecanismo controlante del sistema electroquímico Magnesio-Solución de Hartmann es catódico.

- Las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal y curvas de polarización en este sistema arrojaron resultados concordantes.

5.4 EFECTO DEL LACTATO DE SODIO

- Por la técnica de resistencia a la polarización lineal se tiene que la especie lactato de sodio es un promotor de la formación y mantenimiento de la capa pasiva.
- Por la técnica de curvas de polarización de Tafel es posible apreciarse que la especie lactato de sodio resulta ser un promotor de la corrosión del Magnesio.

CAPÍTULO 6 RECOMENDACIONES

Después de la experimentación realizada en este trabajo se observó la importancia que tiene el controlar algunos parámetros que no fueron contemplados en el método científico presentado, tales como:

Efecto de la temperatura corporal sobre los mecanismos controlantes de corrosión del magnesio.

Algunos de los resultados obtenidos en este trabajo reflejaron que el mecanismo controlante del sistema Mg-Solución Isotónica está gobernado por difusión, es importante considerar que para validar esta información se recomienda realizar pruebas agitando el sistema electroquímico.

Por otro lado, para obtener información contundente del efecto del lactato de sodio sobre los mecanismos de corrosión del magnesio se sugiere realizar pruebas electroquímicas sobre los siguientes sistemas:

- Mg-Solución Isotónica
- Mg-Solución Isotónica+Lactato de sodio

Debido a que los resultados obtenidos sobre los sistemas Mg-Solución de Ringer y Mg-Solución de Hartmann, no arrojan información suficiente del efecto de dicha especie.

Es importante considerar que se debe realizar una caracterización de las muestras tratadas por microscopía electrónica de barrido, para identificar las especies formadas y de este modo proporcionar más información sobre los mecanismos controlantes de cada sistema electroquímico.

Dentro de este rubro también es importante realizar metalografías antes y después de las perturbaciones electroquímicas, para que de esta manera tratar de visualizar el tipo de corrosión de cada sistema.

REFERENCIAS

- [1]<http://www.inegi.org.mx/> (consultado 8 de Enero de 2013)
- [2] Implantología contemporánea Carl E. Mish, Elsevier Esaña 2009, 525p.
- [3]<http://www.cienciahoy.org.ar/hoy49/biomat01.html> (8 Enero 2013)
- [4]<http://www.conacyt.gob.mx/comunicacion/Revista/ArticulosCompleto/s/pdf/Biomateriales.pdf> (8 Enero 2013)
- [5] Revista Chilena de Cirugía Volumen 45, 1993. 99-106p.
- [6] Biomateriales una mejor calidad de vida, **Volumen 5 de Colección Ciencia Joven** Gustavo S. Duffó, 2006, 40 p.
- [7] Biomecánica clínica del aparato locomotor Iris Miralles Rull, Elsevier España, 2007, 372p.
- [8]<http://www.dentalqb.com/paginas/implantes19.html> (consultado 8 de Enero de 2013)
- [9]<http://www.metalprices.com> (consultado 8 de Enero de 2013)
- [10] Curso de análisis farmacéutico, Kenneth A Connors, 1981 Ed. Reverté, 86p.
- [11] G. Song, A. Atrens, **Advance Engineering Materials, Volumen 5** (2003) 837–858p.
- [12] J.M. Manero, D. Rodríguez, F.J. Gil, **Aleaciones Ligeras**, Primera Edición, **Ediciones UPC**, (2001).
- [13] J.I. Skar, **Materials and Corrosion**, 50 (1999) 2–6p.
- [14] Remington farmacia, Alfonso R. Gennaro, 2003, Ed. Médica Panamericana 286p.
- [15] Y. Mikhailovskii, A. Skurikhin, M. Czerny, R. Wellesz, M. Zaydel, **Protection of Metals** 15 (1979) 419–426p.
- [16] Corrosion and protection of magnesium and its alloys as a biomaterial. C. Alonso, L. Burgos-Asperilla, L.S. Hernández. Capítulo del

libro "Applied Electrochemistry" 403-415p, Vijay G. Singh (editor), Nova Science Publishers, Inc., New York, 2010

[17]G. Song, A. Atrens, *Advance Engineering Materials*, Volumen I (1999) 11–33, 177–183, 837–858p.

[18]G.L. Makar, J. Kruger, *International Materials Reviews*, Volumen 38 (1993) 138p.

[19]O. Lunder, J.E. Lein, S.M. Hesjevik, T.Kr. Aune y K. Nisancioglu, *Werkstoffe und Korrosion*, Volumen 45 (1994) 331–340p.

