



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

**UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN**

**COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA**

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

CORROSIÓN DE COBRE Y MAGNESIO EN FLUÍDOS BIOLÓGICOS

María Dolores Pereda

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTIN
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

Corrosión de cobre y magnesio en fluidos biológicos ^(*)

por Ing. María Dolores Pereda

Directores

Dra. Silvia B. Farina
Dra. Mónica Fernández Lorenzo

^(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de
Materiales
República Argentina

2008

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA CENTRO DE INFORMACION CAC

Este trabajo fue realizado en el INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP y en la División Corrosión del Departamento de Materiales del Centro Atómico Constituyentes de la CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica), bajo la dirección de las Doctoras Mónica Fernández Lorenzo y Silvia B. Farina. Se desea agradecer especialmente al Ing. Carlos Llorente, al Dr. Pablo Bilmes, de la Facultad de Ingeniería de la UNLP y al Dr. Gustavo S. Duffó de la División Corrosión de la CNEA por su constante ayuda y supervisión, a Adriana Kang de la Facultad de Ingeniería de la UNLP por el trabajo metalográfico, a Alicia Ledesma y al personal del Taller Mecánico, Electrónica y Vitroplastía del INIFTA por estar siempre a disposición cuando lo necesité, al Dr. Jorge del Valle del Centro de Investigaciones Metalúrgicas, España, por la provisión de las aleaciones y al PROMEI por proveer de sustento económico a través de la beca de investigación otorgada.

La Plata, Julio de 2008

Resumen

En el presente trabajo se ha estudiado la corrosión de dos materiales metálicos potencialmente útiles como materiales implantables degradables: el cobre y la aleación de magnesio AZ31.

El cobre es el constituyente principal de uno de los tipos de dispositivos intrauterinos (DIU). Su efecto anticonceptivo se atribuye a los iones cobre liberados como resultado de la corrosión del alambre de cobre en el útero. La vida útil del DIU se calcula en base a la velocidad de disolución del cobre y da como resultado varios años de utilidad. Sin embargo, existen referencias de que la corrosión podría llevar a la ruptura o fragmentación del alambre luego de un corto período de uso. Por ese motivo en este trabajo se investigó la susceptibilidad del alambre de cobre a la corrosión bajo tensión (CBT) en medios que simulan fluidos uterinos y se analizó el efecto de los componentes de dichos medios sobre el proceso de corrosión del cobre.

Se concluyó que el cobre no es susceptible a la CBT en el fluido uterino simulado. La ruptura de los alambres *in utero* que conduciría a la falla prematura del dispositivo estaría relacionada con la reducción de la sección transversal provocada por la corrosión generalizada y no por la CBT.

En base a los resultados obtenidos se planteó un mecanismo de reacción que contempla la formación de compuestos adsorbidos como la urea y compuestos que contienen cloruros, así como la oxidación de los iones Cu (I) a Cu (II) en solución.

Las aleaciones de magnesio son potencialmente útiles como biomateriales para aplicaciones ortopédicas de osteosíntesis. Sin embargo, su velocidad de corrosión es demasiado alta. Por lo tanto, es necesario un estudio del comportamiento electroquímico de estas aleaciones *in vitro* como primer paso para mejorar su resistencia a la corrosión. A tal fin se realizaron ensayos de polarización potenciodinámicas en soluciones que simulan fluidos biológicos y se analizó el efecto de la composición de los mismos en el proceso de degradación de la aleación de magnesio monofásica AZ31 con dos tratamientos termomecánicos diferentes.

Los resultados mostraron que la aleación AZ31 sufre corrosión por picado en medios que contienen cloruros y que el mecanismo de disolución es afectado por la presencia de los distintos componentes de los fluidos biológicos tales como cloruros,

fosfatos y proteínas (albúmina). En presencia de ambos iones el efecto de la albúmina varía con la microestructura de la aleación y depende de la concentración de la misma en solución.

Se observó también que las partículas intermetálicas constituirían zonas catódicas sobre las cuales se llevaría a cabo la reacción de evolución de hidrógeno, impidiendo la precipitación de los fosfatos de magnesio alrededor de las mismas y generando sitios preferenciales para el comienzo de la corrosión localizada.

Los estudios realizados con ambos materiales pusieron en relieve la complejidad de los mecanismos de corrosión de metales implantables en fluidos biológicos que dependen tanto de la composición de estos últimos como de la microestructura de los metales y de los fenómenos de transporte de materia en la interfase.

Abstract

In the present work the corrosion of two metallic materials, copper and AZ31 magnesium alloy, potentially useful as degradable implant materials, was studied.

Copper is the main component of a type of intrauterine devices (IUD). Its contraceptive effect is attributed to the copper ions released as a result of the corrosion of the copper wire in the uterus. The service life of the IUD is calculated on the basis of the dissolution rate of copper and results in several years of utility. Nevertheless, it was reported that corrosion could lead to the breakdown or fragmentation of the wire after a short period of use. In the present work the susceptibility of the copper wire to stress corrosion cracking (SCC) in simulated uterine fluids was investigated and the effect of the components of these fluids on copper corrosion was analysed.

It was demonstrated that copper is not susceptible to SCC in the simulated uterine fluid. The breakdown of the wires in the uterus that would result in the premature failure of the device would be related to the reduction of the cross section induced by the general corrosion but should not be associated to SCC.

On the basis of the corrosion results a reaction mechanism that includes the formation of adsorbed species such urea and chlorides-containing products and the oxidation of Cu (I) to Cu (II) in the solution is presented.

Magnesium alloys are potentially useful as biomaterials for orthopaedic applications. However, its corrosion rate is too high. Consequently, the study of the electrochemical behavior of these alloys is necessary as a first step to improve their corrosion resistance. With this purpose, potentiodynamic polarization tests in solutions that simulate biological fluids were performed and the effect of the components of biological fluids on the degradation process of the single-phase magnesium alloy AZ31 with two different thermomechanical processing was analysed.

Results showed that AZ31 experienced pitting corrosion in chloride-containing media and that the dissolution mechanism is affected by some of the components of the biological fluids such as chlorides, phosphates and proteins (albumin). In the presence of both anions the effect of albumin depends on the microstructure of the alloy.

It was also shown that the precipitates would constitute cathode zones where hydrogen evolves, hindering the precipitation of magnesium phosphates and generating preferential sites for localized corrosion.

Present results reveal the complexity of the corrosion mechanisms of implantable materials in biological fluids, which depend on the composition of these fluids, on the microstructure of the metals and on mass transport phenomena at the interface.

Introducción general 1

1-Estudio de la corrosión bajo tensión del cobre en fluidos biológicos simulados

1.1- Introducción 3

1.1.1- Los dispositivos intrauterinos y su degradación. Objetivo de la investigación 3

1.1.2- Corrosión bajo tensión 7

1.1.2.1- Generalidades 7

1.1.2.2- Factores que influyen en la CBT 8

1.1.2.2.1- Tensiones mecánicas 8

1.1.2.2.2- Composición del medio corrosivo 8

1.1.2.2.3- Variables metalúrgicas 9

1.1.3- Corrosión bajo tensión del cobre: antecedentes 10

1.1.4- Corrosión del cobre en distintos ambientes: antecedentes 11

1.2- Materiales y métodos 14

1.2.1- Materiales 14

1.2.2- Medio electrolítico 14

1.2.2.1- Simulación del ambiente uterino 14

1.2.2.2- Composición del fluido uterino simulado utilizado en el presente trabajo 15

1.2.3- Ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación 16

1.2.3.1- Descripción general de la técnica 16

1.2.3.2- Detalles de la técnica experimental utilizada 17

1.2.4- Curvas de polarización potenciodinámicas 17

1.2.5- Ensayos de inmersión en el fluido uterino simulado 18

1.3- Resultados y Discusión 19

1.3.1- Curvas de polarización potenciodinámicas 19

1.3.1.1- Efecto del pH 19

1.3.1.2- Efecto de los componentes orgánicos 22

1.3.2- Ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación 26

1.3.2.1- Experiencias a circuito abierto 27

1.3.2.1.1- Influencia de los compuestos orgánicos e iones Cu (II) 27

1.3.2.1.2- Influencia del pH	30
1.3.2.2- Experiencias a potencial controlado	30
1.3.3- Ensayos de inmersión en el fluido uterino simulado.....	32
1.3.3.1- Medidas de potencial a circuito abierto de los DIU y de los alambres.....	32
1.3.3.2- Productos de corrosión.....	34
1.3.3.3- Corrosión localizada	38
1.3.3.4- Ensayo para evaluar la posibilidad de corrosión por rendijas.....	38
1.3.4- Mecanismo de reacción propuesto para el cobre inmerso en fluidos uterinos.....	38
1.4- Conclusiones	40
1.5- Referencias.....	42

2- Estudio de la corrosión de aleaciones de magnesio en fluidos biológicos simulados

2.1- Introducción	45
2.1.1- Aplicación del magnesio y sus aleaciones como biomateriales. Objetivo de la investigación.....	45
2.1.2- Desempeño biológico del magnesio y sus aleaciones	47
2.1.3- Posibles mejoras de las propiedades del magnesio frente a la corrosión	49
2.1.4- Composición y microestructura de las aleaciones AZ.....	50
2.1.5- Corrosión del magnesio y sus aleaciones monofásicas: antecedentes.....	51
2.2- Materiales y métodos.....	56
2.2.1- Materiales.....	56
2.2.2- Composición del medio electrolítico utilizado	56
2.2.3- Ensayos electroquímicos.....	57
2.3- Resultados y Discusión.....	59
2.3.1- Microestructura de la aleación	59
2.3.2- Curvas de polarización potenciodinámicas.....	64
2.3.2.1- Efecto de los componentes inorgánicos.....	64
2.3.2.2- Efecto de la albúmina	71
2.3.3- Medidas de potencial a circuito abierto	80
2.4- Conclusiones	86
2.5- Referencias.....	88

Introducción general

Introducción general

El cobre y el magnesio son componentes de biomateriales y dispositivos médicos de gran importancia clínica. El cobre es el constituyente principal de uno de los dispositivos intrauterinos de acción anticonceptiva (DIU) de mayor uso en el país. Su efecto anticonceptivo se atribuye principalmente a los iones cobre liberados al medio uterino como resultado de la corrosión del alambre de cobre. El magnesio es un material adecuado para aplicaciones de osteosíntesis en implantes ortopédicos biodegradables. Su baja densidad, sus propiedades mecánicas más cercanas a las del hueso que las de los otros metales usados actualmente y en especial, la biocompatibilidad de los iones liberados lo hacen potencialmente conveniente. Además, debido a su degradabilidad se evitaría una segunda intervención quirúrgica para retirar el implante una vez que el hueso ha sanado reduciendo los costos del sistema de salud así como también la posterior morbosidad del paciente, entendiendo por morbosidad aquello que causa enfermedad o concierne a ella.

El conocimiento de la velocidad de degradación de ambos metales es de interés porque en un caso está ligado a la efectividad del DIU y en el otro, al período de estabilidad del material como soporte. Si bien se han realizado investigaciones relacionadas con la corrosión de estos metales en ambientes industriales, poco se conoce de su comportamiento en fluidos biológicos. En el caso particular del alambre de cobre, las características constructivas del DIU lo podrían hacer susceptible a la corrosión bajo tensión.

Con el presente trabajo se desea contribuir al conocimiento de los mecanismos de corrosión de estos materiales en medios biológicos para lograr posteriormente una mejora en la efectividad de los dispositivos intrauterinos a base cobre y de los materiales para osteosíntesis base magnesio. Debido a las distintas características de los sistemas en estudio, el presente trabajo se dividirá en dos partes:

1- Estudio de la corrosión bajo tensión del cobre en fluidos biológicos simulados. Se investigará la susceptibilidad del alambre de cobre a la corrosión bajo tensión en medios que simulan fluidos uterinos. También se analizará el efecto de los componentes de dichos medios sobre el proceso de corrosión del cobre.

2- Estudio de la corrosión de aleaciones de magnesio en fluidos biológicos simulados. Se analizará comparativamente el efecto de compuestos inorgánicos y orgánicos presentes en los fluidos biológicos sobre el proceso de corrosión de una aleación de magnesio (AZ31) con dos microestructuras diferentes.

**Estudio de la corrosión bajo
tensión del cobre en fluidos
biológicos simulados**

1.1- Introducción

1.1.1- Los dispositivos intrauterinos y su degradación. Objetivo de la investigación

Entre los métodos anticonceptivos reversibles utilizados en la planificación familiar, el dispositivo intrauterino (DIU) es actualmente el de mayor uso en el mundo. Se utiliza particularmente en países en desarrollo como Asia Central y del Este, algunos países de Europa del Este, Medio Oriente y América Latina (Fig. 1) donde es empleado por el 14,5 % de las mujeres en edad reproductiva. En los países desarrollados el porcentaje es sólo de 7,6 % [1]. Su uso tan difundido se debe a que es el método anticonceptivo de mayor relación efectividad/costo y el de mayor vida útil [2].

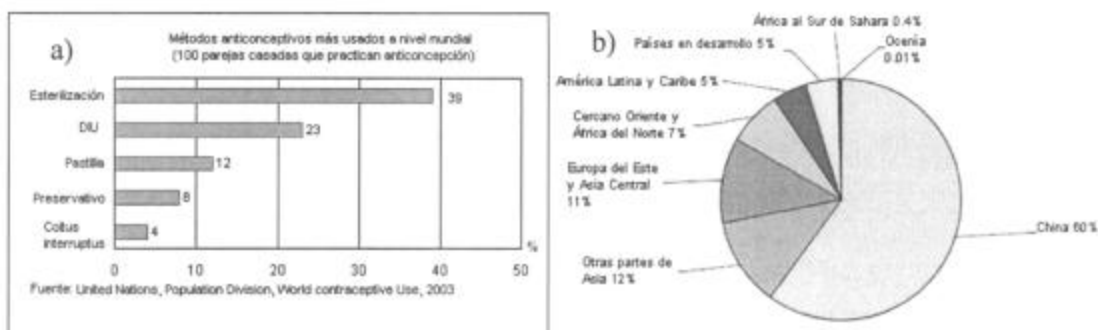


Figura 1- a) Métodos anticonceptivos utilizados mundialmente, de los métodos reversibles el DIU es el de mayor uso (2003), b) Porcentaje de mujeres casadas entre 15-49 años de edad que utilizan DIU (Naciones Unidas, 2005).

Los DIUs de base cobre están conformados por un cuerpo de plástico inerte y flexible (polietileno) en forma de T o de herradura con un arrollamiento de alambre de cobre alrededor del tallo. En el caso del modelo T-380 también posee placas de cobre en los brazos. En la Fig. 2 se pueden observar los distintos modelos de DIUs más utilizados y su ubicación en el útero.

Su efecto anticonceptivo se atribuye principalmente a los iones cobre liberados al medio uterino como resultado de la corrosión del alambre de cobre. Se han establecido dos hipótesis sobre cuál es el efecto anticonceptivo del DIU. Una se basa en que la disolución del alambre de cobre en las secreciones uterinas, con la consecuente formación de iones cúpricos, genera la inactivación del espermatozoide. La segunda considera que se genera una reacción de cuerpo extraño o respuesta inflamatoria en el útero debida a la presencia del DIU que es potenciada por los iones cobre. La reacción de cuerpo extraño hace que la concentración de glóbulos blancos y varios tipos de enzimas en el fluido uterino se incrementen sensiblemente [3]. Estos cambios pueden interferir con el transporte del espermatozoide en el tracto genital y pueden dañar al espermatozoide o al ovocito haciendo que la fertilización sea imposible.

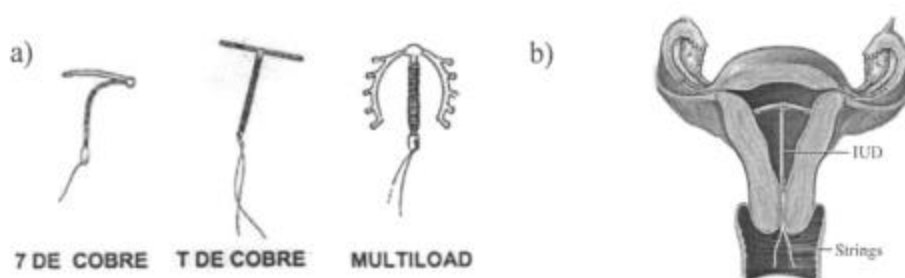


Figura 2- a) Distintos modelos de DIUs más utilizados, b) Ubicación del DIU en el útero.

Si bien la disolución del cobre es necesaria para que el DIU cumpla con su acción anticonceptiva, la degradación debida a la corrosión a su vez limita su vida útil o efectividad. La vida útil efectiva del DIU se determina en base a la velocidad de disolución del cobre en ensayos *in vitro* en medios simulados del fluido uterino. Los mismos hacen presumir entre 1-2 años de utilidad para T-200 Cu-DIU [4,5,6]. Sin embargo, la corrosión que sufre el alambre podría provocar su ruptura luego de un corto período de uso. Se ha propuesto que esta desventaja puede disminuirse o eliminarse usando alambres más gruesos [7,8]. Además se ha reportado que el Nova T-DIU en el cual el alambre de cobre posee un alma de plata, previene la fragmentación y no muestra aumento en la frecuencia de fragmentación del alambre con la extensión del uso [9] como en los DIUs convencionales [10,11]. También se ha propuesto el uso de otros alambres duplex con alma de platino u oro que prevendrían la fragmentación del alambre aumentando así la vida útil del dispositivo [12].

En nuestro país la Ley de Salud Sexual y Procreación Responsable Nacional (N° 25637, 2003) exige la entrega gratuita de DIUs en Hospitales y Centros de Salud pública. Los DIUs que se distribuyen gratuitamente en la actualidad (Fabricados en India), así como los de industria nacional, de bajo costo, que colocan los ginecólogos en forma privada, son de alambres de cobre sin alma de plata u otro material noble. Debido al uso extendido a nivel local es de interés el estudio de este tipo de DIU.

Además de las medidas *in vitro*, el período de efectividad del DIU se ha analizado en estudios *in utero*. En este caso se analiza el cobre remanente en DIUs que han sido insertados y retirados por diferentes razones en distintos períodos de tiempo [8, 10,11]. La velocidad de degradación de los alambres de cobre obtenida de esta forma permitiría suponer una vida útil de 7 años. Sin embargo, debido a la falla prematura del DIU, cuyo porcentaje aumenta considerablemente luego de 3-4 años de uso (21% de ocurrencia de ruptura), los autores recomiendan que el DIU sea retirado luego de 3 años de utilidad. Las causas de falla en la efectividad de los DIUs se indican como debidas a la alta corrosión generalizada y a la ruptura o fragmentación de los alambres de cobre [8,10,11].

También se ha especulado que éstos sufren corrosión localizada en forma de picado que se debería a la presencia de iones cloruro en el medio uterino al cual están expuestos. Este fenómeno ha sido señalado en estudios *in vitro* [4,5] e *in utero* [10,11]. Sin embargo, dichos trabajos no presentan imágenes que muestren el fenómeno.

Por otra parte, se ha propuesto sobre la posibilidad de que la ruptura de los alambres de cobre sea debida a un fenómeno de corrosión bajo tensión (CBT) [5]. La CBT ocurre cuando se somete a un material a la acción simultánea de tensiones de tracción y a un medio específico, lo cual provoca fisuras y rupturas del material con niveles muy bajos de tensiones. Debe recordarse que en el armado del DIU el alambre de cobre es enrollado sobre el soporte de plástico (Fig. 3) y puede quedar en tensión o haber sido dañado. Además, el DIU está inmerso en un medio que contiene diversos iones tales como cloruros y carbonatos, así como componentes orgánicos y en consecuencia no sería de extrañar la aparición de CBT. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que el polietileno, que conforma el alma del DIU, no puede ser sometido altas temperaturas, por lo cual la técnica de esterilización de los DIUs es química (se utiliza óxido de etileno). Este hecho descarta la posibilidad de un relevado de tensiones del alambre de cobre luego del conformado. Por todo lo expuesto, se puede concluir que la

posibilidad de que la fragmentación de los alambres de cobre de los DIUs observada en la práctica, responda a un mecanismo de CBT es viable y merece ser investigada.

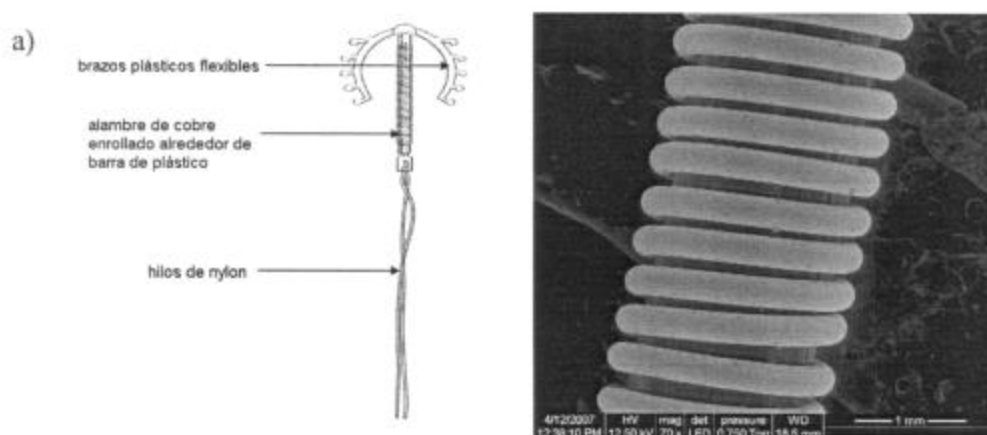


Figura 3- a) Esquema de un Cu-DIU Multiload, b) imagen tomada en el MEB de un Cu-DIU. Detalle del enrollamiento del alambre de cobre sobre el soporte plástico.

El objetivo del presente trabajo ha sido investigar la susceptibilidad de los alambres de cobre de los DIUs a la CBT y determinar si este fenómeno puede ser el responsable de la fragmentación o ruptura de los mismos, dando lugar a la falla del dispositivo y provocando la disminución de su vida útil. A tal fin, y tal como se justificará en los siguientes apartados, se realizaron ensayos de tracción con alambres de cobre a velocidad lenta de deformación en solución de fluido uterino simulado. Dichos ensayos se complementaron con ensayos de polarización potenciodinámica para caracterizar el sistema electroquímicamente y analizar el efecto de moléculas orgánicas y del pH en la disolución del cobre, teniendo en cuenta que la composición del fluido uterino varía durante el ciclo menstrual cambiando su pH y la relación entre sus componentes. Por otra parte, se realizaron ensayos de inmersión empleando DIUs comerciales para analizar el efecto del fluido uterino simulado y del enrollamiento del alambre de cobre sobre la degradación de los mismos.

1.1.2- Corrosión bajo tensión

1.1.2.1- Generalidades

La CBT es el fenómeno que sufren los materiales cuando son sometidos a la acción simultánea de un medio agresivo y a tensiones mecánicas de tracción, y por el cual se originan fisuras y roturas a niveles de tensión inferiores a la tensión de fluencia macroscópica. El fenómeno ocurre no sólo en metales puros o aleaciones sino también en vidrios, cerámicos, plásticos y materiales compuestos. El medio agresivo puede ser una solución electrolítica o puede tratarse de otros medios iónicos tales como electrolitos fundidos o no iónicos, soluciones de no electrolitos en solventes apolares e inclusive medios gaseosos. Las tensiones pueden ser cargas externas o tensiones residuales. Sin embargo, la susceptibilidad a la CBT se presenta sólo para determinadas combinaciones específicas de material y medio corrosivo.

El fenómeno de CBT de metales se caracteriza por la aparición de fisuras que se propagan a través del material a velocidades que pueden variar entre 10^{-11} m/s y 10^{-1} m/s. El sitio donde se genera una fisura puede ser submicroscópico y determinado por diferencias locales en la composición del metal, fallas preexistentes en el material o generadas en servicio, variaciones de espesor de la película superficial, concentración de los agentes corrosivos o de tensiones. Las fisuras también pueden iniciarse en picaduras o en zonas donde existe ataque intergranular.

En general, existe un tiempo necesario para producir en la interfase metal-medio las condiciones adecuadas para la fisuración denominado “tiempo de inducción”. En algunos sistemas, la fisuración ocurre sólo a determinados valores de pH que se desarrollan únicamente en picaduras o rendijas. En estos casos, el tiempo de inducción es el tiempo necesario para que se desarrolle una picadura o para que se inicie el proceso de corrosión bajo rendijas. Una vez generada una pequeña hendidura o picadura, ésta actuará como concentrador de tensiones ayudando a la propagación de la fisura. Las paredes del metal o de la aleación se encuentran prácticamente libres de tensiones, con una gran concentración de tensiones localizada en el fondo de la fisura.

La relación entre la profundidad y el ancho de las fisuras es en general muy grande, de manera que este fenómeno es una forma muy peligrosa de corrosión

localizada, ya que avanza en un frente muy estrecho. Como agravante, el metal o la aleación no presenta signos de ataque o poca evidencia de corrosión sobre la mayor parte de la superficie y sin embargo, finas fisuras avanzan perpendiculares a la dirección de la tensión aplicada y la fractura del material ocurre con escasa o nula reducción de área.

Según el camino que sigan las fisuras en su avance se pueden distinguir dos tipos de propagación: a) intergranular, que es aquella en la que la fisura avanza siguiendo los límites de grano y b) transgranular, que es aquella en la que la fisura avanza a través de los granos. El modo de propagación depende del metal y del medio corrosivo, aunque en algunos casos se observan ambos modos de propagación, simultánea o consecutivamente.

1.1.2.2- Factores que influyen en la CBT

Para que se produzca CBT deben presentarse simultáneamente tres condiciones: una componente de tensión, un ambiente agresivo y un material susceptible.

1.1.2.2.1- Tensiones mecánicas

Para que exista CBT, debe existir una componente efectiva de tracción actuando sobre el material. Cuando existen tensiones residuales debidas a tratamientos térmicos o deformaciones, es sólo la componente de tracción la que induce CBT.

1.1.2.2.2- Composición del medio corrosivo

El fenómeno de CBT para una aleación dada se ha observado en un gran número de medios corrosivos. Sin embargo, es importante destacar que en todos los casos se deben reunir ciertas condiciones que dependen de la composición del medio para que se produzca la propagación de fisuras. Esto significa que las velocidades de las reacciones que se producen en la punta de la fisura deben ser algunos órdenes de magnitud superiores a las velocidades de las reacciones que se producen sobre la superficie lateral de las mismas y la superficie del metal; de lo contrario se tendrían condiciones de corrosión generalizada. Es decir, que sobre la superficie debe dominar la cinética de

repasivación, que permita la formación de una película protectora cuando ésta se rompe por efecto de la deformación. Dicha cinética se ve influenciada por los aniones y cationes del medio así como por la acción de moléculas oxidantes.

Existen aniones que ocasionan la ruptura de la pasividad tales como los haluros en aceros inoxidable o en aleaciones de aluminio, otros que retardan la velocidad de formación de la película pasivante como los aniones oxidantes.

La acción de los cationes se ejerce de manera indirecta, por ejemplo, a través de variaciones de pH o del potencial de corrosión. También pueden influir dando lugar a la formación de especies complejas solubles. En particular, el efecto del ion H^+ puede tener gran influencia en medios deareados modificando el potencial de corrosión por tratarse de una especie reducible. En el caso del cobre puro o aleado se encontró que es susceptible a la CBT en medios que contienen iones Cu (II) disueltos [13].

Cabe mencionar la influencia del oxígeno y del H_2O_2 , que conducen a la modificación del potencial de corrosión, por ser especies reducibles. También la temperatura juega un papel relevante en el fenómeno de CBT. Finalmente, es importante notar que no es necesaria para la ocurrencia de CBT la presencia de altas concentraciones de las especies químicas agresivas, ya que se conocen sistemas en los que cantidades tan bajas como partes por millón de especies agresivas pueden inducir el fenómeno.

Generalmente los sistemas en los que se observa CBT en situaciones normales de servicio se encuentran al potencial de circuito abierto. Dicho potencial, para un dado material, depende de la concentración de aniones, protones y otras especies reducibles y puede tornarse inestable. Luego, un problema grave es la variación de dicho potencial con la presencia de especies contaminantes en la solución, que puede hacer que un sistema inmune a la CBT se torne susceptible a la misma. Utilizando técnicas potencioestáticas, es decir, controlando el potencial del electrodo, se puede definir para muchos sistemas los rangos de potencial en los cuales se presenta el fenómeno de CBT.

1.1.2.2.3- Variables metalúrgicas

La composición de la aleación es un factor de vital importancia en relación a la susceptibilidad a la CBT. La presencia de inclusiones y precipitados también debe ser tomada en cuenta, ya que pueden originar picaduras que luego actúan como intensificadores de tensiones dando origen a la CBT.

En algunos sistemas, la existencia de impurezas segregadas en el límite de grano produce CBT intergranular. Sin embargo, cabe acotar que los metales puros también sufren el fenómeno; tal es el caso del cobre de alta pureza en soluciones de nitrito [14] y en atmósferas de argón contaminadas con CuCl [15].

Para una dada aleación, los cambios en la estructura cristalina o en el tamaño de grano hacen que el comportamiento frente a la CBT sea distinto. En forma general, cuanto menor es el tamaño de grano, mayor es la resistencia al fenómeno, dado que es necesaria una mayor tensión para producir la fractura del metal.

Las propiedades mecánicas del material también influyen en la susceptibilidad a la CBT, así como también el tratamiento térmico que pueda tener el mismo. En la mayoría de los casos se observa que el trabajado en frío aumenta la susceptibilidad a la CBT.

1.1.3- Corrosión bajo tensión del cobre: antecedentes

La CBT en aleaciones de cobre ha sido extensamente estudiada desde hace tiempo y más recientemente se ha investigado dicho fenómeno en cobre puro [16]. La mayoría de los estudios realizados sobre CBT en aleaciones de cobre han sido llevados a cabo en soluciones amoniacales o variaciones de este medio [17]. En los últimos años han sido identificados otros medios de interés industrial en los cuales varios tipos de aleaciones base cobre sufren CBT [16]; éstos incluyen especies como sulfatos, nitratos, nitritos, cloruros y hasta agua pura.

Se ha encontrado que el cobre puro es susceptible a la CBT en medios que contienen nitrito de sodio [18], soluciones amoniacales [17] y en medios gaseosos de argón contaminado con CuCl [15]. Estos medios difieren significativamente en su composición de las soluciones que simulan fluidos biológicos, sobre las cuales no se han reportado estudios. De allí el interés de investigar la susceptibilidad del cobre puro a la CBT en este tipo de soluciones.

Tal como se ha dicho previamente, se ha observado que el cobre puro sufre CBT en soluciones que contienen iones Cu (II) disueltos [13]. Paralelamente se ha detectado la presencia de dichos iones en el fluido uterino de pacientes que utilizan DIU [19]. Por

este motivo es importante evaluar la existencia de CBT en soluciones que simulan fluidos biológicos que contengan iones Cu (II) disueltos.

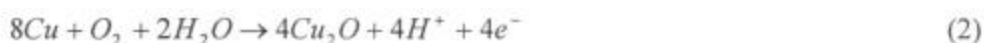
De lo descrito anteriormente, puede inferirse que las investigaciones relacionadas a la susceptibilidad del cobre puro a la CBT han sido llevadas a cabo en ambientes de interés industrial o en condiciones diferentes a las uterinas y que no existen antecedentes de estudios del efecto que puedan tener los componentes orgánicos e inorgánicos en las concentraciones correspondientes a los fluidos biológicos sobre la CBT del cobre.

Teniendo en cuenta las consideraciones previas, en el presente trabajo se evaluó la susceptibilidad a la CBT del cobre puro en soluciones que simulan fluidos biológicos y también se investigó el efecto de los iones Cu (II) en concentraciones similares a las encontradas en la cavidad uterina.

1.1.4- Corrosión del cobre en distintos ambientes: antecedentes

Se han encontrado en la literatura mecanismos que explican la disolución del cobre en medios uterinos simulados y en soluciones salinas deareadas de distinta composición.

Los mecanismos postulados para la corrosión del cobre en fluidos uterinos simulados en presencia de oxígeno incluyen las siguientes reacciones [5,6,20,21,22]:



Es importante notar que no se ha considerado a los iones cloruro como participantes del mecanismo de corrosión, aun cuando el análisis EDAX reportado reveló señales de cloro [4,5,23]. Tampoco se considera la influencia de las sustancias orgánicas en el proceso de disolución.

Por otra parte, el comportamiento electroquímico del cobre en soluciones salinas acuosas deareadas conteniendo iones cloruro (0,1-3 M NaCl) a distintos pH ha sido

ampliamente estudiado a través de voltametría cíclica [24,25,26]. En general se observan tres picos anódicos, AI, AII y AIII entre los potenciales $-0,4 V_{ECS}$ y $0,4 V_{ECS}$. Previo al primer pico anódico existe una etapa en la cual se generan una serie de reacciones de adsorción competitivas sobre la superficie de cobre que involucran a los iones Cl^- y OH^- .



Las reacciones (4) y (5) corresponden a la oxidación del cobre y la descomposición del agua que permite la adsorción de OH^- . La reacción (6) corresponde al proceso de adsorción de aniones cloruros.

Se ha postulado que la disolución se producirá a través de especies Cu (I) previo a la contribución de corriente AI:



La segunda etapa puede llevarse a cabo por dos caminos:

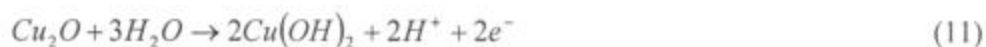


La precipitación de CuCl se produciría cuando la concentración de $CuCl_2^-$ alcanzara el límite de saturación en la interfase.

La composición y estructura de la capa anódica resultante queda determinada por las contribuciones relativas de las reacciones (9) y (10). La cantidad relativa de las especies adsorbidas dependerá del valor local de pH que está principalmente determinado por la reacción (4). Por lo tanto, cuando el cobre está en contacto con soluciones ácidas (pH 4-6) precipitará CuCl (AI) formando una primera capa pasiva e inmediatamente después se formará una capa de Cu_2O (AII) por debajo de la primera

[26]. Esto se debe a que el Cu_2O es altamente soluble en soluciones ácidas y, por lo tanto, sólo puede formarse por debajo de la capa de CuCl . En soluciones neutras y alcalinas (pH 7-12) donde Cu_2O es estable, se favorece la electroformación de Cu_2O (AI) con respecto a la precipitación de CuCl (AII). Este mecanismo se explica teniendo en cuenta que tanto el potencial de formación de Cu_2O sobre el electrodo de cobre como también su solubilidad se ven afectados por la modificación de pH ($2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ $\varepsilon^0 = 0.217V_{\text{ECS}}$, $\varepsilon = \varepsilon^0 - 0.059\text{pH}$), mientras que no ocurre lo mismo con el potencial de formación de CuCl .

En la región de potencial del pico AIII, la estructura de la capa anódica resultante estará constituida por una capa interna de Cu_2O inhomogénea con precipitados de CuCl y una externa de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ o CuO (AIII) formados a partir de Cu_2O (reacciones (11) y (12)). Sin embargo, la capa de Cu_2O formada en soluciones ácidas es menos protectora que la formada en soluciones neutras o alcalinas [26].



El mecanismo de picado [25] puede concebirse como una secuencia de etapas que involucran la nucleación inicial de CuCl en defectos de la capa de Cu_2O (etapa 1), seguido por la penetración de núcleos de la sal a través de la capa interna de Cu_2O hasta alcanzar la interfase metálica (etapa 2). Las siguientes etapas constituyen el ataque directo al metal base cubierto por una fase delgada discontinua de cloruros (etapa 3) o por una capa densa de CuCl formada por precipitación (etapa 4). Las reacciones correspondientes implican la formación de especies complejas solubles como CuCl_2^- y CuCl_3^{2-} en equilibrio con CuCl y CuCl_2^- (sat).

Teniendo en cuenta que los componentes orgánicos de los fluidos uterinos (urea, glucosa y albúmina) podrían modificar el mecanismo de corrosión del cobre en medios salinos con cloruros, se realizaron estudios de la electrooxidación del cobre en dichos medios en presencia y ausencia de componentes orgánicos. Se emplearon técnicas potenciodinámicas de barrido similares a las empleadas previamente [25] que han mostrado ser sensibles para la detección de las distintas contribuciones de corriente durante la disolución del cobre.

1.2- Materiales y métodos

1.2.1- Materiales

Se utilizaron alambres de cobre (99,9%) (Análisis de impurezas: Sn<0,005, As<0,0005, Fe<0,005, Pb<0,005, Mn<0,001, P<0,001) de 0,5 mm de diámetro. Se prepararon probetas de 20 cm de largo para los ensayos de tracción y de 2 cm de largo para los de polarización. Los alambres fueron sometidos a un tratamiento térmico de recocido durante 1 hora a 454°C y luego fueron templados en agua. Antes de cada ensayo se desengrasaron con acetona.

En los ensayos de inmersión se utilizaron DIUs de la marca Keeper-Golden de 380 mm² y de 450 mm², de AGM Productos Biomédicos (Industria Argentina) autorizado por la Administración Nacional de Medicamentos, Alimentos y Tecnología (A.N.M.A.T.). Los alambres de cobre de estos DIUs poseen un diámetro de 0,31 mm.

1.2.2- Medio electrolítico

1.2.2.1- Simulación del ambiente uterino

Para poder lograr *in vitro* las condiciones más aproximadas de la situación *in vivo* es necesario utilizar un medio electrolítico similar al de la cavidad uterina. Sin embargo, el fluido uterino humano es una compleja mezcla de componentes orgánicos e inorgánicos cuya composición química y bioquímica varía en las distintas fases del ciclo menstrual y de una persona a otra. Además, la presencia del DIU modifica el ambiente intrauterino debido al efecto de cuerpo extraño que provoca el mismo y que, como se mencionó anteriormente, es el factor más importante en su efecto anticonceptivo. En estas condiciones se generan cambios bioquímicos, histológicos y celulares en el endometrio y en el fluido uterino [19]. Un ejemplo de los cambios que

puede generar la presencia del DIU es el aumento en la cantidad de urea secretada dentro de la cavidad uterina [27].

La solución del medio uterino simulado empleada en el presente trabajo ha sido utilizada anteriormente por otros investigadores [4,5,6,21,23] que estudiaron la corrosión del cobre *in vitro* en ensayos de inmersión. Está compuesta básicamente por cloruros, fosfatos, bicarbonatos y contiene glucosa como componente orgánico. La composición de esta solución, denominada G, se detalla en la Tabla 1. También se ha evaluado el efecto del agregado de urea (GU) y albúmina (GUA) (Tabla 1) que son secretadas junto con otras sustancias orgánicas dentro del fluido uterino. Dichos componentes orgánicos pueden actuar de distinta manera en el mecanismo de corrosión del cobre [28,29]. La concentración iónica y proteica del fluido uterino simulado que ha sido utilizado en los ensayos corresponde a concentraciones típicas de fluidos uterinos [19,29].

El pH del fluido uterino varía entre 5,8 y 7,9 [19] y la presencia del DIU no altera significativamente estos valores [30]. Por este motivo, en el presente trabajo se ensayaron soluciones a pH 6 y 8 como casos extremos de un ciclo normal. Por otra parte, a fin de estudiar el efecto que podría tener una disminución del pH por debajo de los valores normales encontrados en el fluido uterino como consecuencia de una infección, se trabajó a pH 4 en las soluciones G y GU.

Teniendo en cuenta que el cobre es susceptible a la CBT en soluciones de nitrato cúprico [13] se evaluó el efecto de la presencia de iones Cu (II) utilizando una solución salina que contenía dichos iones en concentraciones similares a las halladas en la cavidad uterina (10^{-3} M).

1.2.2.2- Composición del fluido uterino simulado utilizado en el presente trabajo

La Tabla 1 muestra la composición de las tres soluciones uterinas simuladas. Los valores de pH 4, 6 y 8 se lograron con el agregado de soluciones diluidas de HCl o NaOH.

La solución salina con iones Cu (II) posee igual concentración de iones cloruro que las otras soluciones (0,167 g/L CaCl_2 , 0,224 g/L KCl, 4,97 g/L NaCl), y una concentración de 10^{-3} M de iones cobre disueltos (0,233g/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

Tabla 1- Composición del fluido uterino simulado (g/L).

Solución	NaHCO ₃	NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	CaCl ₂	KCl	NaCl	Glucosa	Urea	Albúmina
G	0,25	0,072	0,167	0,224	4,97	0,50	—	—
GU	0,25	0,072	0,167	0,224	4,97	0,50	0,48	—
GUA	0,25	0,072	0,167	0,224	4,97	0,50	0,48	35

1.2.3- Ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación

1.2.3.1- Descripción general de la técnica

Las diversas técnicas que sirven para evaluar la susceptibilidad de un metal o aleación a la CBT en un determinado medio pueden clasificarse según la geometría de las probetas [16]. En el presente trabajo se utilizaron probetas sin entalladuras sometidas a velocidad lenta de deformación. El método consiste en deformar en tracción lentamente el espécimen a velocidad constante. En general se utilizan tanto alambres como probetas planas o cilíndricas del material en un medio corrosivo dado y bajo determinadas condiciones experimentales de temperatura, pH, potencial de electrodo, etc. En este tipo de ensayo se evita la incerteza en el tiempo de iniciación de la fisuración, dado que, si el material se encuentra recubierto por un óxido u otro compuesto más frágil que el material base, al iniciarse la tracción dicho recubrimiento se romperá y dejará metal desnudo a la acción del medio. Otra ventaja de este método es que la probeta finalmente termina fracturándose, ya sea a través de un corte dúctil (en ausencia de susceptibilidad a la CBT), a través de un corte frágil con escasa o nula deformación a la ruptura (cuando hay alta susceptibilidad a la CBT) o por una mezcla de ambos cuando el material es susceptible a la CBT pero termina rompiendo por sobrecarga. Como variables a determinar cuando se registra CBT se emplean el tiempo a la fractura y diversas medidas de la ductilidad tales como la reducción porcentual de la sección o el porcentaje de elongación a la ruptura, carga a la ruptura, área o porcentaje de ruptura frágil y velocidad de propagación de fisuras (longitud de la fisura más larga dividido el tiempo de fractura).

1.2.3.2- Detalles de la técnica experimental utilizada

Los ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación se llevaron a cabo en una máquina de tracción fabricada en la División de Corrosión de la Unidad de Actividad Materiales de la CNEA que permite una velocidad inicial de deformación de $3,45 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

La celda usada para los ensayos de tracción consta de un cuerpo de 35 cm^3 de capacidad por donde pasa la probeta (Fig. 4). Dicha celda se cierra lateralmente con tapones de teflón por cuyos orificios emergen los extremos de la probeta. Éstos se ajustan con pequeños tapones de silicona, que se comprimen con los tornillos de Lucite. Este diseño permite el desplazamiento de la probeta sin pérdida de solución. La celda posee paredes dobles que permiten la circulación de agua a temperatura constante. La mayoría de los ensayos se realizaron al potencial de corrosión a circuito abierto. En algunos casos los ensayos de tracción se realizaron a potencial controlado. En esos casos se utilizó como contraelectrodo un arrollamiento de alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS). Todos los ensayos se realizaron a $37,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Las probetas fueron traccionadas hasta su ruptura y posteriormente observadas con el microscopio óptico y electrónico de barrido.

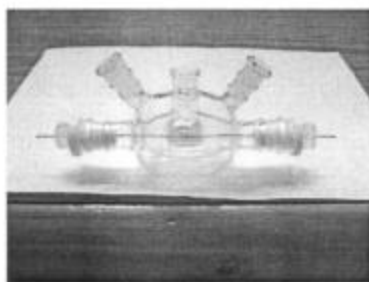


Figura 4- Celda utilizada en los ensayos de tracción a velocidad de deformación constante.

1.2.4- Curvas de polarización potenciodinámicas

La celda utilizada en las mediciones posee paredes dobles que permite la circulación de agua a temperatura constante. Todas las medidas se realizaron a

$37,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Se empleó como contraelectrodo un arrollamiento de alambre de platino y como electrodo de referencia uno de calomel saturado. Todos los valores de potencial en el texto están referidos al ECS.

Los ensayos se llevaron a cabo en las soluciones correspondientes al fluido uterino simulado (Tabla 1) a pH 4, 6 y 8. Antes de cada ensayo se deaereó el medio con nitrógeno puro durante 60 minutos, luego se registró el potencial de corrosión durante una hora y se trazó la curva a partir de 0,1 V por debajo de dicho potencial hasta un límite de 0,8 V. La velocidad de barrido de potencial fue de 0,2 mV/s. Las curvas de polarización se llevaron a cabo por duplicado y resultaron repetitivas.

1.2.5- Ensayos de inmersión en el fluido uterino simulado

Los ensayos se realizaron con las soluciones G y GU (Tabla 1) a temperatura ambiente y a pH 6. Las soluciones fueron renovadas cada 7 días debido a la descomposición de las mismas. No se utilizó albúmina debido a su poca estabilidad en solución a temperatura ambiente.

Se utilizaron DIUs comerciales de la marca Keeper-Golden de 380 mm^2 y de 450 mm^2 . También se utilizaron alambres de cobre y en uno de ellos se simuló una rendija mediante la inserción de un elemento (tapón de silicona) que pudiera simular una región ocluida.

En todos los casos se midió periódicamente el potencial de corrosión de los DIUs y de los alambres contra un ECS. Terminado el período de inmersión total de 81 días se observó la morfología de ataque y se analizaron los productos de corrosión a través de la observación con Microscopio electrónico de barrido (MEB) y Análisis de dispersión de rayos X (EDAX).

1.3- Resultados y Discusión

1.3.1- Curvas de polarización potenciodinámicas

Se realizaron ensayos potenciodinámicos con el objeto de comparar la respuesta electroquímica en ausencia y en presencia de compuestos orgánicos con la obtenida previamente por otros autores en ausencia de los mismos. Se evaluó también el efecto de cloruros y del cambio de pH.

1.3.1.1- Efecto del pH

En la solución G se pueden identificar dos picos anódicos a cada valor de pH (Figs. 5 a y b). El pico correspondiente a potenciales cercanos a 0,0 V (pH 8: 0,012 V, pH 6: 0,011 V, pH 4: 0,032 V) podría atribuirse a la formación de CuCl [25]. En concordancia, el análisis de EDAX de los alambres sumergidos en la solución G que se describen en el apartado 1.3.3.2, presenta señales de Cl. Las contribuciones de corriente ubicadas en -0,051 V a pH 8, 0,045 V a pH 6 y 0,14 V a pH 4 corresponderían a la formación de Cu₂O en concordancia con resultados previos en ausencia de glucosa [25]. La secuencia de picos anódicos sería en el caso de pH 8 primero la formación de Cu₂O seguida de la precipitación de CuCl. Por el contrario a pH 6 y 4 primero se formaría una capa de CuCl y posteriormente otra de Cu₂O por debajo de la primera. Los menores valores de corriente a pH 8 podrían explicarse considerando que la película de Cu₂O formada en primer término es más resistente a la corrosión que las formadas a menores pH. Finalmente, a un potencial próximo a 0,4 V, correspondiente a la formación de especies Cu (II), se observa el aumento abrupto de la densidad de corriente que correspondería al proceso de picado.

En el caso de las soluciones GU (Fig. 6 a) puede notarse que la disminución de pH de 8 a 6 no produce un aumento tan marcado de la corriente como en el caso de la solución G. Es interesante notar en la Fig. 6 b la formación de un pico agudo a pH 6 característico de la disolución de cobre y la posterior precipitación como CuCl. La película así formada es más inestable que a pH 8 ya que las corrientes que se registran luego del pico son mayores. Por otra parte, a pH 6 se observa una pequeña contribución

de corriente a potenciales cercanos a $-0,165$ V (Fig. 6 b) que, de atribuirse a la formación de especies de $\text{Cu(OH)}_{\text{ad}}$, junto con $\text{Cu(urea)OH}_{\text{ad}}$ podría justificar el descenso en las corrientes anódicas que no se observa en ausencia de urea.

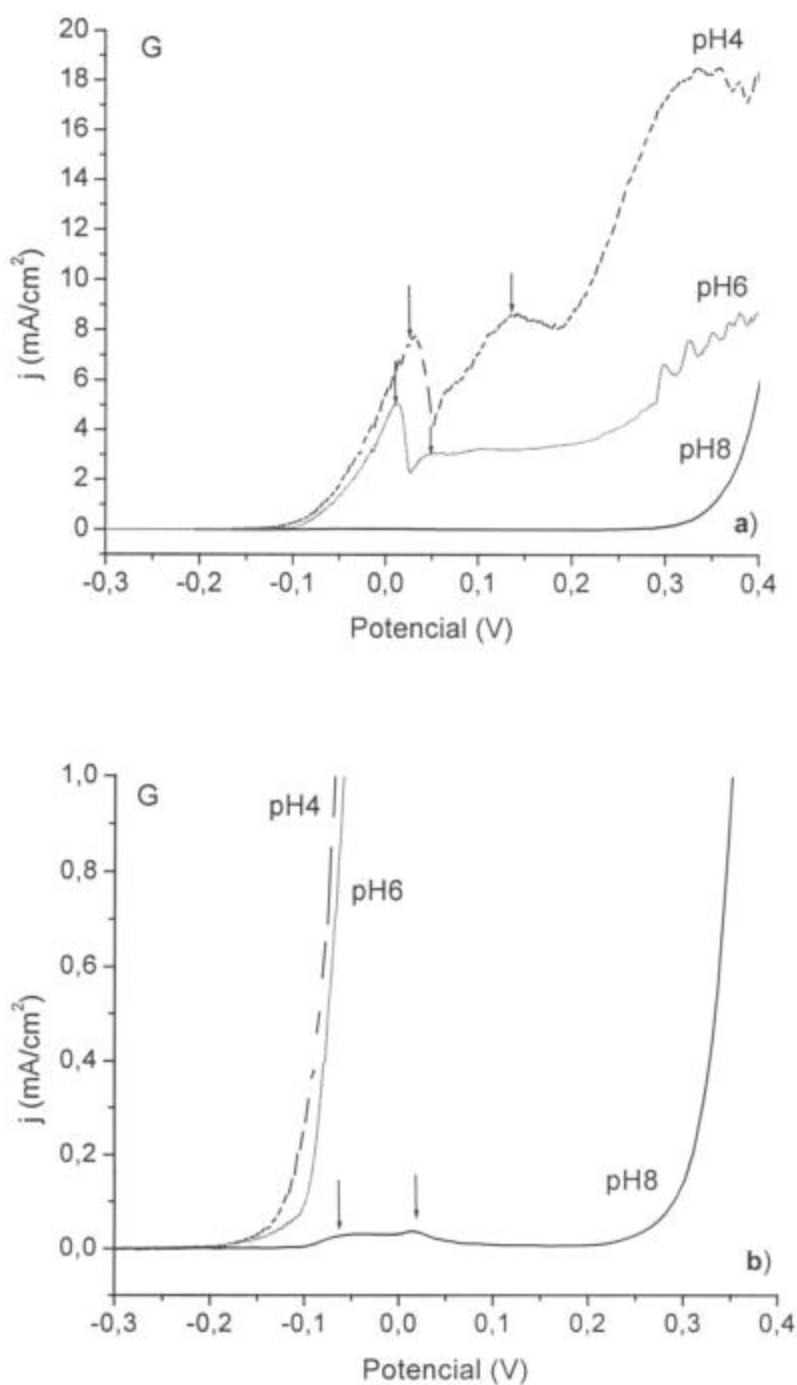


Figura 5- a) Curvas de polarización obtenidas a 0,2 mV/s a distintos pH en la solución G, b) Detalle de la curva a).