[20]S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, P. Steinmetz, *Corrosion Science*, Volumen 44 (2002) 2737–2756p.

[21]A. Froats, T. K. Aune, D. Hawke, W. Unsworth, J. Hillis, in *Metals Handbook*, 9th ed., ASM Int., Materials Park, Volumen 13 (1987) 740–754p.

[22]R. Zeng, J. Zhang, W. Huang, W. Dietzel, K. U. Kainer, C. Blawert, W. Ke, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volumen 16 (2006) 763–771p.

[23]K. Huber, *Journal of Electrochemical Society*, Volumen 100 (1953) 376p.

[24]O. Frühwirth, G. W. Herzog, I. Hollerer, A. Rachetti, *Surface Technology*, Volumen 24 (1985) 301p.

[25]M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. Song, *Corrosion Science*, Volumen 51 (2009) 602–619p.

[26]G.L. Makar, J. Kruger, *International Materials Reviews*, Volumen 38(3) (1993) 138p.

[27]G.L. Makar, K. Kruger, *Journal of Electrochemical Society*, Volumen 137(2) (1990) 414p.

[28]Y. Mikhailovskii, A. Skurikhin, M. Czerny, R. Wellesz, M. Zaydel, *Protection of Metals* Volumen 15 (1979) 419–426p.

[29]N. Le Bozec, M. Jönsson, D. Thierry, *Corrosion*, Volumen 60 (2004) 356–361p.

- [30]A. Atrens, R.Coade, J. Allison, H. Kohl, G. Hochoertler, G. Krist, *Materials Forum*, Volumen 17 (1997) 263p.
- [31]J. Chen, J. Wang, E. Han, W. Ke, *Corrosion Science*, Volumen 51 (2009) 477–484p.
- [32]Z. Szklarska–Smialowska, *Chemistry and Electrochemistry of Stress Corrosion Cracking: A symposium Honoring the Contributions of R.W. Staehle*, TMS, 2001.
- [33]A.M. Lafront, W. Zhang, S. Jin, R. Tremblay, D. Dubé, E. Ghali, *Electrochemical Acta*, 51 (3) (2005) 489–501p.
- [34]Z. Szklarska–Smialowska, *Corrosion Science, Volumen* 44 (2002) 1143–1149p.
- [35]Z. Rong–chang, Z. Jin, *Nonferrous Metal Society of China, Volumen* 16 (2006) 763–771p.
- [36]G.L. Maker, J. Kruger., *International Material Review*, Volumen 38 (1993) 138–153p.
- [37]E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer, *Journal of Materials Engineering and Performance* (JMEPEG), Volumen 13(1) (2004) 7–23p.
- [38]G. Song, C. Blawert, W. Dietzel, A. Atrens, *Materials Science and Engineering A*, Volumen 399 (2005) 308–317p.
- [39]N. Wmzer, A. Atrens, G. Song, E. Ghali, W. Dietzel, K.U. Kainer, N. Hort, C. Blawert, *Advanced Engineering Materials*, Volumen 78 (2005) 659–693p.
- [40]N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V.S. Raja, G. Song, K.U. Kainer, *Materials Science and Engineering A*, Volumen 472 (2008) 97–106p.
- [41]M. Bobby Kannan, W. Dietzel, C. Blawert, A. Atrens, P. Lyon, *Materials Science and Engineering A, Volumen* 480 (2008) 529–539p.
- [42]N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V.S. Raja, G. Song, K.U. Kainer, *Materials Science and Engineering A*, Volumen 488 (2008) 339–351p.
- [43]C. Potzies, U.K. Kalner, *Advanced Engineering Materials*, Volumen 6 (2004) 281–289p.

- [44] G.L. Makar, J. Kruger, *International Materials Reviews*, **Volumen 38** (1993) 138p.
- [45] Y. Chino, T. Hoshika, M. Mabuchi, *Materials Science and Engineering Volumen 8*, 435–436p (2006) 275–281p.
- [46] A. Froats, T. K. Aune, D. Hawke, W. Unsworth, J. Hillis, in *Metals Handbook*, 9th ed., ASM Int., Materials Park, **Volumen 13** (1987) 740–754p.
- [47] A.L. Olsen, *Corrosion Characteristics of New Magnesium Alloys*, **Volumen 162** (1991) 1–21p.
- [48] O. Lunder, J.E. Lein, T.K. Aune, K. Nisancioglu, *Corrosion*, **45(9)** (1989) 741p.
- [49] D.S. Tawil, Proc. Conf. Magnesium Technol., *Institute of Metals*, London (1997) 66–74p.