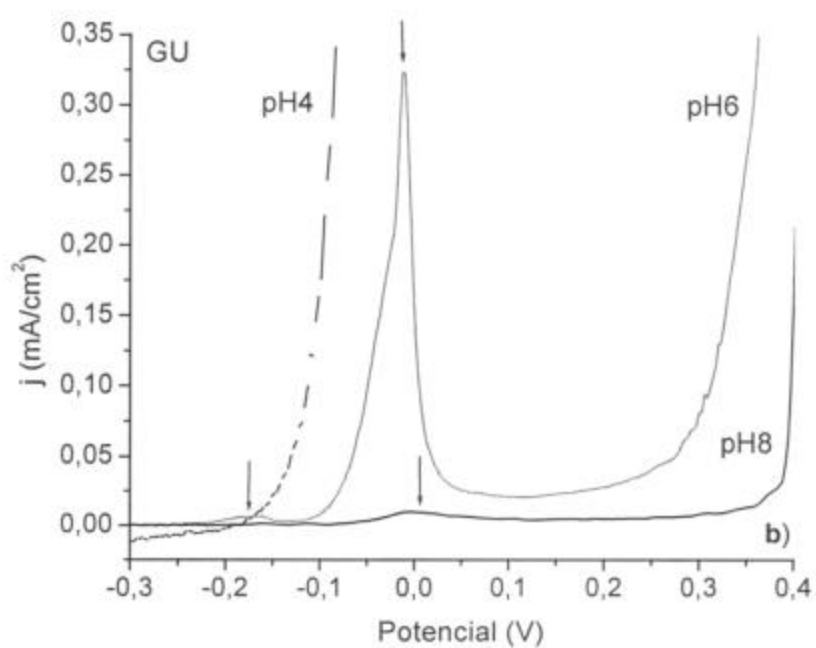
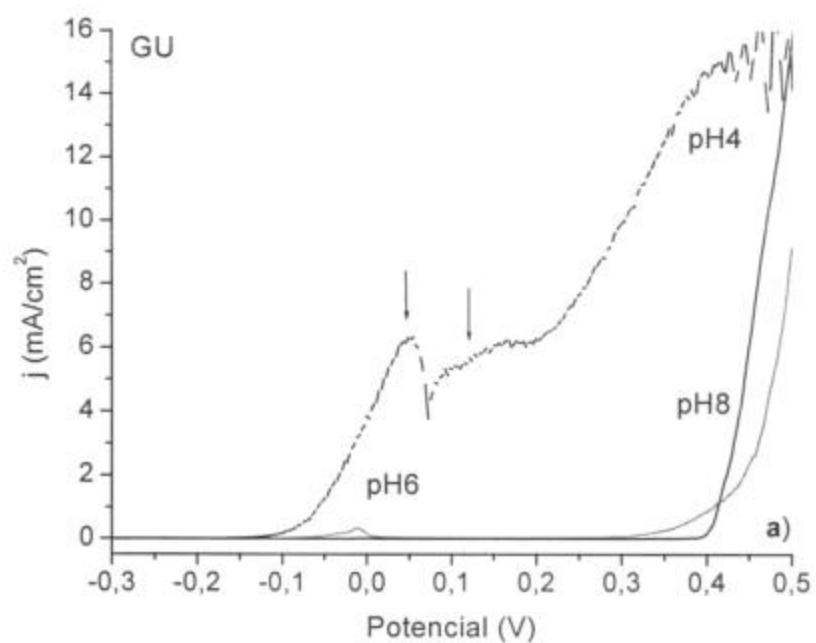


Figura 6- a) Curvas de polarización obtenidas a 0,2 mV/s a distintos pH en la solución GU, b) Detalle de la curva a).

En el caso de las soluciones GUA (Fig. 7), la disminución del pH de 8 a 6 provocó, al igual que en las soluciones G, un incremento en la velocidad de disolución. Se registraron corrientes muy altas definiéndose picos a 0,25 V y 0,43 V. A potenciales cercanos a 0,0 V se puede observar un pico anódico en la región de potencial asociada a la formación de CuCl (pH 8: 0,01 V, pH 6: 0,077 V). Nuevamente, a pH 8 se formaría primero la capa de Cu₂O (-0,123 V) por lo que se observan menores densidades de corriente. A pH 6 el tercer pico anódico a 0,43 V podría atribuirse a la formación de compuestos de Cu (II). En esta solución, a diferencia de GU a pH 4, luego de la tercera contribución anódica la corriente disminuye debido a la precipitación de estos compuestos de Cu (II) como se verá al tratar el efecto de los componentes orgánicos.

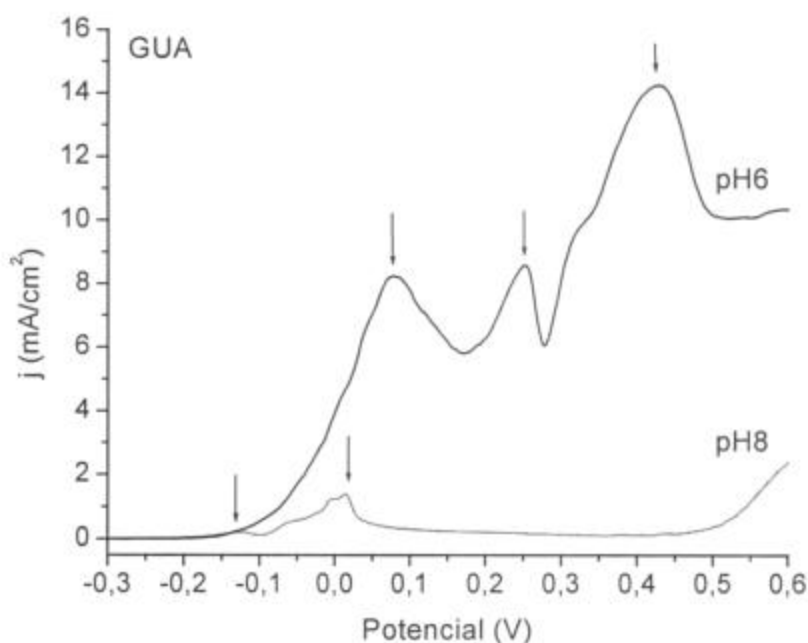


Figura 7- Curvas de polarización obtenidas a 0,2 mV/s a distintos pH en la solución GUA.

1.3.1.2- Efecto de los componentes orgánicos

Estudios previos han demostrado que existe poca reactividad de los iones Cu con la glucosa. Se ha reportado que la misma forma complejos muy poco estables con los iones Cu (II) en soluciones acuosas neutras [31,32] y no hay evidencias experimentales de su combinación con iones cuprosos. En concordancia, en los resultados de las

experiencias potenciodinámicas y registros de transitorios de corriente no se observaron diferencias apreciables de los parámetros electroquímicos obtenidos en presencia y ausencia de glucosa.

Las curvas de polarización muestran que el agregado de urea (GU) a la solución G provoca una disminución en la densidad de corriente a los dos valores de pH estudiados (Figs. 8 y 9). Esta disminución en la velocidad de corrosión también puede observarse en ensayos de inmersión reportados previamente por Bastidas y colaboradores donde se informa que a los 15 días de inmersión en la solución G [4] hay mayor velocidad de corrosión ($\mu\text{g}/\text{día}$) que en la solución GU [5] a pH 6,3 y pH 8.

El efecto inhibitor de la urea podría relacionarse con la formación de compuestos adsorbidos sobre la superficie del cobre. De hecho, se ha reportado la formación de compuestos estables de la urea con iones Cu (I) en soluciones acuosas [33]. Si se tiene en cuenta que sobre la superficie del cobre se adsorben los iones Cl^- y OH^- [25], el mecanismo de reacción podría explicarse a través de un desplazamiento de los iones cloruro adsorbidos en la superficie por parte de la urea y la posterior adsorción del hidróxido del complejo de acuerdo a:



De esta forma se inhibiría el efecto agresivo de los iones cloruro estabilizando la capa de hidróxido adsorbido. Este tipo de mecanismo de inhibición ha sido postulado para otros inhibidores de la corrosión del cobre que contienen grupos orgánicos afines a los de la urea [34,35]. Por otra parte, se ha reportado que la urea forma también compuestos estables con iones Cu (II) en soluciones acuosas en presencia de cloruros como complejos de la forma $\text{CuCl}(\text{urea})^+$ [33], que podrían precipitar y reducir la velocidad de corrosión en regiones de potencial más anódicas. A pH 4 la reacción (14) se vería desplazada hacia la izquierda estabilizando al complejo $\text{Cu}(\text{urea})^+$ por sobre el hidróxido adsorbido y reduciendo el efecto inhibitorio de éste.

El agregado de albúmina generó un aumento en la densidad de corriente mayor que cualquiera de los otros componentes, por lo que el efecto inhibitor de la urea se vería anulado en presencia de esta proteína. La afinidad del cobre por el S de la albúmina [34] impediría la adsorción de la urea y la formación de una película

protectora uniforme. En concordancia, ensayos de inmersión aerados reportados previamente muestran mayor disolución en la solución GUA que en las soluciones G y GU [5]. También se ha observado el aumento en la velocidad de corrosión con respecto a la solución G en ensayos de inmersión en ausencia de urea, pero con igual concentración de albúmina y glucosa que la solución GUA [5,20]. En la zona de potenciales en que se generan iones Cu (II), el aumento en la densidad de corriente podría atribuirse a que la albúmina forma complejos estables con estos iones en soluciones acuosas y a pH fisiológicos [36,37] que podrían desplazar la reacción de oxidación hacia la formación de iones cúpricos, que posteriormente conformarían compuestos de Cu (II).

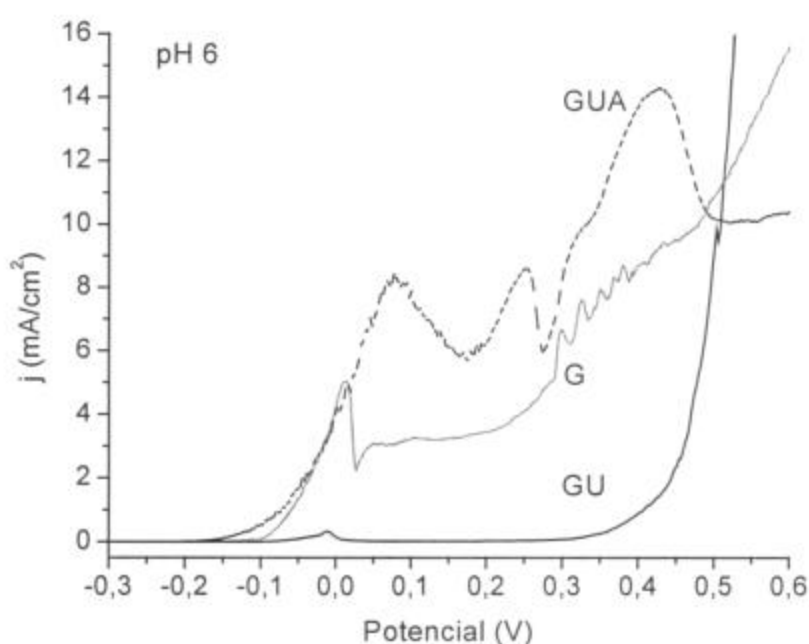


Figura 8- Curvas de polarización correspondientes a las soluciones G, GU y GUA a pH 6.

Coincidentemente, se ha encontrado en ensayos *in utero* que los iones Cu (II) disueltos se encuentran formando complejos con la albúmina del fluido uterino [19] y también han sido detectados en ensayos *in vitro* [38]. Además, señales de S en la superficie de los alambres de cobre de DIUs extraídos de pacientes [10] evidenciarían la presencia de albúmina sobre los alambres.

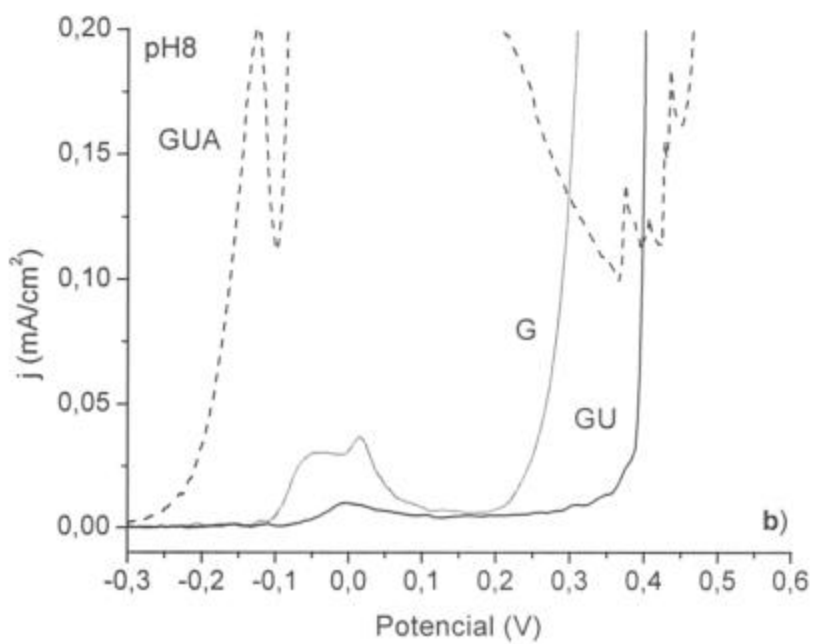
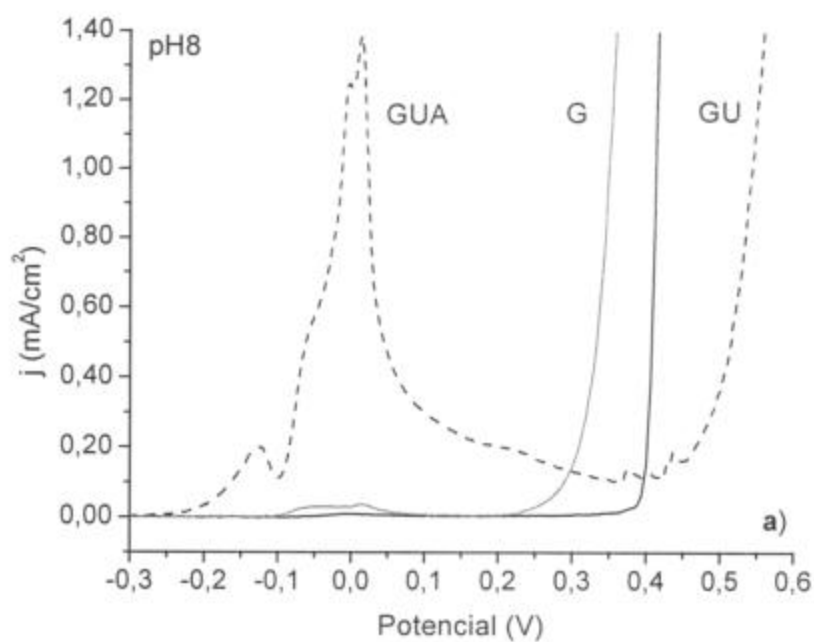


Figura 9- a) Curvas de polarización correspondientes a las soluciones G, GU y GUA a pH 8, b) detalle de la curva a).

1.3.2- Ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación

La susceptibilidad a la CBT del cobre en el fluido uterino simulado se analizó mediante ensayos de tracción a velocidad lenta de deformación. Las probetas fueron traccionadas hasta la ruptura y posteriormente observadas en el MEB.

A fin de crear condiciones similares a las reales, los ensayos se realizaron en soluciones con distinta composición proteica y variaciones en el pH (Tabla 1) y al potencial de circuito abierto.

Además, se realizaron ensayos al potencial controlado de 0,0 V debido a que a este potencial precipita CuCl [25] formando una película poco protectora por lo que la pasividad es imperfecta. En la literatura se menciona a esta última como una condición en la cual suele observarse CBT en otros sistemas.

Como se mencionó anteriormente, se evaluó la posibilidad de CBT en soluciones salinas que contienen iones Cu (II) en igual concentración que las encontradas en ensayos *in vitro* e *in utero* (10^{-3} M).

Los resultados de los ensayos de tracción en las distintas condiciones se compararon con los obtenidos al aire. En las Tablas 2 y 3 se indican las condiciones en las que se llevaron a cabo los ensayos y los tiempos de fractura promedio obtenidos.

En los ensayos de tracción al aire a temperatura ambiente, el alambre de cobre fracturó en forma dúctil (Fig.10) en tiempos de ruptura del orden de 21 h.

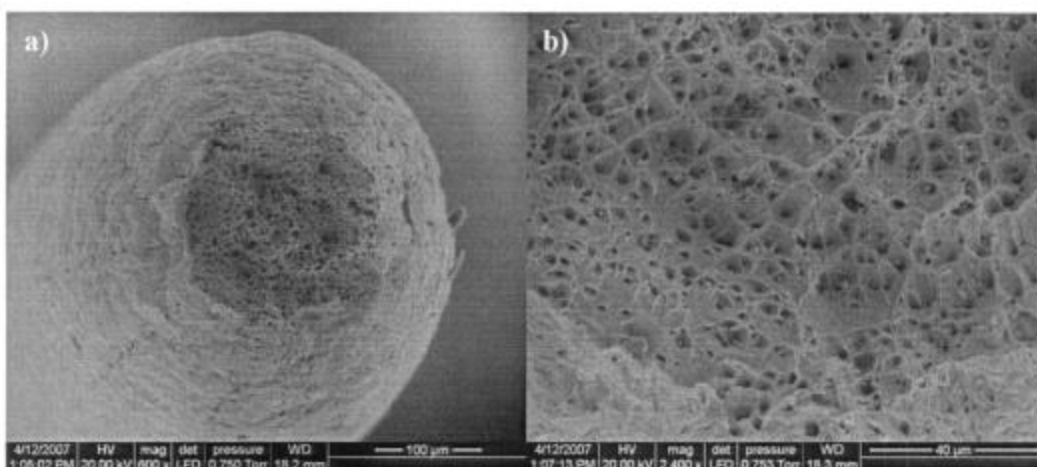


Figura 10- Micrograffías obtenidas por MEB de la superficie de fractura del alambre de cobre en el ensayo al aire: a) 600X, b) 2400X.

Tabla 2- Tiempos de fractura promedio obtenidos a partir de ensayos de tracción realizados a circuito abierto.

Solución	pH	Condición experimental	Tiempo de fractura promedio
G	8	Circuito abierto	21h 25min
G	6	Circuito abierto	17h 40min
GU	8	Circuito abierto	22h 5min
GU	6	Circuito abierto	22h 50min
GU	4	Circuito abierto	17h 20min
GUA	8	Circuito abierto	21h
Solución salina con Cu(II)	5,5	Circuito abierto	17h 40min

Tabla 3- Tiempos de fractura promedio obtenidos a partir de ensayos de tracción realizados a potencial controlado.

Solución	pH	Condición experimental	Tiempo de fractura promedio
G	8	0,00V _{ECS}	16h 40min
G	6	0,00V _{ECS}	17h
G	6	-0,05V _{ECS}	16h
GU	8	0,00V _{ECS}	17h 30min
GU	6	0,00V _{ECS}	14h 10min

Se observó en todos los casos que, independientemente de la solución utilizada, el pH del medio o la aplicación de un potencial controlado durante la tracción, las superficies de fractura fueron dúctiles con gran reducción de área, igual que las obtenidas al aire, y sin fisuras en las superficies laterales de los alambres. Los menores tiempos de fractura con respecto al aire observados en algunas soluciones, se debieron a la disminución de la sección de los alambres a causa de la alta corrosión generalizada que condujo a la ruptura por sobrecarga del ligamento remanente.

1.3.2.1- Experiencias a circuito abierto

1.3.2.1.1- Influencia de los compuestos orgánicos e iones Cu (II)

En la condición de circuito abierto (Tabla 2) los tiempos de fractura disminuyeron de acuerdo a la secuencia GU > G > GUA (Fig. 11). Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los ensayos potenciodinámicos donde se observó que

la urea inhibía el proceso de corrosión mientras que la albúmina lo aumentaba y la glucosa no lo modificaba apreciablemente respecto a la solución salina basal. En concordancia, las Figs. 12 y 13 muestran el menor ataque superficial en las soluciones con urea. En particular, se observó a pH 6 una mayor heterogeneidad superficial en el caso de la muestra ensayada en la solución G con respecto a la solución GU.

El agregado de iones Cu (II) en concentraciones como las encontradas en la cavidad uterina no generó susceptibilidad a la CBT aunque se observó ataque en la superficie (Fig. 14 a) y menores tiempos de fractura que los obtenidos al aire. Debido a que el ataque sufrido por la muestra durante la tracción tenía aspecto de pequeñas fisuras (Fig. 14 b) perpendiculares a la dirección de tracción, como se presentan las fisuras por CBT, se procedió al montaje metalográfico de la muestra para su análisis posterior. La misma fue pulida hasta el radio y posteriormente se la observó con microscopio óptico. Se determinó que dichas fisuras eran sólo superficiales y no penetraban en el material. Por lo tanto, se descartó que correspondieran a fisuras por CBT.

La ausencia de susceptibilidad a la CBT en la solución salina con iones Cu (II) se debería a que la concentración de dichos iones es menor que en la solución utilizada en trabajos previos (nitrato de cobre 1 M) [13] en los cuales sí se presentaba CBT. Debe tenerse en cuenta que en estudios realizados sobre la corrosión del DIU tanto *in utero* como *in vitro*, la concentración de Cu (II) disuelto medida en el fluido uterino [19] o simulado [39] respectivamente, no superan los 20 mg/L ($0,3 \cdot 10^{-3}$ M).

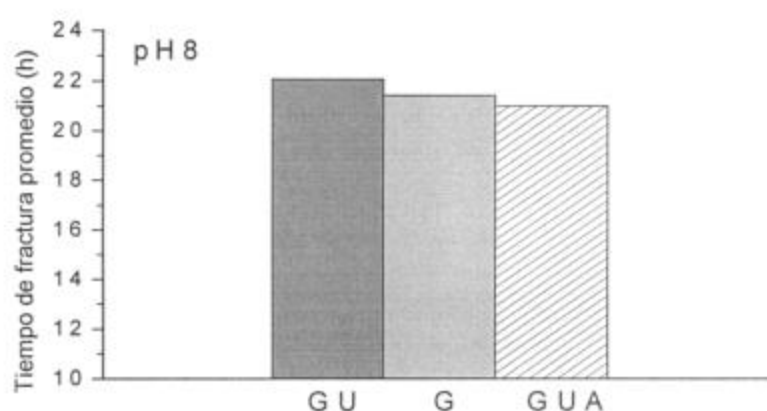


Figura 11- Tiempos de fractura promedio en las experiencias a pH 8 y circuito abierto en las soluciones G, GU y GUA.



Figura 12- Micrografías obtenidas por MEB de las superficies laterales de las probetas traccionadas hasta la ruptura a pH 8 y al potencial de circuito abierto en las distintas soluciones: a) GUA (la barra blanca indica 200 µm), b) G (la barra blanca indica 100 µm) y c) GU (la barra blanca indica 200 µm).

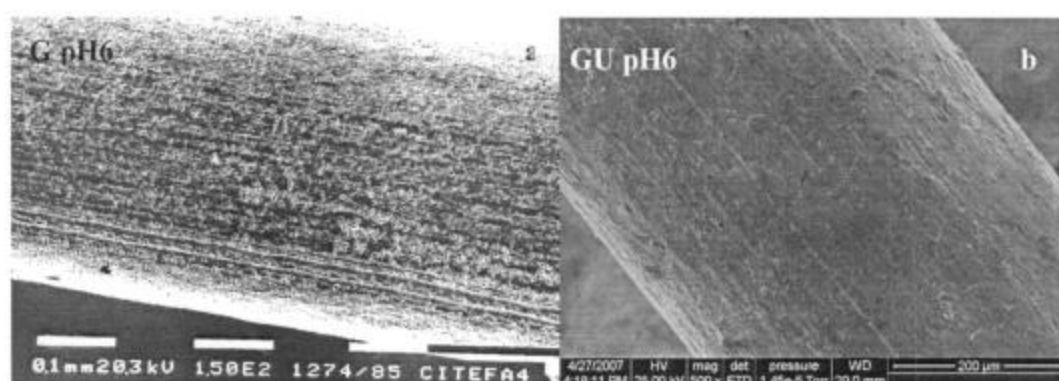


Figura 13- Micrografías obtenidas por MEB de las superficies laterales de las probetas traccionadas hasta la ruptura a pH 6 y al potencial de circuito abierto en las distintas soluciones: a) G y b) GU.

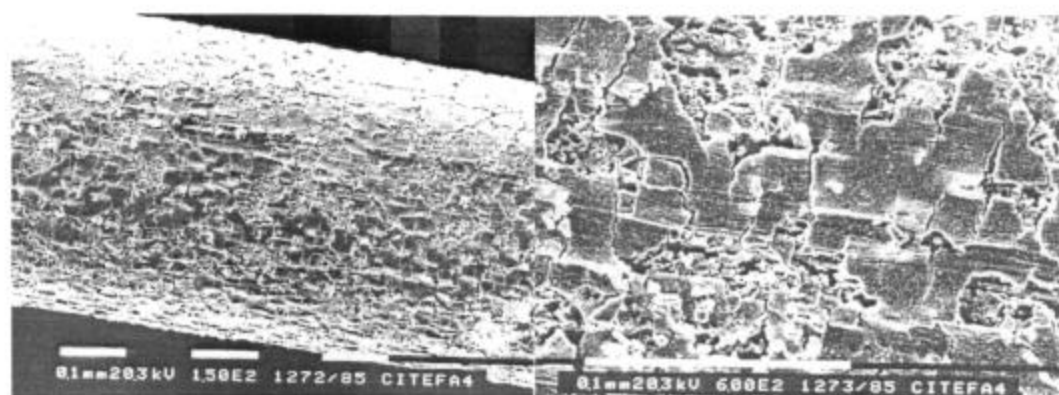


Figura 14- Micrografías obtenidas por MEB de las superficies laterales de las probetas traccionadas hasta la ruptura en la solución conteniendo iones Cu (II) y al potencial de circuito abierto.

1.3.2.1.2- Influencia del pH

En la Fig. 15 puede notarse que en los ensayos en las soluciones G al disminuir el pH de 8 a 6 disminuyen los tiempos de fractura. Con respecto a la solución GU, se puede observar que el tiempo de fractura no se vio afectado al descender el pH de 8 a 6 ya que la diferencia se encuentra dentro del error experimental. Respuestas similares al cambio de pH se observan en trabajos de ensayos de inmersión, donde la disminución del pH de 8 a 6,3 provocó un aumento en la velocidad de disolución del cobre en la solución G [4,21,39] y tuvo poca influencia en la solución GU [5]. Además, estos resultados concuerdan con los obtenidos a través de las experiencias potenciodinámicas a pH 6 y 8 en la solución GU (Fig. 6 a) que mostraron bajos valores de densidad de corriente en ambos casos. A pH 4 los tiempos de fractura disminuyeron notablemente en concordancia con la mayor disolución mostrada en dichas experiencias.

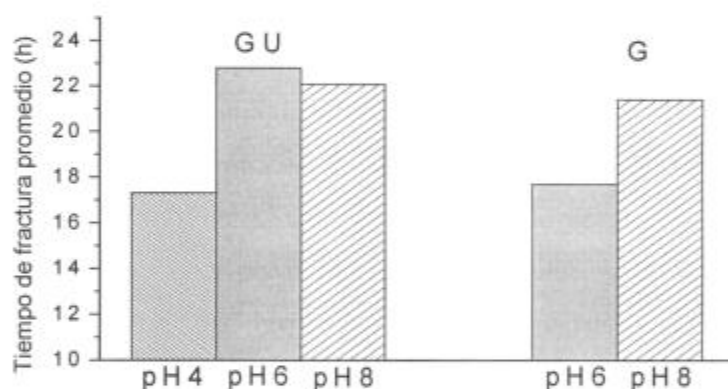


Figura 15-Tiempos de fractura promedio en la condición de circuito abierto en las soluciones G y GU a distintos pH.

1.3.2.2- Experiencias a potencial controlado

En el caso de las experiencias realizadas con las soluciones G a potencial controlado (0,0 V), los resultados de las determinaciones de tiempos de fractura no mostraron influencia con el pH (Tabla 3). Sin embargo, se obtuvieron tiempos de fractura menores que a circuito abierto y la corrosión fue más severa (Fig. 16 a).

La Fig. 17 muestra que en los ensayos con las soluciones GU a pH 8 bajo potencial controlado se registraron tiempos de fractura mucho menores a los de circuito abierto y similares a la solución G en iguales condiciones (Tabla 3). Puede observarse también, que a pH 6 los tiempos de ruptura fueron inferiores a los de pH 8. Este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta que a pH 6 en las cercanías de 0,0 V, se produce la disolución del cobre seguida de la posterior precipitación de CuCl. En la Fig. 6 b puede distinguirse un pico alto y agudo a ese potencial luego del cual la corriente de disolución es más alta que a pH 8. Esta capa de CuCl provee una pasivación mucho más imperfecta [26] que en el caso de la solución a pH 8 y conduce a una situación mucho más vulnerable con mayor disolución, tal como lo indica el menor tiempo de ruptura y el ataque superficial que muestra la Fig. 16 b.

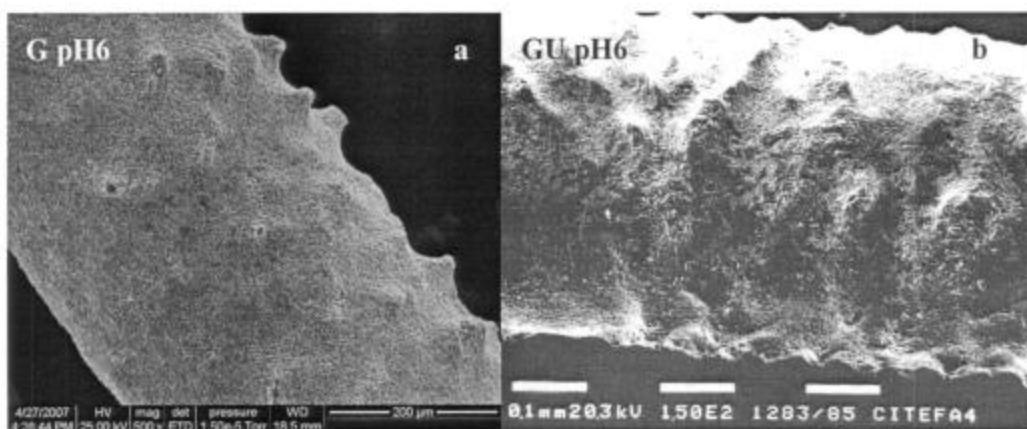


Figura 16- Micrográficas obtenidas por MEB de las superficies laterales de las probetas traccionadas hasta la ruptura a pH 6 y potencial controlado (0,0 V) en las soluciones a) G y b) GU.

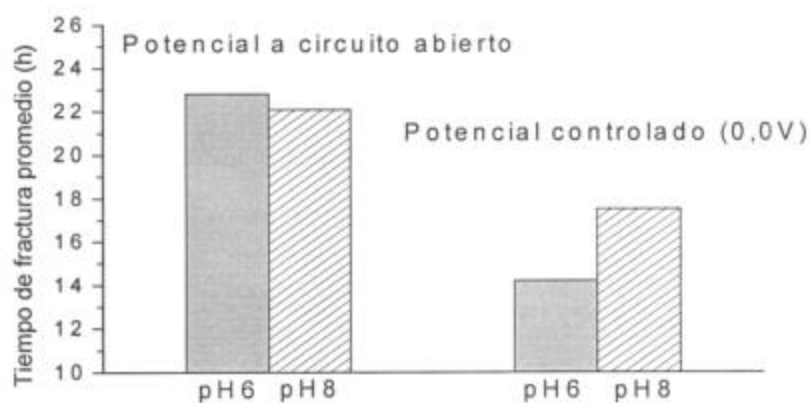


Figura 17- Comparación de los tiempos de fractura promedio en la solución GU bajo distintas condiciones experimentales.

De los ensayos descritos previamente puede concluirse que no existe CBT bajo ninguna de las condiciones estudiadas ya que las superficies de fractura han sido dúctiles en todos los casos así como tampoco se detectaron fisuras laterales. La disminución de los tiempos de fractura en comparación con los ensayos al aire estaría asociada a la velocidad de reducción de la sección de los alambres que se relaciona con la composición del electrolito.

1.3.3- Ensayos de inmersión en el fluido uterino simulado

1.3.3.1- Medidas de potencial a circuito abierto de los DIUs y de los alambres

Se midieron periódicamente los potenciales a circuito abierto de los DIUs y de los alambres inmersos en las soluciones G y GU a pH 6 (Figs. 18 y 19). Esto se llevó a cabo a fin de comprobar que el comportamiento electroquímico de los alambres utilizados en los ensayos de tracción y polarización fuese el mismo que el del alambre del DIU. Los valores medios obtenidos se detallan en la Tabla 4. Puede observarse que en todas las condiciones ensayadas los potenciales promedio son similares. Sin embargo, los registros muestran variaciones de hasta 40 mV en los potenciales medidos dando cuenta de la inestabilidad superficial. Los valores más altos de potencial se corresponden con descensos y los más bajos con ascensos de pH, mostrando la influencia de esta variable en el proceso de corrosión en concordancia con los resultados de los ensayos potenciodinámicos. En presencia de urea las amplitudes de oscilación son menores evidenciando un estado más estable de la superficie.

Tabla 4- Valores medios de potencial a circuito abierto medidos en ensayos de inmersión en las soluciones G y GU a pH 6 durante 81 días.

	Valor medio (V_{ECS})	Desviación estándar (V_{ECS})
DIUG	-0,120	0,007
AlambreG	-0,122	0,008
Simulación de CreviceG	-0,123	0,009
DIUGU	-0,115	0,010
AlambreGU	-0,119	0,008
Simulación de CreviceGU	-0,120	0,008

DIUG y DIUGU: corresponden a las medidas a circuito abierto realizadas con el DIU en las soluciones G y GU, respectivamente.

AlambreG y AlambreGU: corresponden a las medidas a circuito abierto realizadas con el alambre desnudo en las soluciones G y GU, respectivamente.

Simulación de creviceG y creviceGU: corresponden a las medidas a circuito abierto realizadas con el alambre con una región ocluida en las soluciones G y GU, respectivamente.

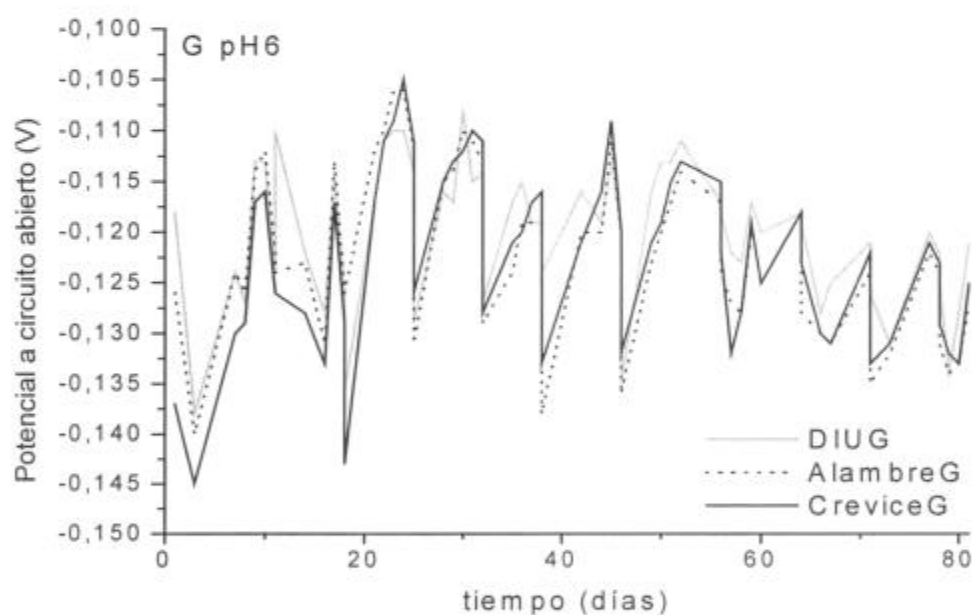


Figura 18- Valores de potencial a circuito abierto en función del tiempo en la solución G.

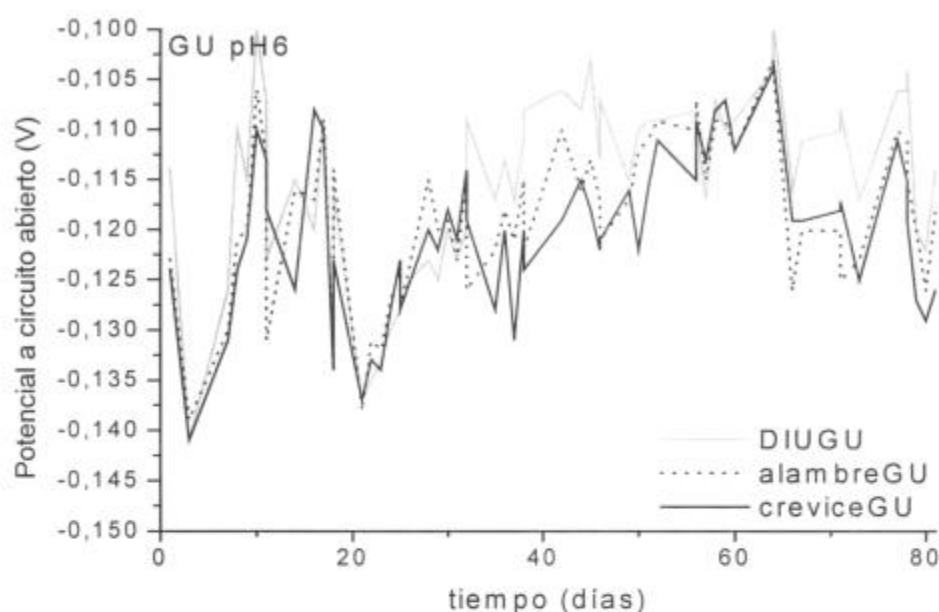


Figura 19- Valores de potencial a circuito abierto en función del tiempo en la solución GU.

1.3.3.2- Productos de corrosión

Los DIUs inmersos en las soluciones G y GU a pH 6 fueron extraídos a los 81 días de inmersión y observados en el MEB. En este caso particular se quiso analizar el efecto del enrollamiento del alambre de cobre del DIU considerando que, debido al proceso de conformación y esterilización de los DIUs, el alambre podría haber quedado con tensiones residuales que podrían ocasionar la aparición de fisuras por CBT. Aunque las superficies de los DIUs presentaban procesos de corrosión en cierto grado de avance, no se detectaron fisuras en la superficie.

La Fig. 20 muestra el aspecto de los DIUs expuestos a las soluciones G y GU. Al comparar dichas imágenes con las del DIU antes de la inmersión (Fig. 21) se observa que los primeros presentan productos de corrosión y ataque corrosivo, ausentes en el DIU que no estuvo expuesto a las soluciones.

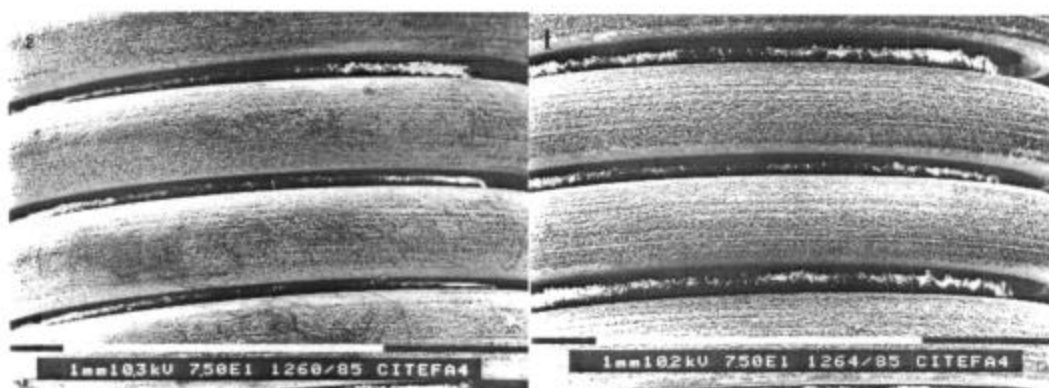


Figura 20- Micrografías obtenidas por MEB de los DIUs inmersos durante 81 días en las soluciones: a) G y b) GU.

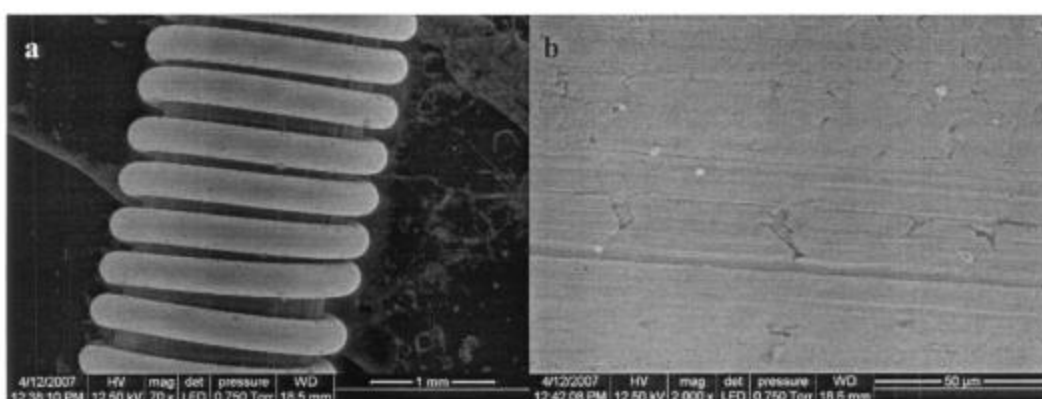


Figura 21- Micrografías obtenidas por MEB del DIU antes de la inmersión: a) 70X y b) 2000X.

A mayor magnificación se pudieron identificar distintas morfologías en los productos de corrosión. En la solución G se observaron dos morfologías diferentes, casos G a) y G b) (Figs. 22 a y b), mientras que en la solución GU todo el material estaba uniformemente atacado (Fig. 23) y su aspecto fue similar al caso G b). En ambos casos se formó sobre la superficie una capa atribuible a Cu_2O . En el caso G a) sería una capa amorfa de Cu_2O mientras que en G b) y en la solución GU sería una capa cristalina de Cu_2O formada sobre la capa amorfa inicial [40].

Morfologías de ataque similares a las del caso G a) se encontraron en ensayos de inmersión en la solución G a pH 6,3 después de 15 días [4] y 12 semanas [23].

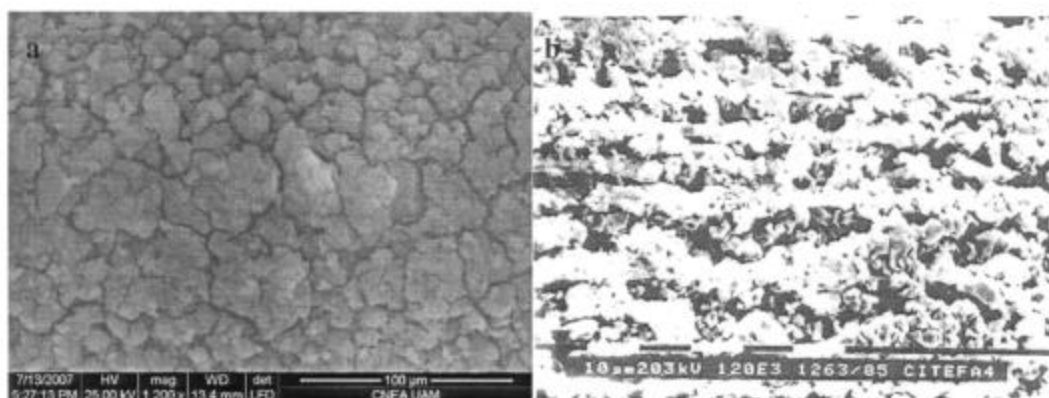


Figura 22- Micrografías obtenidas por MEB de la superficie del DIU expuesto a la solución G a pH 6 durante 81 días. Pueden observarse dos morfologías de ataque: a) caso G a y b) caso G b.

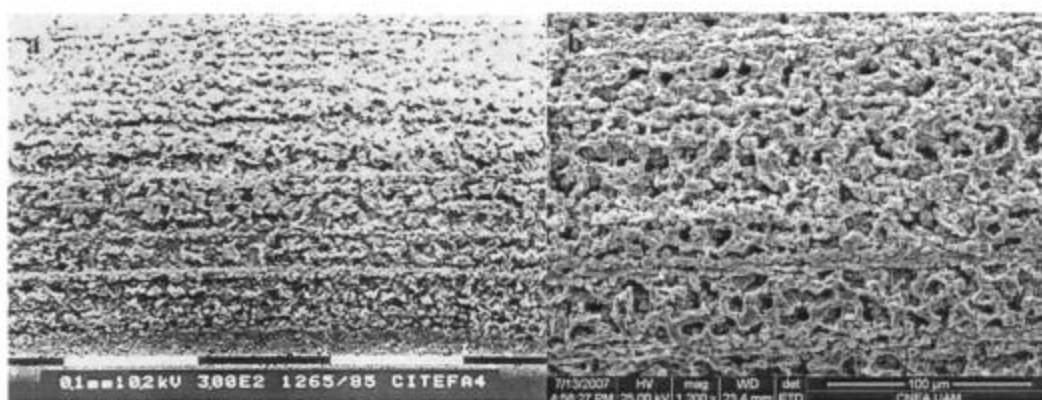


Figura 23- Micrografías obtenidas por MEB de la superficie del DIU expuesto a la solución GU a pH 6 durante 81 días. Puede observarse la misma morfología de ataque que en el caso G b).

Se analizaron con EDAX los productos de corrosión adheridos a la superficie de los DIUs. En la Fig. 24 se muestra el espectro de los productos de corrosión formados en la solución G a pH 6, caso a) y en la Fig. 25 el correspondiente a los productos de corrosión en la solución G a pH 6 caso b), que resultó idéntico al de los productos de corrosión en la solución GU a pH 6. Ambos espectros de las Figs. 24 y 25 son similares y muestran señales de Cu, K, Ca, P, Cl por lo que, a pesar de tener distinta morfología, los componentes de los productos de corrosión serían los mismos. Para analizar adecuadamente los posibles productos de corrosión debe recordarse que estos ensayos fueron realizados en presencia de oxígeno. El P podría estar formando fosfatos, el Ca estaría en forma de carbonatos, el Cu como Cu_2O y CuCl . En presencia de iones Cu (II)

los compuestos $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ y $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ podrían estar presentes como precipitados.

En concordancia con la interpretación de los resultados realizada previamente, en ensayos de inmersión *in vitro* [4,6,20,23] e *in utero* [10] los principales compuestos identificados sobre la superficie del alambre de cobre podrían atribuirse a Cu_2O y CuCl junto con fosfatos y carbonatos.

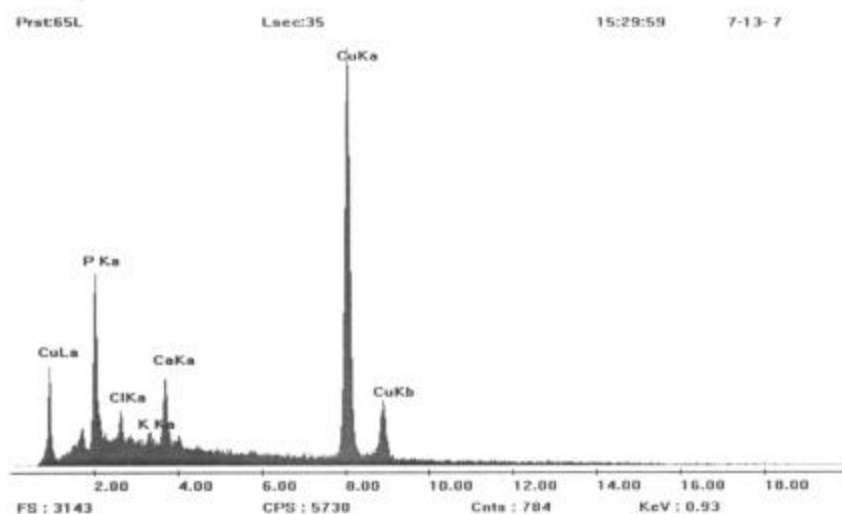


Figura 24- Análisis de EDAX de los productos de corrosión formados sobre la superficie del DIU luego de 81 días de inmersión en la solución G a pH 6, caso a.

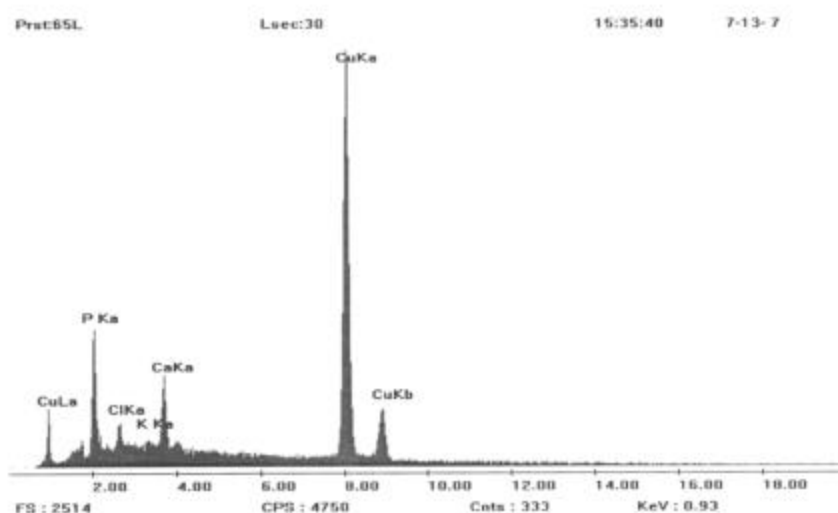


Figura 25- Análisis de EDAX de los productos de corrosión formados sobre la superficie del DIU luego de 81 días de inmersión en la solución G a pH 6, caso b.

1.3.3.3- Corrosión localizada

Con el fin de determinar la existencia de corrosión localizada debajo de los productos de corrosión, los DIUs y los alambres que habían estado inmersos en las soluciones G y GU durante 81 días fueron decapados con solución diluida de ácido sulfúrico. La corrosión localizada podría actuar como concentradora de tensiones y promover la CBT. Se observó ataque generalizado pero no hubo evidencia de ataque localizado. Esto se halla en concordancia con los valores registrados de los potenciales a circuito abierto de los DIUs y de los alambres en las soluciones G y GU reportados en la sección 1.3.3.1. Dichos valores de potencial están en el rango de -0,11 V y -0,12 V, muy inferiores a los valores atribuibles al potencial de picado obtenidos en las medidas potenciodinámicas.

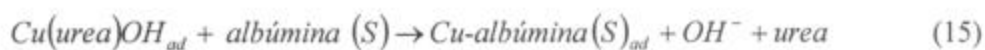
1.3.3.4- Ensayo para evaluar la posibilidad de corrosión por rendijas

Teniendo en cuenta que el alambre de cobre del DIU está enrollado sobre un soporte plástico y podría contener líquido ocluido en los intersticios y generar corrosión por rendijas se simuló dicha condición en el laboratorio. Para ello se procedió a la inserción de un elemento que pudiera simular una región ocluida sobre el alambre (tapón de silicona). En el caso de que se presentara corrosión por rendijas, la hendidura formada podría actuar como concentrador de tensiones ayudando a la propagación de la fisura y a la consecuente aparición de CBT. Pasado el período de inmersión (81 días) se observó mediante MEB la región debajo del tapón. La superficie del alambre no presentaba procesos de corrosión por rendijas ni se observó el tipo y grado de ataque observado en las superficies expuestas a la solución sin obstáculos.

1.3.4- Mecanismo de reacción propuesto para el cobre inmerso en fluidos uterinos

El mecanismo que se propone contempla la existencia de compuestos adsorbidos $\text{Cu}(\text{OH})_{\text{ad}}$, $\text{Cu}(\text{Cl})_{\text{ad}}$ y $\text{Cu}(\text{urea})\text{OH}_{\text{ad}}$ y la formación de complejos con cloruros en el

estado de oxidación Cu (I) así como la oxidación de los iones cuprosos a cúpricos en solución en presencia de oxígeno y formación de complejos con albúmina.



Se indica con *albúmina (S)* que la albúmina se adsorbería en la superficie del cobre a través del azufre (S).

Para las soluciones aereadas, las reacciones propuestas son:



1.4- Conclusiones

♦ El cobre no es susceptible a la CBT ni a la corrosión localizada por picado en el fluido uterino simulado en las condiciones que simulan el ambiente uterino. Aunque en algunas situaciones se observó severa corrosión generalizada con la consecuente reducción de área, los alambres terminaron rompiendo por sobrecarga del ligamento remanente. Consecuentemente, la ruptura de los alambres *in utero* que provocaría la falla prematura del dispositivo estaría relacionada con la reducción de la sección transversal provocada por la corrosión generalizada y no por la CBT como han propuesto algunos autores [5].

♦ Los resultados de las medidas de los tiempos de fractura muestran estrecha correlación con los datos electroquímicos obtenidos mediante curvas de polarización en las distintas condiciones.

♦ Los tiempos de ruptura dependieron de la mayor o menor agresividad de la solución siendo crecientes en el orden $GUA < G < GU$, en concordancia con los resultados de los parámetros electroquímicos.

♦ Los ensayos de tracción a potencial controlado (0,0 V y -0,05 V) ligeramente mayor que el potencial a circuito abierto (entre -0,12 V y -0,11 V) mostraron tiempos de fractura menores que estos últimos. Sin embargo, a pesar de hallarse en una condición donde la pasividad es imperfecta no se observó CBT.

♦ Los estudios potenciodinámicos demostraron que el descenso de pH por debajo de 6 conduciría a una disolución de cobre marcadamente superior a potenciales próximos al de circuito abierto debida probablemente a la ausencia de $Cu(OH)_{ad}$ y $Cu(urea)OH_{ad}$ sobre la superficie. Esto se vio reflejado en un notable descenso del tiempo de fractura, aún en presencia de urea.

♦ Los resultados descriptos previamente explicarían las rupturas de ciertos DIUs luego de un período de exposición menor que el esperado cuando, por alguna causa (cambio de pH, composición del fluido uterino, nivel de oxígeno), el potencial de

corrosión del alambre se desplaza levemente en sentido anódico. Por lo tanto, la variación de la composición de los fluidos uterinos durante el ciclo menstrual y/o procesos infecciosos que generan cambios de pH y concentración de proteínas y urea alterarían la velocidad de disolución del cobre.

♦ Los mecanismos de reacción publicados previamente en relación a la corrosión del cobre en fluidos biológicos simulados no consideran la participación de los iones cloruro o de las moléculas orgánicas en el proceso de disolución. En el presente trabajo, en base a los resultados obtenidos, se planteó un mecanismo de corrosión que contempla la formación de compuestos adsorbidos que contienen urea o albúmina y la oxidación de los iones Cu (I) a Cu (II) en solución.

1.5-Referencias

- 1 d'Arcangues C, Worldwide use of intrauterine devices for contraception, *Contraception*, 75 (2007) S1-S7
- 2 Editorial, Special issue on intrauterine devices and systems, *Contraception*, 75 (2007) S1
- 3 Hagenfeldt K, Intrauterine contraception with the copper-T device. 4. Influence on protein and copper concentrations and enzyme activities in uterine washings, *Contraception*, 6 (1972) 219-230
- 4 Bastidas J M, Cano E, Mora N, Copper corrosion-simulated uterine solutions, *Contraception*, 61 (2000) 395-399
- 5 Mora N, Cano E, Mora E M, Bastidas J M, Influence of pH and oxygen on copper corrosion in simulated uterine fluid, *Biomaterials*, 23 (2002) 667-671
- 6 Bastidas D M, Cano E, Mora E M, Influence of oxygen, albumin and pH on copper dissolution in a simulated uterine fluid, *Eur J Contracep Reprod H C*, 10 (2005) 123-130
- 7 Kosonen A, Thiery M, Corrosion of filamentous intra-uterine copper. The MLCu250 and the MLCu375, *Contraception*, 27 (1983) 85-93
- 8 Edelman D A, van Os W A, Duration of use of copper releasing IUD and the incidence of copper wire breakage, *Eur J Gynecol Reprod Biol*, 34 (1990) 267-272
- 9 Chantler E, Kenway P, Larouk Z, Faragher E B, Morris J, Kosonen A, Allonen H, Elstein M, An analysis of the corrosion process of the Nova-T IUD, *Adv Contraception*, 10 (1994) 287-301
- 10 Chantler E N, Scott K, Isaia Filho C, Elstein M, Faragher E B, Lorimer G W, Brough I, Degradation of the copper-releasing intrauterine contraceptive device and its significance, *Br J Obstet Gynecol*, 91 (1984) 172-181
- 11 Kosonen A, Corrosion of copper in utero, *Fertil Steril*, 30 (1978) 59-65
- 12 Gonen R, Gal-Or L, Zilberman A, Scharf M, *Contraception*, 24 (1981) 657-671
- 13 Farina S B, Duffó G S, Galvele J R, Stress corrosion cracking of copper and silver, specific effect of the metal cations, *Corrosion Science*, 47 (2005) 239-245
- 14 Mori G, Scherer D, Schwentenwein S, Warbichler P, Intergranular stress corrosion cracking of copper in nitrite solutions, *Corrosion Science*, 47 (2005) 2099-2124
- 15 Bianchi G L, Galvele J R, Stress corrosion cracking of pure copper and pure silver in gaseous environments, *Corrosion Science*, 34 (1993) 1411-1417

-
- 16 Jones R.H., Stress-Corrosion Cracking, ASM Internacional, 1996
 - 17 Suzuki Y, Stress corrosion cracking of pure copper in dilute ammoniacal solutions, Corrosion Science, 21 (1981) 353-368
 - 18 Yu J, Parkins R N, Stress corrosion crack propagation in α -brass and copper exposed to sodium nitrite solutions, Corrosion Science, 27 (1987) 159-182
 - 19 Arancibia V, Peña C, Allen H E, Lagos G, Characterization of copper in uterine fluids of patients who use the copper T-380A intrauterine device, Clinica Chimica Acta, 332 (2003) 69-78
 - 20 Zhu J, Xu N, Zhang C, Characteristics of copper corrosion in simulated uterine fluid in the presence of protein, Adv Contraception, 15 (1999) 179-190
 - 21 Zhang C, Xu N, Yang B, The corrosion behaviour of copper in simulated uterine fluid, Corrosion Science, 38 (1996) 635-641
 - 22 Wen F, Xie C, Cai S, Giu Y, Electrochemical behaviour of copper/LDPE composites in the simulated uterine solution, Electrochimica Acta, 51 (2006) 5606-5611
 - 23 Bastidas J M, Mora N, Cano E, Polo J L, Characterization of copper corrosion products originated in simulated uterine fluids and on packaged intrauterine devices, J Mater Sci, 12 (2001) 391-397
 - 24 Elsner C I, Salvarezza R C, Arvia A J, The influence of halide ions at submonolayer levels on the formation of oxide layer and electrodisolution of copper in neutral solutions, Electrochimica Acta, 33 (1988) 1735-1741
 - 25 Chialvo M R G, Salvarezza R C, Vasquez Moll D, Arvia A J, Kinetics of passivation and pitting corrosion of polycrystalline copper in borate buffer solutions containing sodium chloride, Electrochimica Acta, 30 (1985) 1501-1511
 - 26 Modestov A D, Zhou G-D, Ge H-H, Loo B H, A study by voltammetry and the photocurrent response method of copper electrode behaviour in acidic and alkaline solutions containing chloride ions, J Electroanalytical Chem, 380 (1995) 63-68
 - 27 Kar A B, Engineer A D, Dasgupta P R, Srivastava A K, Effect of an intrauterine device on urea content of uterine fluid, Am J Obstet Gynecol, 104 (1969) 607-8
 - 28 Shirai E, Ilzuka R, Notake Y, Fertil Steril, 23 (1972) 522-528
 - 29 Casslén B, Nilsson B, Human uterine fluid, examined in undiluted samples for osmolarity and the concentrations of inorganic ions, albumin, glucose, and urea, Am J Obstet Gynecol, 150 (1984) 877-881

-
- 30 Obradovic D, Husar M, Anelkovic V, Krstic M, Ananijevic-Pandey J, Tufegdzic N, Study of pH values of uterine fluid in users of medicated intrauterine devices, *Jugosl Ginekol Opstet*, 22 (1982) 70-74
- 31 Li W, Zhao H, Teasdale P R, Wang F, Trace metal speciation measurements in waters by the liquid binding phase DGT device, *Talanta*, 67 (2005) 571-578
- 32 Cerchiaro G, Sant'Ana A C, Arruda Temperini M L, da Costa Ferreira A M, Investigations of different carbohydrate anomers in copper(II) complexes with D-glucose, D-fructose, and S-galactose by Raman and EPR spectroscopy, *Carbohydrate Research*, 340 (2005) 2352-2359
- 33 Schröder D, Weiske T, Schwarz, Dissociation behavior of Cu(urea)^+ complexes generated by electrospray ionization, *International Journal of Mass Spectrometry*, 219 (2002) 729-738
- 34 Scendo M, The effect of purine on the corrosion of copper in chloride solutions, *Corrosion Science*, 49 (2007) 373-390
- 35 Yan C W, Lin H C, Cao C N, Investigation of inhibition of 2-mercaptobenzoxazole for copper corrosion, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2815-2821
- 36 Bal W, Christodoulou J, Sadler P J, Tucker A, Multi-metal binding site of serum albumin, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 70 (1998) 33-39
- 37 Lee V E, Schulman J M, Stiefel E I, Lee C C, Reversible precipitation of bovine serum albumin by metal ions and synthesis, structure and reactivity of new tetrathiomallate chelating agents, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101 (2007) 1707-1718
- 38 Chantler E, Critoph F, Elstein M, Release of copper-bearing intrauterine contraceptive device, *Br Med J*, 2 (1977) 288-291
- 39 Chen B, Liang C, Fu D, Ren D, Corrosion behaviour of Cu and the Cu-Zn-Al shape memory alloy in simulated uterine fluid, *Contraception*, 72 (2005) 221-224
- 40 López-Delgado A, Cano E, Bastidas J M, López F A, A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 4140-4147

**Estudio de la corrosión de
aleaciones de magnesio en fluidos
biológicos simulados**

2.1- Introducción

2.1.1- Aplicación del magnesio y sus aleaciones como biomateriales.

Objetivo de la investigación

Los biomateriales metálicos actualmente juegan un rol esencial como implantes ortopédicos. Éstos pueden clasificarse en dos grandes grupos: los materiales de osteosíntesis y sostén, y las prótesis. Los primeros incluyen tornillos, clavos roscados, clavos intramedulares, placas, etc. Su función es la de sostén o soporte interno, intramedular, transóseo, o adosado y fijado al hueso. En general, pueden ser extraídos cuando el proceso biológico reparativo ha terminado, puesto que el hueso es capaz de soportar las exigencias habituales sin su auxilio. A los del segundo grupo se los emplea en el reemplazo total o parcial de un hueso o una articulación, irreparablemente dañado en su morfología, estructura o función [1].

En las aplicaciones de sostén, los materiales más adecuados son los metales debido a su combinación de alta resistencia mecánica y tenacidad a la fractura en comparación con los materiales cerámicos o poliméricos. Los biomateriales metálicos actualmente usados y aprobados incluyen aceros inoxidable, aleaciones de Ti y aleaciones de Co-Cr. La limitación en el uso de éstos, es la posible liberación de iones metálicos y/o partículas tóxicas a través de los procesos de corrosión o desgaste, que generarían cascadas inflamatorias las cuales reducirían la biocompatibilidad y causarían la pérdida de tejido óseo.

Otra limitación es que el módulo elástico de los biomateriales metálicos actuales no concuerda bien con el del tejido óseo natural, resultando en un efecto llamado “stress shielding”. Éste es producto del inadecuado proceso de transferencia de carga entre el hueso y el implante, lo cual genera concentraciones de tensiones en la interfase entre el implante y el hueso. De esta forma se reduce la estimulación del crecimiento del nuevo hueso, lo cual a su vez disminuye la estabilidad del implante.

Los biomateriales metálicos de sostén (placas, tornillos o clavos usados para asegurar fracturas) quedan fijos durante el período de curación del hueso y deben ser removidos mediante un segundo procedimiento quirúrgico luego que el tejido ha sanado

lo suficiente. El hecho de repetir la cirugía aumenta no sólo los costos en el sistema de salud, sino también la posterior morbosidad del paciente [2], entendiéndose por tal a aquello que causa enfermedad o concierne a ella.

El magnesio es un metal excepcionalmente liviano siendo su densidad de $1,74 \text{ g/cm}^3$, es decir que es 4,5 veces menos denso que el acero. La tenacidad a la fractura del magnesio es mayor que los biomateriales cerámicos como la hidroxiapatita, mientras que el módulo elástico y límite de fluencia a la compresión del magnesio son más cercanos a las del hueso que en otros materiales metálicos usados para implantes (Tabla 1). Además, el magnesio es esencial en el metabolismo humano y se encuentra naturalmente en el tejido óseo. Es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano con aproximadamente la mitad del total del magnesio fisiológico acumulado en el tejido óseo [2].

Tabla 1- Propiedades físicas y mecánicas de varios materiales usados en implantes en comparación con el hueso.

Propiedades	Hueso	Magnesio	Aleaciones de Ti	Aleaciones Co-Cr	Aceros inoxidables	Hidroxiapatitas sintéticas
Densidad (g/cm^3)	1,8 - 2,1	1,74 - 2,0	4,4 - 4,5	8,3 - 9,2	7,9 - 8,1	3,1
Módulo elástico (GPa)	3 - 20	41 - 45	110 - 117	230	189 - 205	73 - 117
Límite de fluencia a la compresión (MPa)	130 - 180	65 - 100	758 - 1117	450 - 1000	170 - 310	600
Tenacidad a la fractura ($\text{MPam}^{1/2}$)	3 - 6	15 - 40	55 - 115	-	50 - 200	0,7

La corrosión, el mayor inconveniente que se presenta en el uso de magnesio en aplicaciones industriales, es lo que lo hace prometedor para su aplicación como biomaterial. Su baja resistencia a la corrosión, especialmente en medios acuosos, lo posibilita para su uso como implante biodegradable. La corrosión *in vivo* de los implantes base magnesio involucraría la formación de óxidos e hidróxidos solubles no

tóxicos que podrían ser excretados inocuamente a través de la orina [3]. Debido al rol funcional y presencia en el tejido óseo, el magnesio posee efectos estimulatorios en el crecimiento de nuevo tejido óseo [3]. Por lo tanto, se ha propuesto al magnesio y sus aleaciones como posibles biomateriales aplicables como implantes ortopédicos de soporte livianos y degradables. Para cumplir su objetivo deberá permanecer en el cuerpo y mantener su integridad mecánica durante 12-18 semanas mientras el tejido óseo sana, hasta que finalmente sea reemplazado por éste [2].

La principal ventaja que presentan los materiales biodegradables es que se evita una segunda intervención quirúrgica para su extracción. Además, como se ha mencionado anteriormente, la alta resistencia de los implantes metálicos usados actualmente en fijación puede llevar a problemas debido al efecto “stress shielding” mientras que un implante bioabsorbible permite que el hueso aumente su resistencia transfiriendo lentamente el peso al mismo mientras sana.

El conocimiento del mecanismo de corrosión del magnesio y sus aleaciones resulta de gran importancia ya que provee de las bases para el diseño de materiales para osteosíntesis con mejor resistencia a la corrosión. El objetivo del presente trabajo ha sido analizar comparativamente el comportamiento frente a la corrosión de la aleación de magnesio monofásica AZ31 con diferentes tratamientos termomecánicos en medios que contienen distintos componentes de los fluidos biológicos. A tal fin, se realizaron ensayos electroquímicos que incluyen curvas de polarización potenciodinámicas y medición de potencial a circuito abierto en distintas soluciones salinas con y sin el agregado de componentes orgánicos.

2.1.2- Desempeño biológico del magnesio y sus aleaciones

Estudios *in vivo* [3,4] han demostrado que ciertas aleaciones de magnesio son adecuadas como biomaterial degradable para uso como implantes médicos. Witte et al. [3, 4] evaluó la degradación *in vivo* de aleaciones de magnesio que contenían Al y Zn (AZ31 (3% Al, 1% Zn) y AZ91 (9% Al, 1% Zn)) y otras con combinaciones de elementos de tierras raras (WE43 (4% Y, 3% mezcla de tierras raras) y LAE442 (4% Li, 4% Al, 2% mezcla de tierras raras)). Los implantes consistían en barras de 1,5 mm de

diámetro y 20 mm de largo, insertados en el fémur de cerdos de Guinea. Todas las aleaciones de magnesio estudiadas presentaron degradación durante las 18 semanas de implantación. Paralelamente se observó un incremento significativo de tejido óseo en todos los grupos de las aleaciones de magnesio implantadas. En todos los casos se detectaron burbujas de gas subcutáneo dentro de la primera semana luego de la cirugía, que desaparecieron luego de 2-3 semanas. Sin embargo, el hidrógeno no era el componente principal de dicho gas y no se observaron efectos adversos. La aleación LAE442 presentó la menor velocidad de corrosión mientras que AZ31, AZ91 y WE43 se degradaron a velocidades similares [3]. Se realizaron mapas de elementos con EDX para analizar la capa de productos de corrosión, la cual contenía altos niveles de calcio y fósforo. Los análisis de difracción de rayos X sugerían que se había formado fosfato de calcio amorfo *in vivo* en la superficie del metal [3].

Un recubrimiento de composición similar se observó en la capa de corrosión de magnesio puro incubado en medios fisiológicos simulados [5]. Se ha sugerido que la precipitación de fosfato de calcio en la superficie generaría una posible mejora en el crecimiento y adhesión de las células que permitiría inducir la osteoconductividad y retardar el proceso de corrosión del magnesio [3,5].

Mientras que el magnesio es un ión que predomina en el cuerpo humano y los implantes base magnesio han sido usados *in vivo* sin signos de reacciones adversas, se requiere de mayor información para confirmar su uso seguro. Se ha llevado a cabo una evaluación preliminar *in vitro* de la citotoxicidad del magnesio puro en células medulares de ratón [5]. En dicho estudio no se observaron signos de lisis celular como tampoco efectos inhibitorios en el crecimiento debido a la presencia de magnesio.

Es importante destacar que serán necesarias más investigaciones para descartar la toxicidad y comprobar la biocompatibilidad, integridad mecánica, procesos de degradación *in vivo* y respuesta ósea de los implantes de magnesio y sus aleaciones. Sin embargo, los ejemplos anteriores respaldan la viabilidad del magnesio y sus aleaciones como implantes ortopédicos livianos, degradables, compatibles y posiblemente activos biológicamente.

2.1.3- Posibles mejoras de las propiedades del magnesio frente a la corrosión

La dificultad principal en el uso del magnesio puro como material implantable es que se corroe rápidamente en el sistema fisiológico de pH 7,4-7,6 y con alto contenido de cloruros, perdiendo su integridad mecánica antes de que el tejido óseo haya sanado lo suficiente y produciendo gas hidrógeno en el proceso de corrosión a una velocidad que es muy alta como para que pueda ser repartido por el tejido huésped [3].

Por este motivo se deberá disminuir la velocidad de corrosión del magnesio usando elementos aleantes, capas protectoras o recubrimientos o modificando su microestructura para obtener un material de implante biodegradable biocompatible con un proceso de biodegradación específico y una velocidad de evolución de hidrógeno tolerable.

Mediante la apropiada aleación del magnesio se ha logrado mejorar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión. Existen dos grupos principales de aleaciones de magnesio. El primero, denominado AZ, incluye a las aleaciones que contienen 2-10% Al combinado con menores adiciones de Zn y Mn. El segundo grupo consiste en magnesio aleado con varios elementos como tierras raras en combinación con otros metales tales como Zn, Y o Ag. Si bien este último grupo en general presenta mejores propiedades frente a la corrosión, son más costosos debido al mayor precio de sus aditivos y a que el proceso de manufactura es más especializado [6].

Los recubrimientos típicos para magnesio incluyen procesos húmedos como conversión química, anodización y plating. La alta reactividad química del magnesio puede afectar la calidad de tales recubrimientos ya que se oxida fácilmente en contacto con aire húmedo o agua para formar una capa gruesa óxido/hidróxido [7,8].

A través de procesados termomecánicos en aleaciones monofásicas, como AZ31 (3% Al, 1% Zn), se ha modificado la microestructura demostrando que el refinamiento de granos altera la velocidad de degradación evaluada en ensayos de inmersión [7,9]. También en las aleaciones bifásicas AZ91 (9% Al, 1% Zn) y AZ63 (6% Al, 3% Zn) se han ensayado distintos tratamientos térmicos que mediante la modificación de la microestructura y distribución y composición de las fases se obtienen distintas propiedades frente a la corrosión [6,8,10,11].

De acuerdo a estos antecedentes, en el presente trabajo se analizará el efecto de diferentes microestructuras resultantes de dos tratamientos termomecánicos distintos sobre el proceso de corrosión de la aleación monofásica AZ31.

2.1.4- Composición y microestructura de las aleaciones AZ

Las aleaciones de magnesio del tipo AZ están compuestas típicamente por una matriz de granos α con la fase β precipitada a lo largo de los bordes de grano α . La matriz α es una solución sólida Mg-Al-Zn con igual estructura cristalina que el magnesio puro [12]. La fase β es el intermetálico $Mg_{17}Al_{12}$ que a veces se encuentra como Mg_4Al_3 [12] y está presente en las aleaciones de magnesio con contenidos de Al mayores a 2 % [13]. Sin embargo, para aleaciones que han sido tratadas térmicamente mediante homogeneizado y templado, la solución sólida supersaturada puede permanecer estable como en el caso de las aleaciones AZ31 y AZ61 [14] obteniéndose aleaciones monofásicas.

El efecto del aluminio en las aleaciones de magnesio es en general el de aumentar la resistencia a la corrosión. En la solución sólida α , la misma depende estrechamente de su contenido de Al [15] y se ha observado que el aumento de Al en dicha fase aumenta la resistencia a la corrosión en condiciones de pH neutro y en presencia de cloruros [11,13,16,17]. Es probable que dicho efecto esté ligado a la alteración de la capa de hidróxido formada en la superficie [18]. A su vez, en las aleaciones bifásicas en general se cree que el efecto benéfico del Al es el resultado de la precipitación de la fase β , que posee un rol importante como barrera a la corrosión si se halla distribuida homogéneamente.

La presencia de Zn en aleaciones binarias o terciarias tiene un efecto decisivo en las características de la capa superficial [18] aumentando la estabilidad del óxido [14]. En general, provoca que las fases α y β sean más nobles [11]. También se cree que el Zn aumenta el límite de tolerancia en las aleaciones Mg-Al a los tres contaminantes principales (Fe, Cu, Ni) aunque el agregado de Zn se limita al 1-3 % debido a que mayores adiciones provocan un aumento en la velocidad de corrosión [6].

Es importante aclarar que para cada una de las impurezas (Fe, Cu, Ni, Co) es posible definir un límite de tolerancia a partir del cual la velocidad de corrosión aumenta considerablemente [6,19]. Aunque hasta ahora no se ha establecido ningún modelo que explique el límite de tolerancia, se reconoce que está relacionado con la baja solubilidad de estos elementos en solución sólida en la matriz de la aleación de magnesio. Cuando se excede dicho límite, es posible que durante la solidificación los elementos segreguen y luego actúen como sitios catódicos activos [6,19]. En algunos casos, aún cuando la concentración es menor que el límite de tolerancia, la velocidad de corrosión puede aún variar en un amplio rango dependiendo del método de manufactura [19].

2.1.5- Corrosión del magnesio y sus aleaciones monofásicas: antecedentes

El magnesio es un metal muy activo (a 25 °C posee un potencial estándar (Mg^{+2}/Mg) de $-2,372 V_{NHE}$ [20]) que presenta alta susceptibilidad a la corrosión. En solución acuosa el potencial de corrosión a circuito abierto del magnesio es de alrededor de $-1,7 V_{NHE}$ [19] lo que implicaría que el metal desnudo no está en contacto con la solución.

Cuando el magnesio puro interacciona con aire húmedo se forma una capa inicial parcialmente hidratada y defectuosa de MgO [21]. Si el magnesio se sumerge en agua pura, la capa interna de MgO formada al aire se mantiene con la misma composición y grosor en la interfase con el metal puro, mientras que se forma una capa de $Mg(OH)_2$ externa que aumenta en grosor con el tiempo de inmersión [21,22].

En el caso de aleaciones de magnesio binarias (Mg-3% Al, Mg-8% Al [23,24], Mg-14,4% Al [13]) o terciarias (AZ31 y AZ61 [14]) monofásicas α , la capa formada al aire o en presencia de vapor de agua a temperatura ambiente consiste en sustrato/Mg-Al-óxido/MgO, siendo la capa de óxido intermedia una mezcla de MgO y Al_2O_3 disociada. Cuando las aleaciones son inmersas en agua pura a temperatura ambiente durante 48 h [14,24] se observa una tercer capa consistente en una mezcla de $Mg(OH)_2$ amorfo y MgO cristalino. Debido a que la morfología, estructura y composición de las

capas internas observadas fueron similares a las formadas al aire, los autores sugieren que las capas intermedias también son similares a las formadas al aire, antes de la exposición al agua.

También se ha estudiado la composición de las capas formadas en la aleación monofásica α AZ21 en soluciones con alto contenido de cloruros (1 M NaCl a pH 11) [12]. En este caso las capas fueron similares a las obtenidas en agua pura: una interna rica en Al_2O_3 , una intermedia constituida principalmente de MgO y una externa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En cuanto al mecanismo de corrosión, se ha sugerido que la fase α de las aleaciones AZ posee un mecanismo de corrosión similar al del magnesio puro [19] por ser este elemento el que se detecta principalmente en los productos de corrosión de dicha fase. En presencia de agua, la disolución del magnesio procede a través de una reacción electroquímica que produce hidróxido de magnesio y gas hidrógeno. La reacción global es:



Que puede escribirse en términos de las reacciones parciales catódica y anódica:



Y la formación de la capa de hidróxido mediante la siguiente reacción química:



De acuerdo a la reacción de evolución de hidrógeno (reacción 2) en los sitios catódicos se produce un aumento local del pH que estabiliza la capa protectora de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cuando su valor es mayor que 10,5, el cual corresponde al valor de pH de saturación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Aunque la capa de hidróxido es poco soluble en agua, sufre severa corrosión localizada en presencia de iones cloruro a través de la reacción del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con estos iones que forman MgCl_2 altamente soluble. Hasta el presente ha habido mucho interés

en el proceso de corrosión del magnesio y sus aleaciones en soluciones estándar de NaCl (entre 35 y 50 g/L o 0,6 y 0,85 M) debido a la posibilidad de utilizar estos materiales en aplicaciones aeroespaciales o automotrices. De estos estudios se ha concluido que el valor de concentración crítico de iones cloruros necesarios para el inicio de picado aumenta con el aumento de pH [17,25,26]. También se ha reportado que se produce un aumento en la velocidad de corrosión con el aumento de la concentración de iones cloruro [17,26]. Una particularidad observada en la corrosión localizada del magnesio y sus aleaciones en estas soluciones es que se observa a su potencial de corrosión a circuito abierto o a potenciales levemente más positivos que éste [11,12,16,19,27]. Es necesario tener en cuenta que las concentraciones utilizadas en estos estudios son muy superiores a la concentración fisiológica de cloruros que se encuentra en el orden de 0,15 M [2]

Otra característica del proceso de picado en el magnesio es que posee una tendencia inherente a ser autolimitada [19] a diferencia de otros materiales como los aceros donde es autocatalítica. Esto se debe a que uno de los productos de la reacción catódica es OH^- lo que genera aumento en el pH y la estabilización local de la capa de hidróxido de magnesio y la disminución de la tendencia a la corrosión.

También se observa en el magnesio y sus aleaciones el fenómeno conocido como Negative Difference Effect (NDE). Este fenómeno surge de la observación experimental de que la velocidad de la reacción de evolución de hidrógeno aumenta con el aumento de polarización anódica en vez de disminuir. Otra observación experimental es que a través de medidas de pérdida de peso en condiciones galvanostáticas se obtiene mayor disolución anódica del magnesio y sus aleaciones que las calculadas usando las Leyes de Faraday [28]. Se han sugerido varios modelos para explicar este efecto en el magnesio: a) Capa superficial parcialmente protectora [27,29]: el NDE se atribuye a la ruptura de una capa parcialmente protectora en la superficie del magnesio durante la disolución anódica. Se asume que el recubrimiento de la capa disminuye a medida que la densidad de corriente o el potencial externo aumentan; b) Formación del ión magnesio monovalente metaestable [30]: la disolución del magnesio se llevaría a cabo en dos etapas, la primera electroquímica ($\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^+ + e^-$) y la segunda química ($2\text{Mg}^+ + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2$), asumiendo que el ion Mg^+ es un intermediario; c) Modelo del debilitamiento de partículas [13,29]: explica el NDE en términos del debilitamiento y desprendimiento de partículas de segundas fases o inclusiones durante

la corrosión. Las segundas fases e inclusiones presentes en las aleaciones de magnesio son catódicas con respecto a la matriz, la cual sufre corrosión galvánica local en el borde de la partícula que finalmente se desprendería resultando en una pérdida de masa mayor que la debida sólo a la disolución electroquímica; d) Formación de hidruro de magnesio [29]: el hidruro de magnesio puede formarse a potenciales suficientemente negativos ($Mg + 2H^+ + 2e^- \rightarrow MgH_2$) y la liberación de hidrógeno se produciría por la reacción de descomposición del hidruro ($MgH_2 + 2H_2O \rightarrow Mg^{2+} + 2OH^- + 2H_2$), el cual es inestable en presencia de agua lo que da lugar al desprendimiento de dos moles de H_2 por cada mol de Mg^{2+} ; e) Modelo de ruptura de la capa pasiva [18]: este modelo combina los modelos a y b. Propone que hay un aumento de área libre de capa en la superficie con el aumento de potencial aplicado. En las áreas libres de capa protectora, la corrosión del magnesio ocurriría a través de la producción de iones magnesio monovalente ($Mg \rightarrow Mg^+ + e^-$) y la subsiguiente generación de hidrógeno ($2Mg^+ + 2H_2O \rightarrow 2Mg^{2+} + 2OH^- + H_2$).

Por otra parte, se ha determinado [13] que la poca resistencia a la corrosión de las aleaciones AZ se debe a la susceptibilidad a la corrosión galvánica interna causada por las segundas fases catódicas con respecto a la matriz α . Además de la fase β , presente sólo en las aleaciones bifásicas, los cátodos más potentes son las fases ricas en Fe, en especial la fase intermetálica AlFeMn [11,25], en base a su potencial y bajo sobrepotencial de hidrógeno. También son perjudiciales las fases intermetálicas AlMn₂ y Mg₂Pb mientras que la fase Mg₂Si parece no tener influencia [18].

En las aleaciones AZ monofásicas α no se ha observado corrosión intergranular [12,31] como tampoco susceptibilidad a la corrosión por rendija, ya que el magnesio es relativamente insensible a la diferencia de concentración de oxígeno [18,32].

Como se ha anticipado, existe una importante información acerca de la corrosión del magnesio en soluciones de interés industrial y poco se ha estudiado con respecto a su comportamiento en fluidos biológicos. Además, los estudios sobre la corrosión del magnesio y sus aleaciones en fluidos fisiológicos simulados que se han llevado a cabo, han sido enfocados principalmente hacia el estudio de la composición de las capas de corrosión formadas en ensayos de inmersión y a la velocidad de corrosión [5,7,8,33,34], y también hacia los tiempos de degradación de diferentes aleaciones [34,35]. En la mayoría de estos estudios se utilizaron soluciones con composición iónica similar a la del suero pero que no contiene agentes buffer como en los fluidos biológicos donde el

valor de pH es del orden de 7. Esto provoca que dentro de las primeras horas de los ensayos el pH de la solución aumente hasta valores cercanos a 10,5 lo que provoca una disminución en la velocidad de corrosión y la formación de $Mg(OH)_2$ como producto de corrosión, que en general no se observa en los ensayos *in vivo*, por lo cual no simulan bien el comportamiento que tendrían las aleaciones en condiciones reales. Además, sólo en alguno de ellos se ha incorporado componentes orgánicos en las soluciones [36,37]. Estos últimos podrían tener gran influencia en el comportamiento frente a la corrosión a través de la modificación de las características de la capa de corrosión debido a fenómenos de adsorción y quelación [36].

2.2- Materiales y métodos

2.2.1- Materiales

Se utilizó la aleación de magnesio AZ31 de composición nominal en peso 3% Al, 1% Zn, 0,2 % Mn y Mg (balance) provistas por la empresa Magnesium Elektron. La composición química de la aleación es (% peso): 3% Al, 0,75% Zn, 0,25% Mn, 0,005% Si, balance de Mg. La aleación se recibió en forma de chapa y de lingote colado y solubilizado.

La chapa de 3 mm de denominación ASTM AZ31B-O (material recocido y recristalizado) fue denominada AZ31-LC. Las muestras obtenidas a partir del lingote colado y solubilizado AZ31 fueron tratadas térmicamente con un recocido de 2 horas a 450°C. A éstas se le realizó un procesamiento termomecánico posterior consistente en dos pasos sucesivos: I) una pasada por extrusión angular a 250°C, II) una laminación severa de 12 mm a 3 mm de espesor final a 300°C. Estas muestras fueron denominadas AZ31-L2.

A través de análisis metalográfico se logró reconocer la microestructura resultante. Con tal propósito las probetas fueron incluidas en resina epoxi y luego pulidas mecánicamente a través de lijas de carburos de silicio de diferentes granulometrías para luego efectuar pulidos a espejo en diferentes discos afelpados con pastas de diamante de hasta 1 micrómetro de granulometría. Una vez pulidas las probetas se las sometió a un tratamiento de ataque químico para revelar su microestructura. La solución utilizada se preparó con *Acetic-picral* (5 ml ácido acético, 6 g ácido pícrico, 10 ml agua, 100 ml etanol (95%)) [38].

2.2.2- Composición del medio electrolítico utilizado

La Tabla 2 muestra la composición de las soluciones utilizadas como medios electrolíticos. Las mismas fueron preparadas con agua bidestilada. La solución conocida

comercialmente como Phosphate Buffer Solution (PBS) es utilizada frecuentemente como modelo para simular fluidos biológicos, con pH de 7,2, aunque su concentración de fosfatos (10 mM) es mucho mayor que la presente en fluidos biológicos reales (0,7-1,4 mM) [39]. Con el fin de analizar el efecto de los iones fosfatos y cloruros en forma independiente, se prepararon también soluciones con la misma concentración de fosfatos que el PBS pero sin cloruros (PBSsCl) y soluciones de NaCl 8 g/L (sNaCl). Aunque la solución sNaCl no es un buffer, no se observaron variaciones significativas en el pH del medio al finalizar los ensayos, manteniéndose en un valor alrededor de $7,0 \pm 0,2$. Sin embargo, no se descartan posibles variaciones a nivel de la interfase. Para analizar el efecto de las proteínas en el comportamiento electroquímico se agregó albúmina bovina en concentraciones 1 g/L y 10 g/L a las soluciones PBS y sNaCl. La albúmina representa la mayor fracción de proteína en el suero siendo su concentración fisiológica entre 30 y 50 g/L [40,41].

Tabla 2- Composición de las soluciones utilizadas como medio electrolítico (g/L).

Solución	NaCl	KCl	KH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	Albúmina
PBS	8	0,2	0,2	1,15	-
PBSsCl	-	-	0,2	1,15	-
sNaCl	8	-	-	-	-
PBS-Alb1	8	0,2	0,2	1,15	1
PBS-Alb10	8	0,2	0,2	1,15	10
NaCl-Alb1	8	-	-	-	1

2.2.3- Ensayos electroquímicos

Se realizaron ensayos de polarización potenciodinámica y medidas de potencial a circuito abierto. La celda utilizada en las mediciones posee paredes dobles que permiten la circulación de agua a temperatura constante. Todas las medidas se realizaron a $37,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Los electrodos utilizados en las medidas fueron incluidos en resina epoxi con área expuesta de $0,785 \text{ cm}^2$. Previo a cada ensayo las probetas fueron pulidas con esmeriles de distintos grados hasta 1500 y enjuagadas con etanol. Se empleó como contraelectrodo una placa de platino y como electrodo de referencia uno

de calomel saturado (ECS). Todos los valores de potenciales en el texto están referidos al ECS. Antes de cada ensayo se deaereó el medio con nitrógeno puro durante 60 minutos. Los ensayos de polarización potenciodinámicos se realizaron a una velocidad de barrido de 10 mV/s entre los límites de potencial -1900 mV y -1300 mV. En los ensayos de medida de potencial a circuito abierto se registraron los valores de potencial durante 54 minutos. Todos los ensayos se llevaron a cabo por triplicado y resultaron repetitivos.

Luego de cada medida, los electrodos se enjuagaron con agua bidestilada y se dejaron secar a temperatura ambiente para su posterior observación en el microscopio óptico (MO).

2.3- Resultados y Discusión

2.3.1- Microestructura de la aleación

El análisis metalográfico de las muestras AZ31-LC reveló granos equiaxiales de tamaño promedio 25,7 μm (Figs. 1 a y b). La microestructura es monofásica α con precipitados discontinuos probablemente correspondientes al intermetálico MnAl_2 (partículas oscuras) [38] que se observan en general en este tipo de aleaciones con contenidos de 0,25 % Mn [16]. En las Figs. 2 a y b se muestran las probetas de AZ31-LC con pulido a espejo donde se puede ver que los precipitados presentan formas redondeadas.

El análisis metalográfico de las muestras AZ31-L2 mostró que el tamaño de grano es entre 5 y 6 veces menor al de las muestras AZ31-LC, es decir 4-5 μm (Figs. 3 a y b). También, se ven algunas zonas que presentan granos más grandes, indicio de que la recrystalización no fue totalmente homogénea (Fig. 3 a). Para la aleación AZ31, las temperaturas de solidus y liquidus son 605 y 630°C, respectivamente. Al realizar el tratamiento termomecánico por encima de 0,5 T_m es posible que se haya suprimido la recrystalización dinámica y el crecimiento de grano [9]. Como en el caso anterior, la microestructura es monofásica α con precipitados discontinuos, probablemente correspondientes al intermetálico MnAl_2 (partículas oscuras) [38]. Del análisis de las probetas pulidas a espejo (Figs. 4 a y b) se observó que en este caso los precipitados son de menor tamaño que en el caso de AZ31-LC, de forma alargada y frecuentemente alineadas debido al procesado termomecánico.

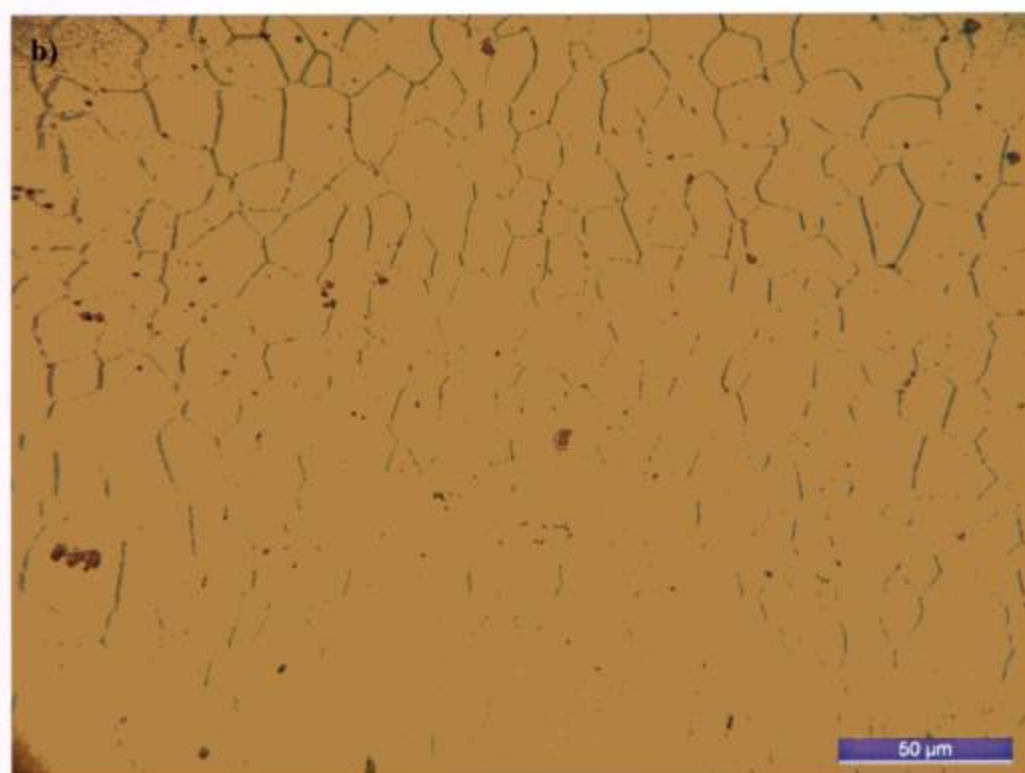
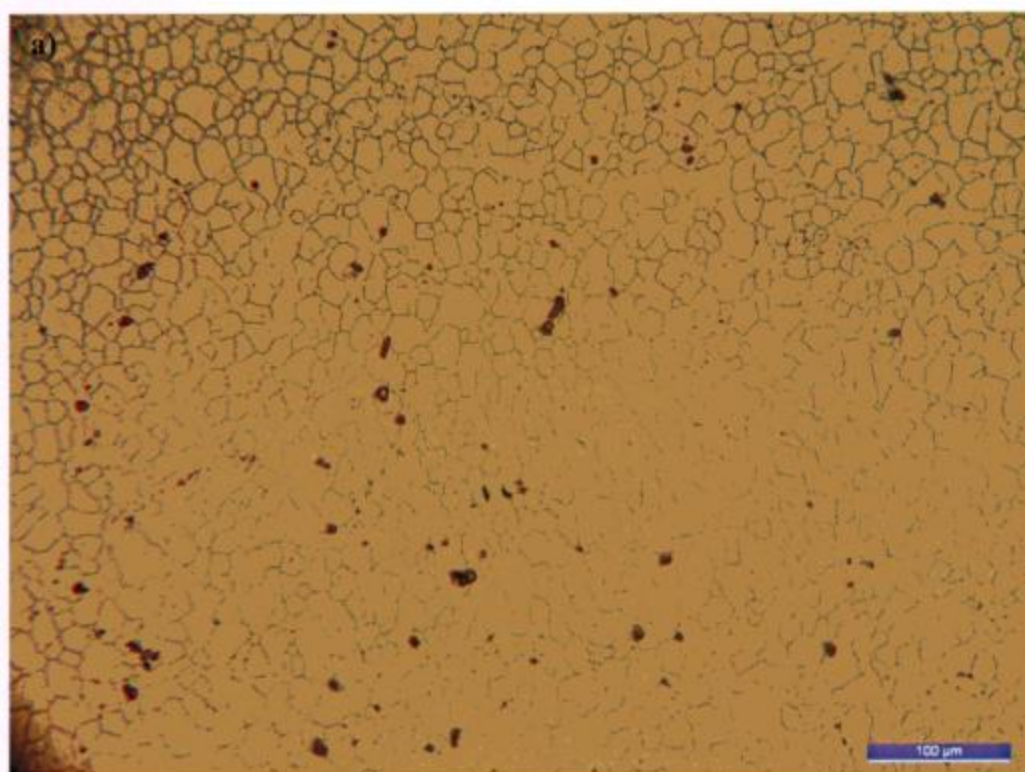


Figura 1- Microestructura de AZ31-LC con ataque químico.

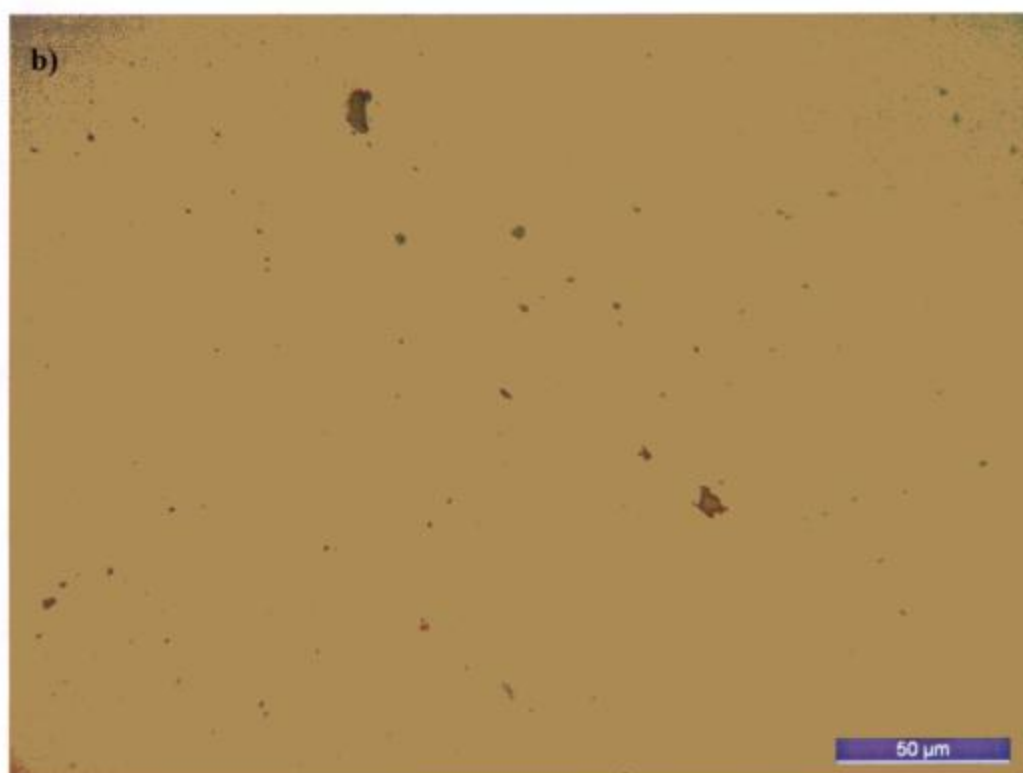
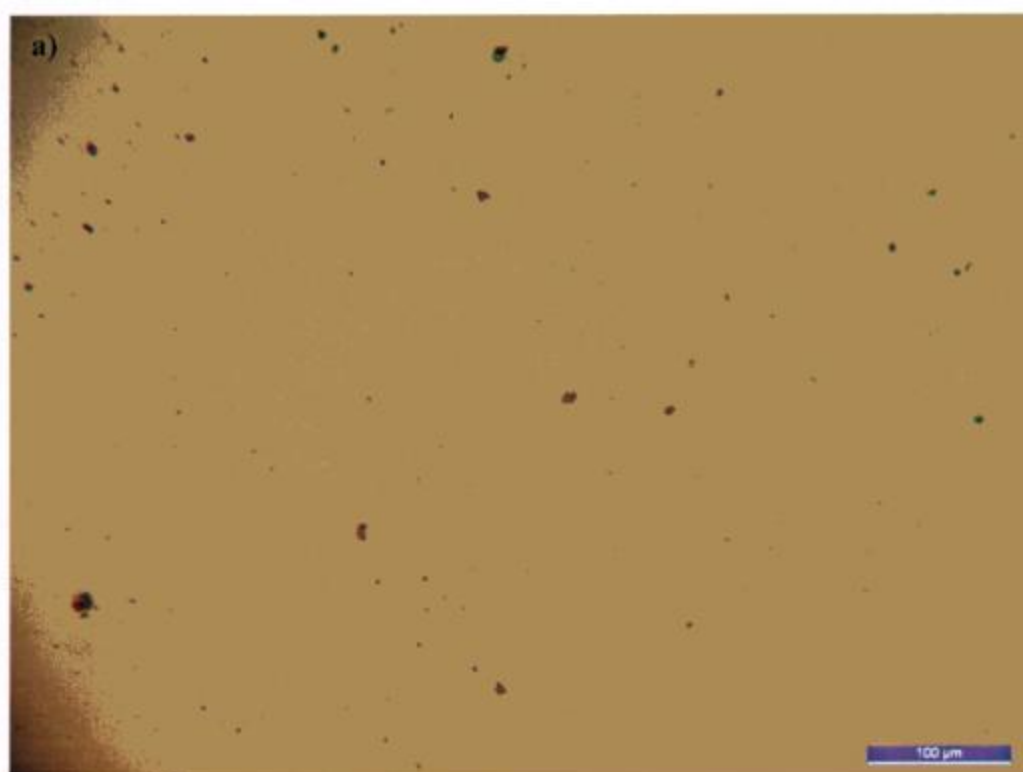


Figura 2- Microestructura de AZ31-LC pulido a espejo y sin ataque químico.

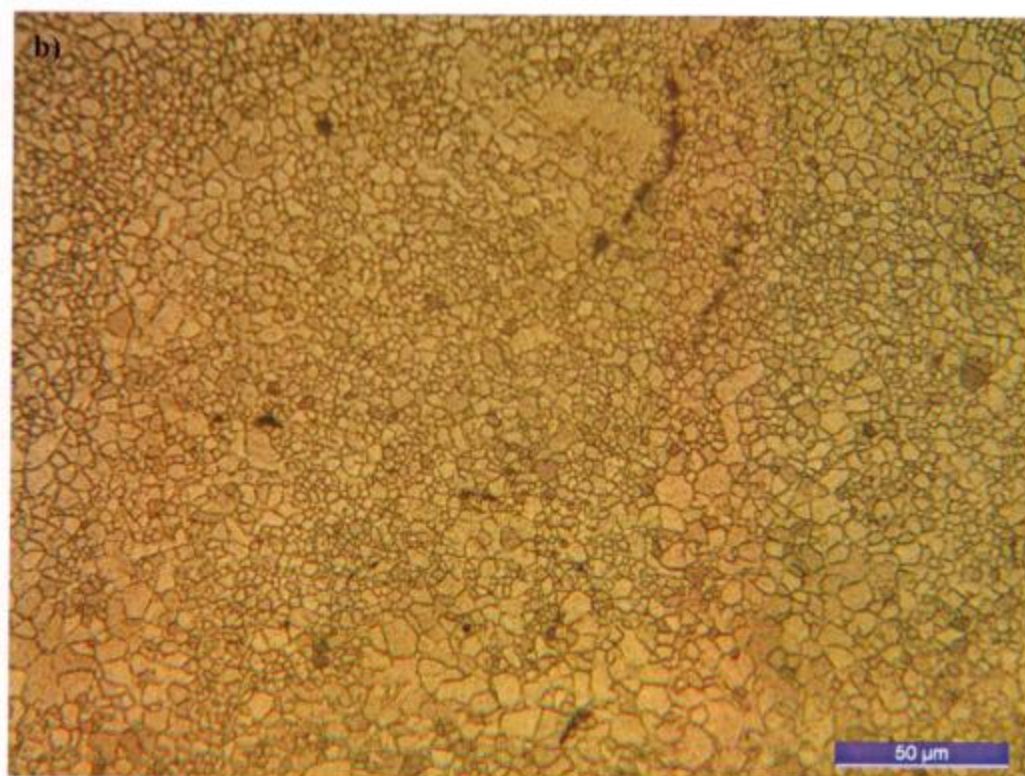


Figura 3- Microestructura de AZ31-L2 con ataque químico.

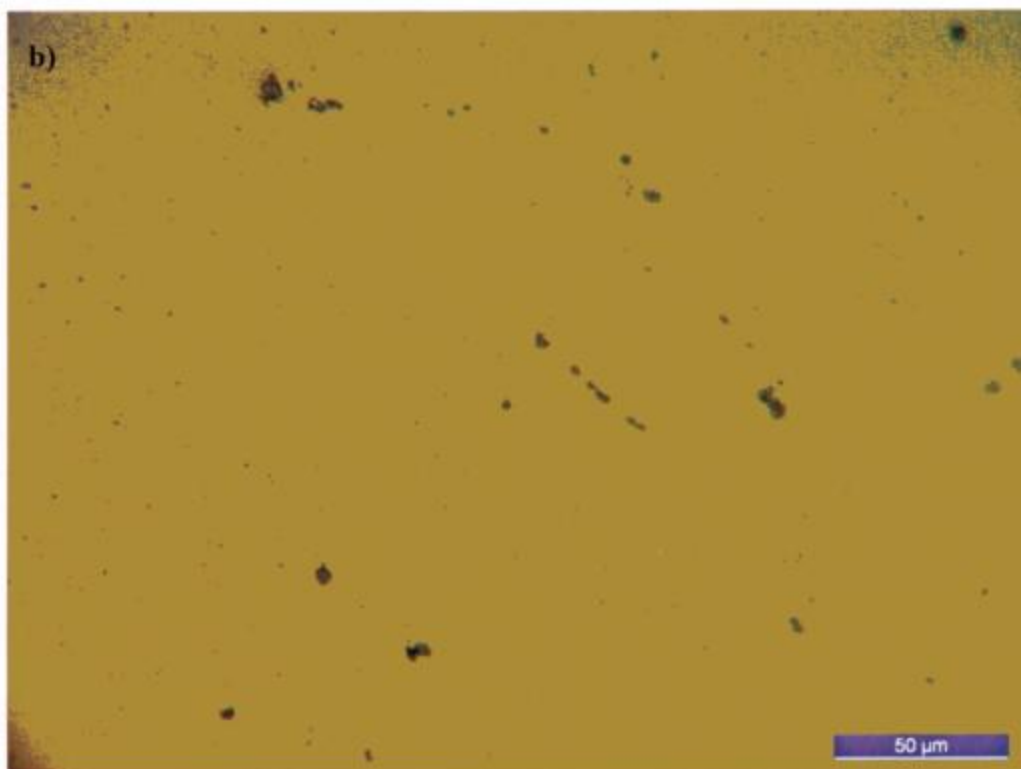
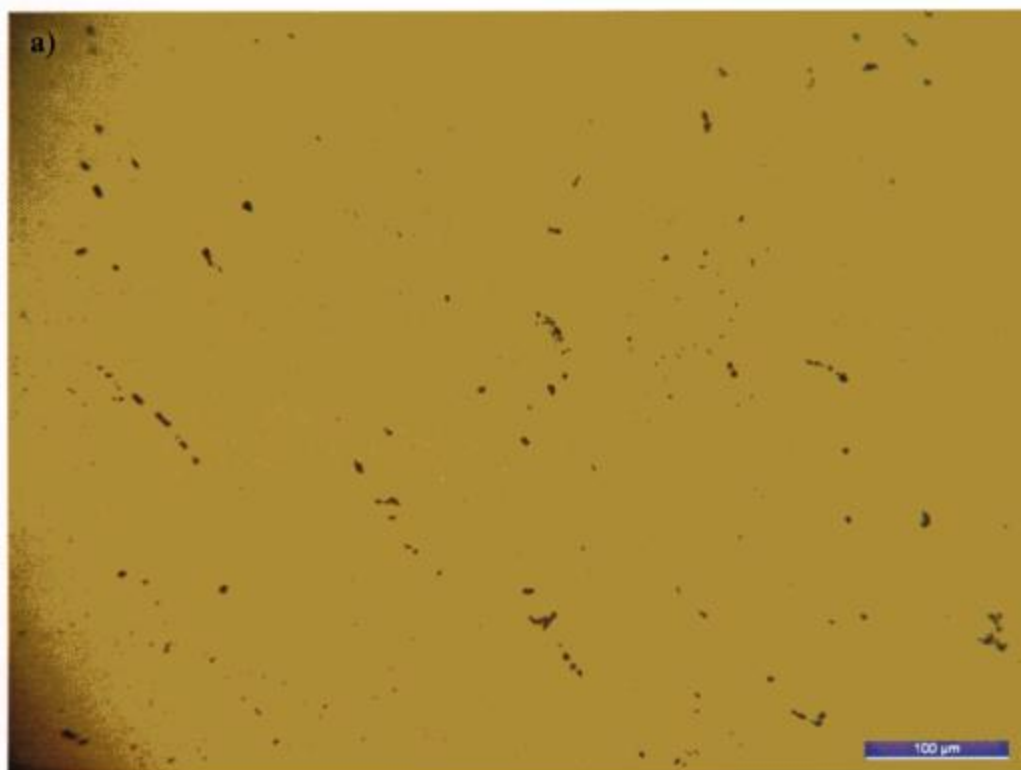


Figura 4- Microestructura de AZ31-L2 pulido a espejo y sin ataque químico. Se observa la alineación de los precipitados.

2.3.2- Curvas de polarización potenciodinámicas

Las curvas de polarización (Figs. 5 y 6) pueden dividirse en tres regiones de potenciales. Una primera región I de altas corrientes catódicas, desde -1900 mV hasta el potencial de corrosión seguida de dos regiones II y III. La región II presenta una baja pendiente y reducidos valores de corriente (del orden del microamperio) que abarca la región comprendida entre el potencial de corrosión y el cambio abrupto de pendiente, en la cual el electrodo se cubre de una capa pseudoprotectora. La región III se caracteriza por el gran aumento de corriente con el potencial debido a la ruptura de la capa superficial. Se debe considerar que, en todos los casos, debido a los valores tan negativos de potenciales la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo en toda la región que comprende el barrido de potencial.

2.3.2.1- Efecto de los componentes inorgánicos

Las Figs. 5 y 6 muestran las curvas de polarización obtenidas en la aleación AZ31 para cada microestructura (AZ31-LC y AZ31-L2, respectivamente) en las distintas soluciones (Tabla 2). Las curvas correspondientes a la solución sNaCl presentan en la región I altas corrientes catódicas asociadas a una importante reacción de evolución del hidrógeno (reacción 2). Debido a la ausencia de un agente buffer, el pH local en la interfase aumentaría hasta valores cercanos a 10 [13,28,35] donde el $Mg(OH)_2$ es estable (reacciones 3 y 4).



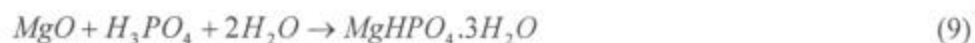
La formación del hidróxido protege la superficie [10,16,17,28,42,43] observándose bajas corrientes a partir de potenciales cercanos a -1700 mV (región II).

En presencia de iones cloruro, también se formaría $MgCl_2$ de acuerdo a las siguientes reacciones:



El $MgCl_2$ (poco estable) coexistiría con el $Mg(OH)_2$ en los productos de corrosión [33]. La conversión del hidróxido de magnesio en $MgCl_2$ soluble torna la superficie más activa, disminuyendo el área protegida y promoviendo la posterior disolución del magnesio metálico [44]. A potenciales mayores que -1500 mV (región III) se observa un aumento abrupto de los valores de corriente debido a la ruptura de la capa superficial asociada al proceso de picado.

En las soluciones PBS y PBSsCl (Figs. 5 y 6), en la región I se observan menores valores de corriente en comparación con sNaCl probablemente debido a la precipitación de fosfatos de magnesio en la superficie de acuerdo a las siguientes reacciones [45,46]:



Los fosfatos precipitados inhibirían la evolución de hidrógeno sobre toda la superficie restringiéndola a las partículas intermetálicas de $MnAl_2$ (catódicas con respecto a la matriz). La velocidad de generación de hidrógeno estaría limitada por la menor área libre disponible para que las moléculas de agua puedan llegar a la superficie metálica [47]. En concordancia, el análisis microscópico reveló que donde hay intermetálicos no hubo precipitación de fosfatos por lo que estas regiones se convertirían en sitios donde se llevaría a cabo la evolución de hidrógeno. En el caso de ausencia de cloruros, como en PBSsCl, las corrientes catódicas disminuirían debido a

que la capa formada no presentaría sitios inestables provocados por los iones cloruro que reaccionan produciendo MgCl_2 soluble (reacciones 5 y 6) [25,31].

En la región II se observa que en presencia de fosfatos y cloruros (PBS) las corrientes son mayores con respecto a la solución sNaCl (a -1600 mV, en PBS se registran valores del orden de $0,05 \text{ mA/cm}^2$ y en sNaCl del orden de $-0,07 \text{ mA/cm}^2$). La presencia del buffer mantendría el pH de la interfase alrededor de 7 en las zonas anódicas donde precipitarían los fosfatos mientras que aumentaría en las catódicas debido a la generación de iones OH^- dada por la evolución local de hidrógeno. El Mg(OH)_2 es inestable a pH neutros de acuerdo al diagrama de Pourbaix, por lo que en presencia del buffer la capa superficial amorfa estaría compuesta principalmente por fosfatos, cloruros y pequeñas cantidades de Mg(OH)_2 [7,34,37,44]. Debido a que las corrientes en la región II son mayores en PBS con respecto a sNaCl , podría considerarse que la capa formada de fosfatos sería permeable a los iones y por lo tanto ofrecería menor resistencia a la corrosión [37]. A partir de potenciales mayores que -1525 mV (región III) se observa el aumento abrupto de la corriente debido al proceso de picado. La formación de picaduras tanto en la solución sNaCl como en PBS fue corroborada por microscopia óptica luego de las curvas de polarización.

En la solución PBSsCl no se definen claramente las regiones I, II y III ya que la evolución de hidrógeno está inhibida y la solución no contiene iones cloruro que induzcan la corrosión localizada. Se observa que a lo largo del barrido de potencial la corriente aumenta con un comportamiento similar al de corrosión uniforme. Esto pudo comprobarse en la observación microscópica de las muestras luego de las curvas de polarización, donde no se observó picado.

El análisis comparativo de las curvas de polarización en las tres soluciones permite inferir que tanto en AZ31-LC como en AZ31-L2 el mecanismo de disolución cambia de acuerdo a la composición inorgánica de la solución de modo similar. La forma de las curvas de polarización en la solución sNaCl (Figs. 5 y 6) implicaría la formación de una capa estable de Mg(OH)_2 sobre la superficie, de acuerdo al cambio de pendiente de la región I a la región II, siendo la curva en esta última región casi horizontal. Por el contrario, en la solución PBS, debido a la acción del agente buffer que desestabiliza la formación de Mg(OH)_2 , la curva presenta desde la región I un aumento gradual de la corriente que sugiere que la capa formada en la superficie es menos estable que la formada en ausencia de buffer.

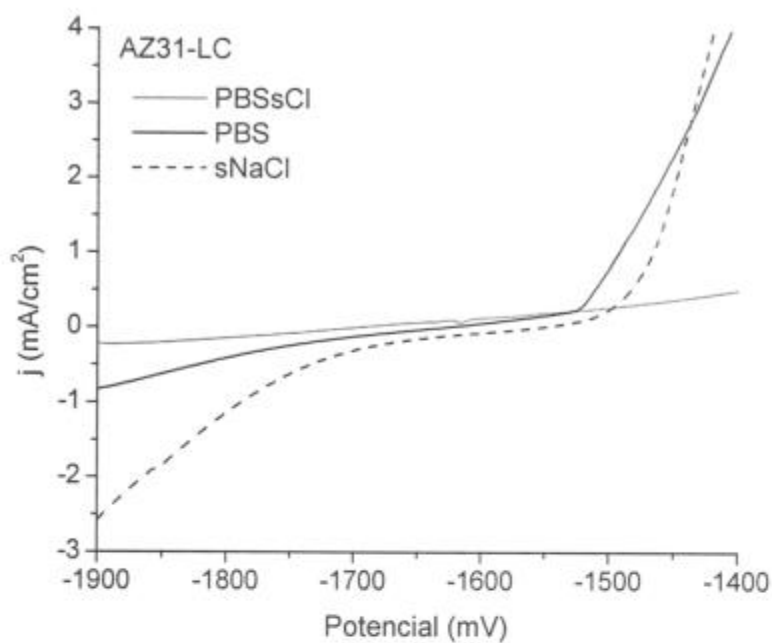


Figura 5- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC en las soluciones sNaCl, PBS y PBSsCl.

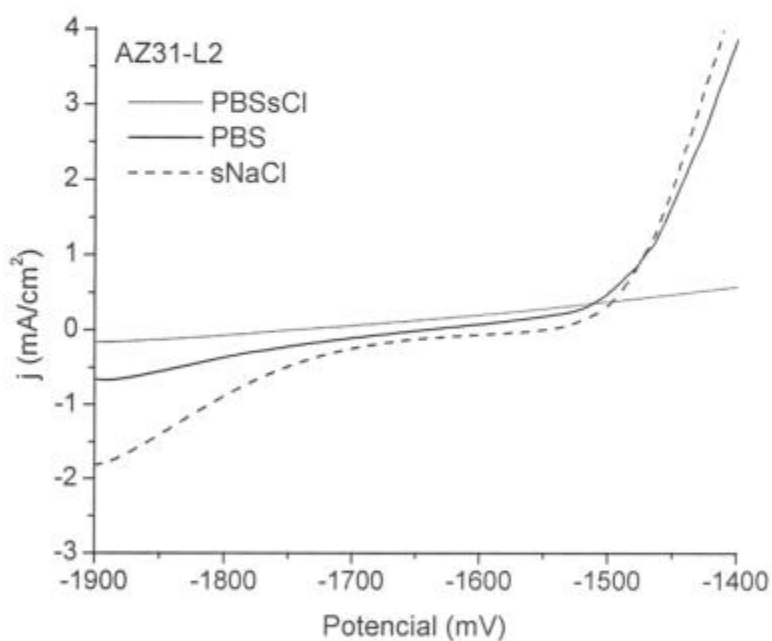


Figura 6- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-L2 en las soluciones sNaCl, PBS y PBSsCl.

En estudios preliminares realizados mediante registros de transitorios de corriente (Fig. 7) pudo observarse que en la solución sNaCl se presenta, previo al ataque localizado, un tiempo de inducción durante el cual se formaría la capa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, coincidiendo con lo sugerido de las curvas de polarización en la región II. Por otra parte, en la solución buffer se formaría una capa de fosfatos de magnesio que no sería tan estable como la formada en ausencia del mismo, facilitando el ataque corrosivo que se produce a un tiempo menor.

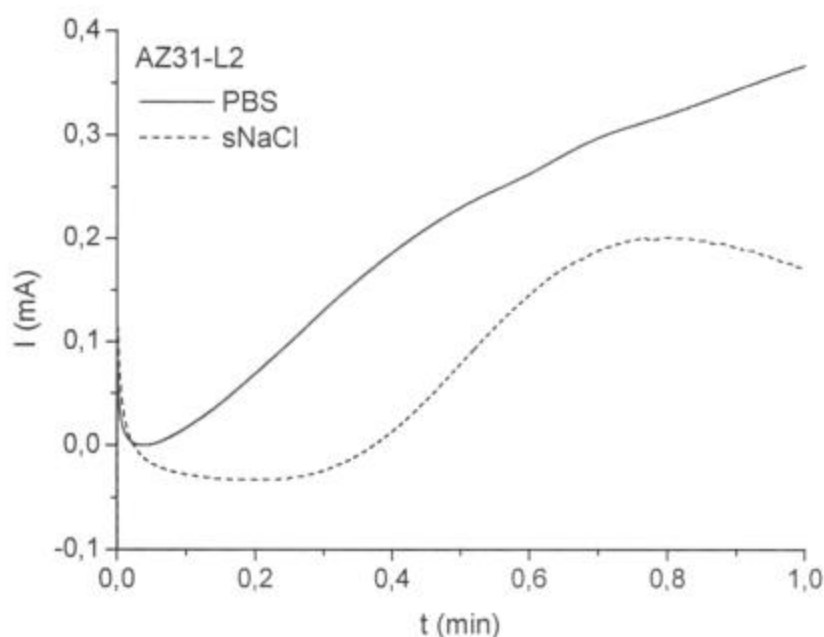


Figura 7- Medidas de transitorios de corriente a -1560 mV en AZ31-L2 en las soluciones sNaCl y PBS, resultados similares se obtuvieron en AZ31-LC.

A fin de analizar el efecto de la microestructura en el comportamiento de la aleación frente a la corrosión, en las Figs. 8 y 9 se comparan los resultados obtenidos en AZ31-LC y AZ31-L2 en las soluciones sNaCl y PBS, respectivamente.

En la solución sNaCl (Fig. 8), en las regiones II y III no parece haber diferencias apreciables por lo que puede considerarse que el mecanismo de disolución en la solución sNaCl no se ve influenciado por la microestructura. Cuando se realizó el análisis microscópico de las muestras posterior a las curvas de polarización (Fig. 10), se observó que el diámetro y la distribución de las picaduras así como su densidad fueron

similares en ambos casos (el diámetro promedio en AZ31-L2 fue de $103 \pm 5 \mu\text{m}$ y en AZ31-LC de $102 \pm 3 \mu\text{m}$, siendo las diferencias no significativas ($P > 0,05$)). También se observó en esta solución la presencia de corrosión denominada en la literatura como “filiforme”. Este tipo de corrosión se ha observado anteriormente en soluciones de NaCl [43] y su morfología se muestra en la sección 2.3.3.

El comportamiento en la región I en la solución sNaCl está determinado por la reacción (2) y ésta a su vez se llevaría a cabo preferentemente en las partículas de MnAl_2 catódicas con respecto a la matriz α [43,48]. En las Figs. 2 y 4 se observa que el tamaño de las mismas es ligeramente mayor en AZ31-LC que en AZ31-L2 lo que se correspondería con los mayores valores de corrientes catódicas observados en AZ31-LC con respecto a AZ31-L2. Por lo tanto, en la solución sNaCl el comportamiento en la región I estaría influenciado por la microestructura (Fig. 8).

En la solución PBS (Fig. 9) en cambio, se observó que la microestructura afectaría en mayor medida el comportamiento de la aleación en la región III que en las regiones I y II. La alta capacidad buffer de la solución PBS enmascararía el efecto perjudicial de las partículas catódicas [48], evitando la formación de celdas de pH diferencial entre las zonas anódicas y catódicas. El comportamiento de AZ31-LC y AZ31-L2 se diferencia a partir de valores de potencial mayores que -1525 mV (región III). Se observa que el cambio de pendiente de la curva corriente/potencial es menos abrupto en AZ31-L2 que en AZ31-LC y que los valores de corriente de AZ31-L2 son menores que en AZ31-LC (a -1450 mV en la primera son del orden de $1,7 \text{ mA/cm}^2$ y en la segunda de $2,3 \text{ mA/cm}^2$). Observaciones de las probetas luego de las curvas de polarización (Fig. 11) mostraron que el diámetro promedio de las picaduras presentes en AZ31-L2 fue significativamente mayor que en AZ31-LC ($P < 0,05$) ($104 \pm 9 \mu\text{m}$ para AZ31-L2 y $54 \pm 2 \mu\text{m}$ para AZ31-LC). Esto sugiere que el mecanismo de crecimiento de la picadura en PBS dependería de la microestructura.

También se observó en el análisis de las probetas posterior a las curvas de polarización que las partículas de MnAl_2 se identificaron como sitios preferenciales para la corrosión localizada [16,18,44,49]. En la Fig. 11 puede observarse que las picaduras se encuentran alineadas en AZ31-L2, que es una forma frecuente de distribución de las partículas en esta microestructura, lo que confirma la influencia de la microestructura sobre la corrosión localizada en el caso de soluciones PBS.

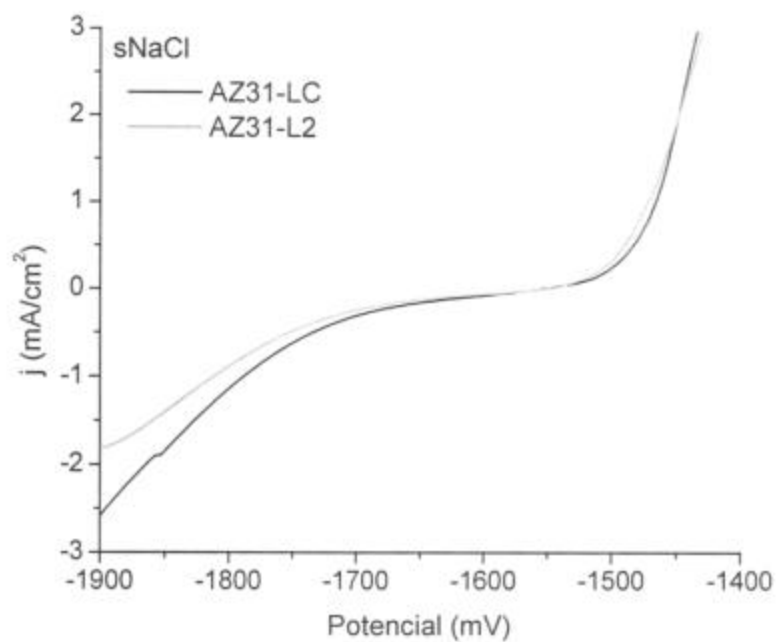


Figura 8- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC y AZ31-L2 en la solución sNaCl.

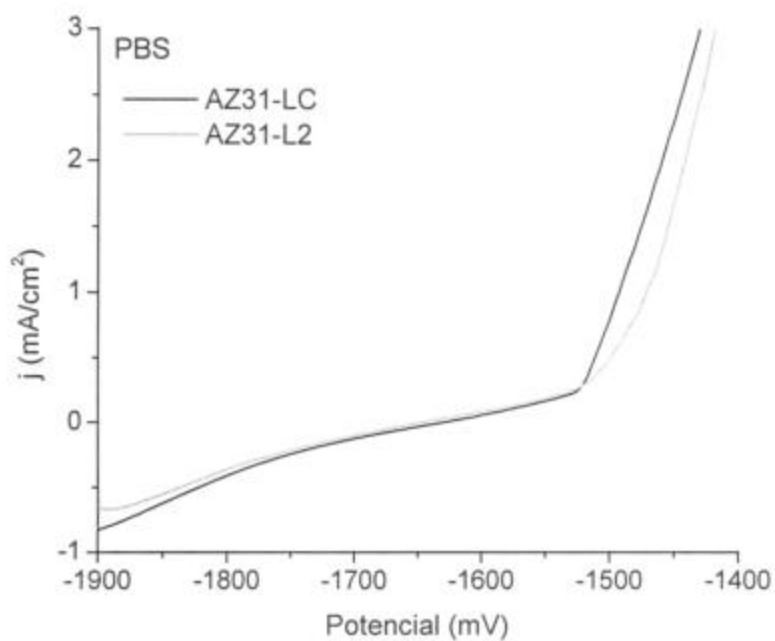


Figura 9- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC y AZ31-L2 en la solución PBS.

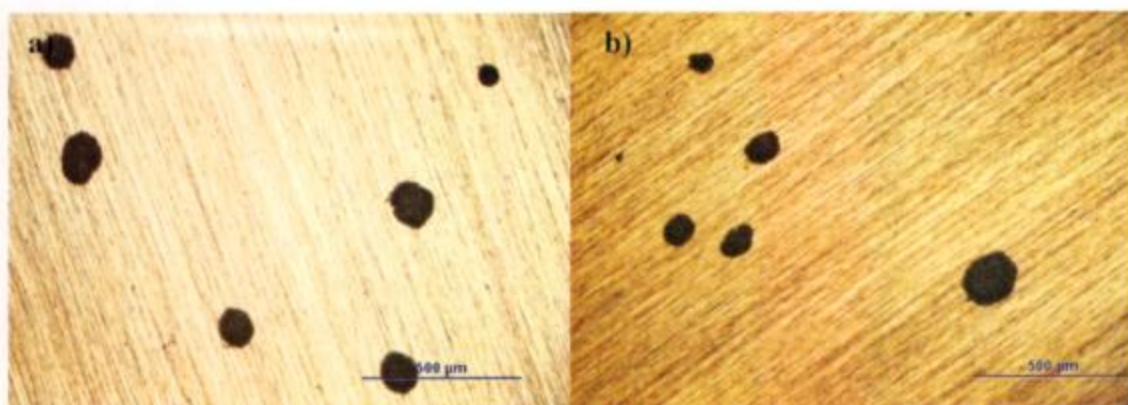


Figura 10- Micrografías obtenidas con MO luego de las curvas de polarización en la solución sNaCl en a) AZ31-LC y b) AZ31-L2.

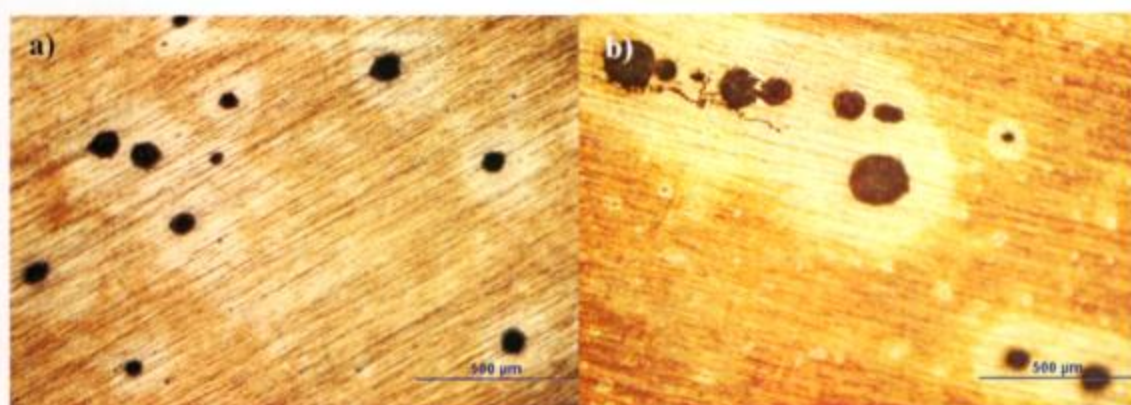


Figura 11- Micrografías obtenidas con MO luego de las curvas de polarización en la solución PBS en a) AZ31-LC y b) AZ31-L2.

2.3.2.2- Efecto de la albúmina

En las Figs. 12 y 13 se presentan las curvas de polarización obtenidas en la solución NaCl-Alb1 y en sNaCl para AZ31-LC y AZ31-L2, respectivamente. El efecto de la albúmina en concentración de 1 g/L, es provocar que la ruptura de la pasividad ocurra a potenciales más anódicos. Esto sugiere que a esta concentración, la albúmina estabilizaría la capa de hidróxido formada en la superficie probablemente a través de la interacción con el $MgCl_2$ soluble formando complejos con los iones $Mg(II)$ [40,41], adsorbiéndose en la superficie y desplazando a los iones cloruro y consecuentemente inhibiendo la corrosión localizada [36]. Las menores pendientes en la curva luego del comienzo del picado (región III) también sugerirían que la albúmina ejercería un efecto resistivo o bloqueante del crecimiento de las picaduras. Cuando se comparan las curvas

obtenidas en AZ31-LC y AZ31-L2 en la solución NaCl-Alb1 (Fig. 14) se observan curvas similares a las registradas en la solución sNaCl (Fig. 8).

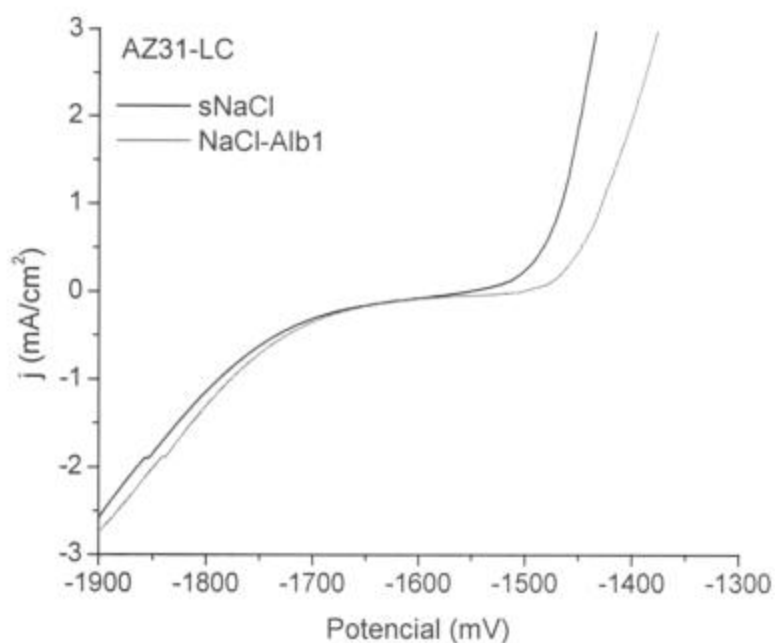


Figura 12- Curvas de polarización obtenidas en AZ31-LC en las soluciones sNaCl y NaCl-Alb1.

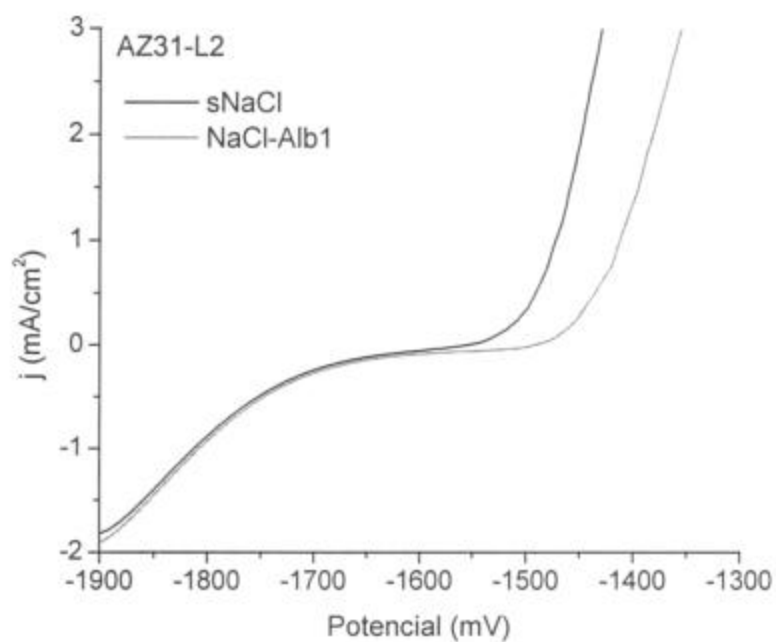


Figura 13- Curvas de polarización obtenidas en AZ31-L2 en las soluciones sNaCl y NaCl-Alb1.

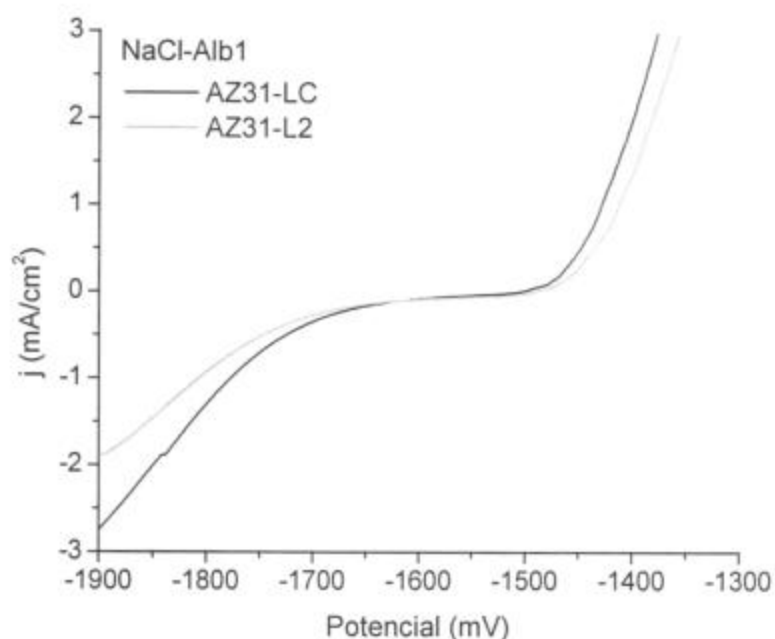


Figura 14- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC y AZ31-L2 en la solución NaCl-Alb1.

La observación microscópica posterior a las curvas de polarización mostró que el diámetro promedio de las picaduras en la solución con albúmina (Fig. 15) fue significativamente menor ($P < 0,05$) que en la solución sNaCl para las dos microestructuras ($87 \pm 4 \mu\text{m}$ en AZ31-L2 y $91 \pm 4 \mu\text{m}$ en AZ31-LC) (Fig. 16). Las diferencias en el diámetro promedio de las picaduras no fueron significativas entre AZ31-LC y AZ31-L2. En esta solución también se observó corrosión “filiforme” similar a lo observado a circuito abierto, tal como se analizará en la sección 2.3.3.

En las Figs. 17 y 18 se comparan las curvas de polarización obtenidas en PBS y PBS-Alb1 en AZ31-LC y AZ31-L2, respectivamente. En el caso de AZ31-LC (Fig. 17) el agregado de 1 g/L de albúmina no modificaría en forma apreciable el mecanismo de corrosión ya que las curvas fueron muy similares en ambas soluciones. En cambio, las curvas obtenidas con AZ31-L2 (Fig. 18) sugieren mayor influencia de la albúmina sobre la corrosión de la aleación. Estos cambios podrían atribuirse a la interacción entre la albúmina y los iones Mg (II) que formarían complejos y alterarían la composición de la capa superficial con respecto a la formada en PBS. También se puede notar en AZ31-L2

en la solución con albúmina las diferencias en la forma de las curvas de polarización en la región cercana al potencial de picado con respecto a la solución PBS.

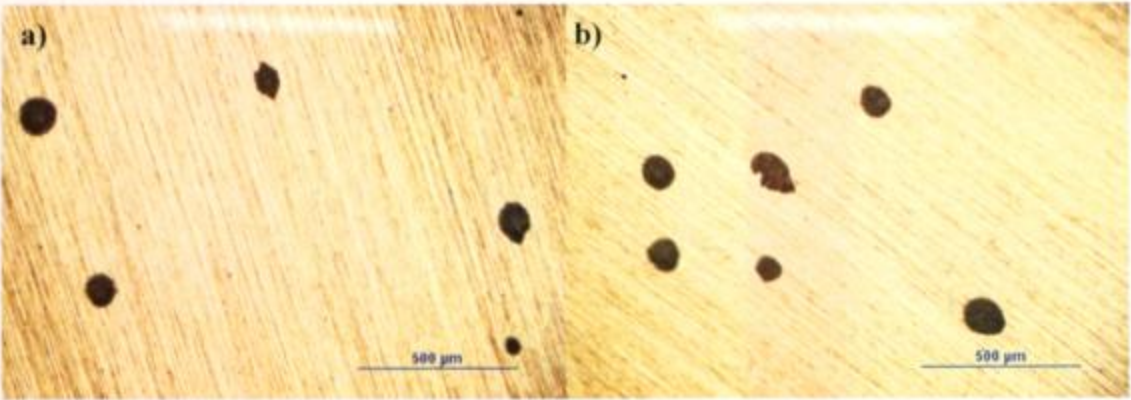


Figura 15- Micrografías obtenidas por MO luego de las curvas de polarización en la solución NaCl-Alb1 en a) AZ31-LC y b) AZ31-L2.

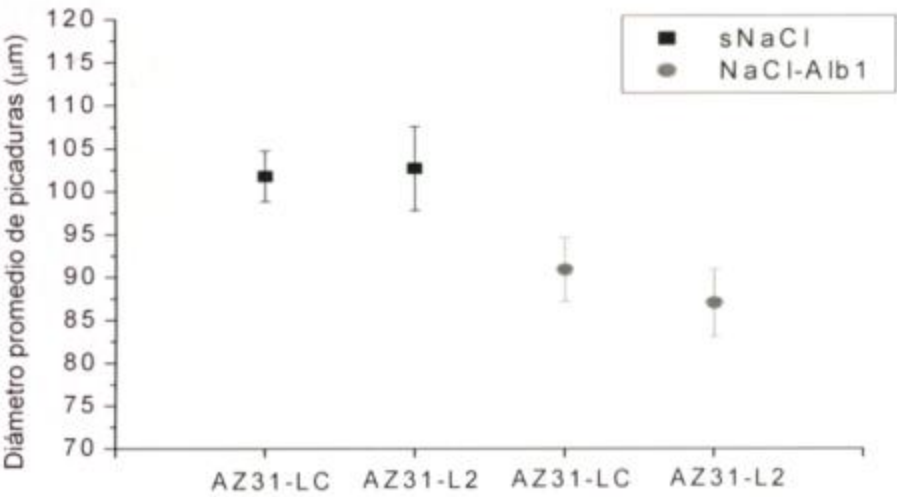


Figura 16- Diámetro promedio de las picaduras luego de las curvas de polarización en AZ31-LC y AZ31-L2 en las soluciones sNaCl y NaCl-Alb1.

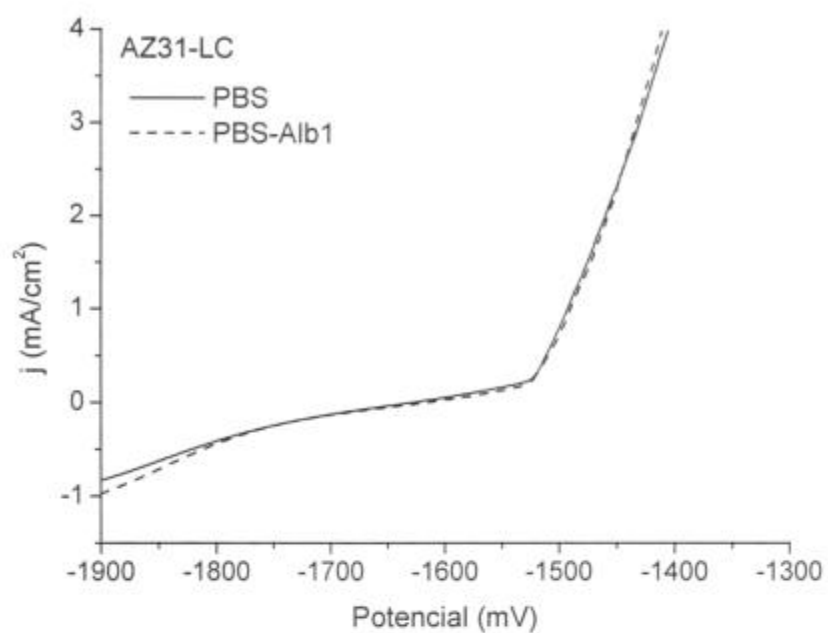


Figura 17- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC en las soluciones PBS y PBS-Alb1

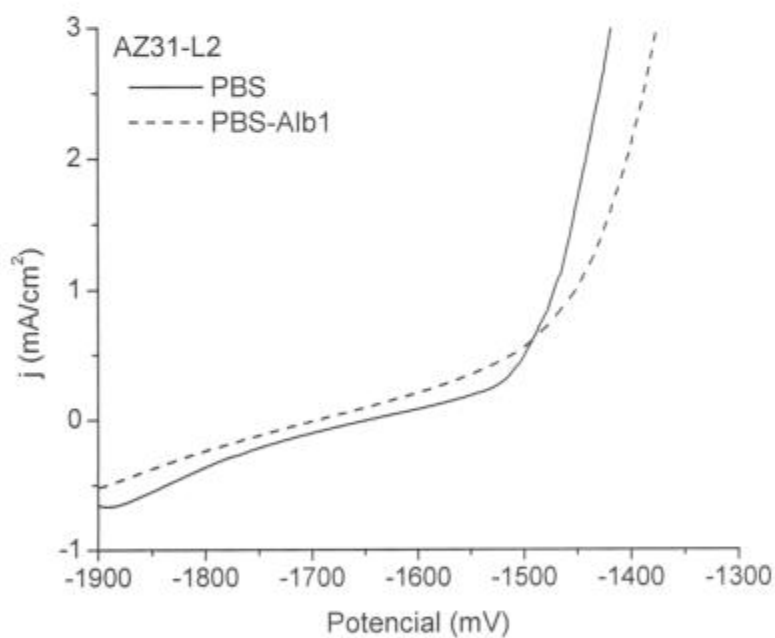


Figura 18- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-L2 en las soluciones PBS y PBS-Alb1.

Por otra parte, cuando se comparan ambas microestructuras en la solución PBS-Alb1 (Fig. 19) se nota un comportamiento electroquímico marcadamente diferente. Se observan cambios importantes respecto a la situación sin albúmina (Fig. 9) donde se notaba un enmascaramiento del efecto de los precipitados por la presencia de los fosfatos en la región I. En presencia de albúmina dicho efecto no se observa en el caso de AZ31-L2. La diferente influencia de la presencia de la albúmina observada en cada microestructura también conduciría a distintos valores de corriente en la región II, a diferencia de lo observado en PBS donde eran bastante cercanos (Fig. 9). Debe tenerse en cuenta que la adsorción de la albúmina sobre una superficie depende de varios factores, como la magnitud y el signo de carga de la proteína y de la superficie y el grado de hidratación de la proteína [50].

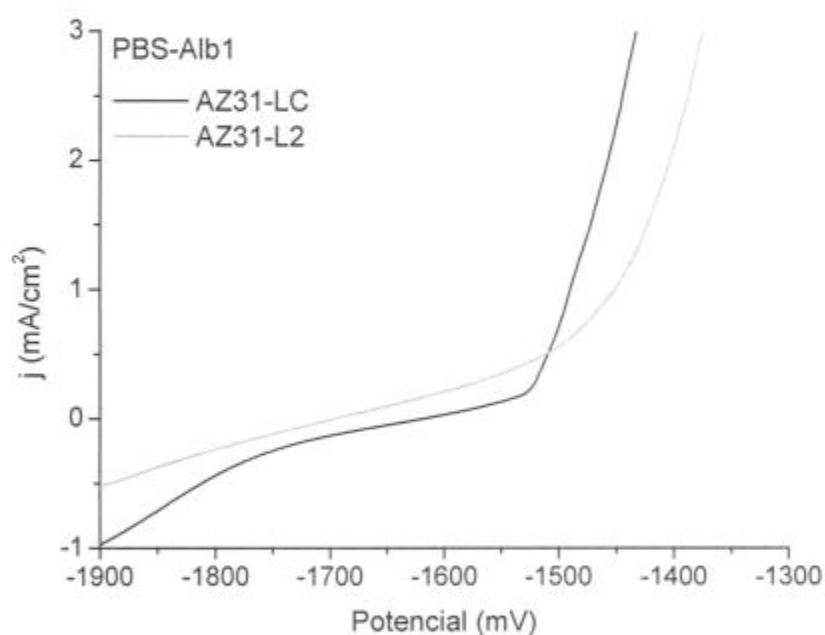


Figura 19- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC y AZ31-L2 en la solución PBS-Alb1.

De la observación microscópica de las muestras luego de las curvas de polarización en la solución PBS-Alb1 (Figs. 20 y 21) pudo notarse que las superficies fueron similares a las obtenidas en PBS. En esta solución también se observaron zonas más claras alrededor de los intermetálicos donde no precipitarían los fosfatos de

magnesio debido a que allí se llevaría a cabo la evolución de hidrógeno a lo largo de todo el barrido de potencial (Figs. 20 b y 21 b). La presencia de burbujas en la interfase generaría un impedimento de tipo difusional para los iones fosfato que no podrían precipitar en esas zonas. En AZ31-LC (Fig. 20) se observó un aumento estadísticamente significativo ($P < 0,05$) en el diámetro promedio de las picaduras formadas en presencia de albúmina ($73 \pm 4 \mu\text{m}$) y en AZ31-L2 (Fig. 21) una disminución también significativa ($P < 0,05$) ($82 \pm 4 \mu\text{m}$) con respecto a la solución PBS (Fig. 22). En esta solución se observan diámetros promedios de picaduras similares en ambas microestructuras (diferencias no significativas estadísticamente).

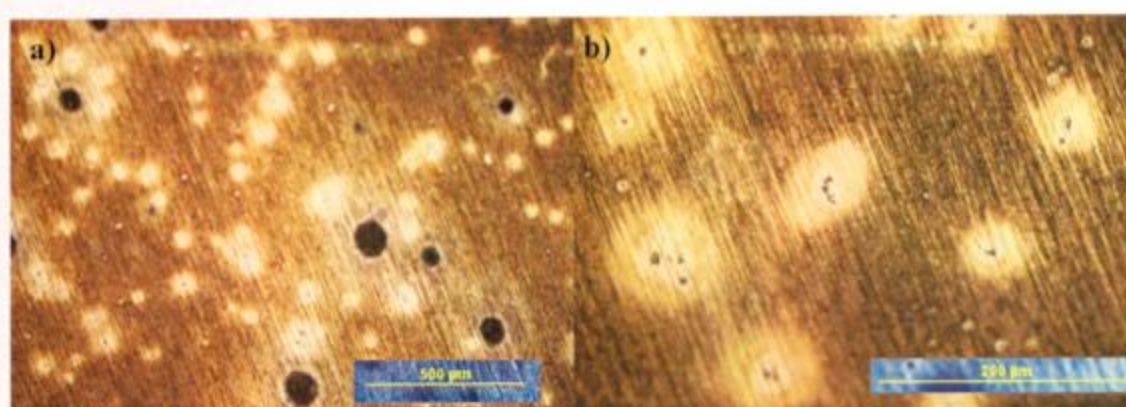


Figura 20- a) Micrografías obtenidas por MO luego de las curvas de polarización en AZ31-LC en la solución PBS-Alb1, b) detalle de los precipitados.

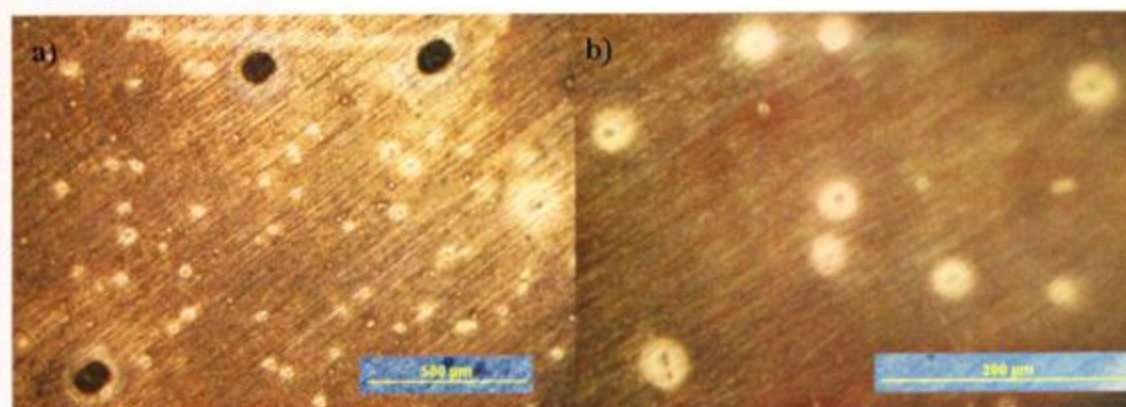


Figura 21- a) Micrografías obtenidas por MO luego de las curvas de polarización en AZ31-L2 en la solución PBS-Alb1, b) detalle de los precipitados.

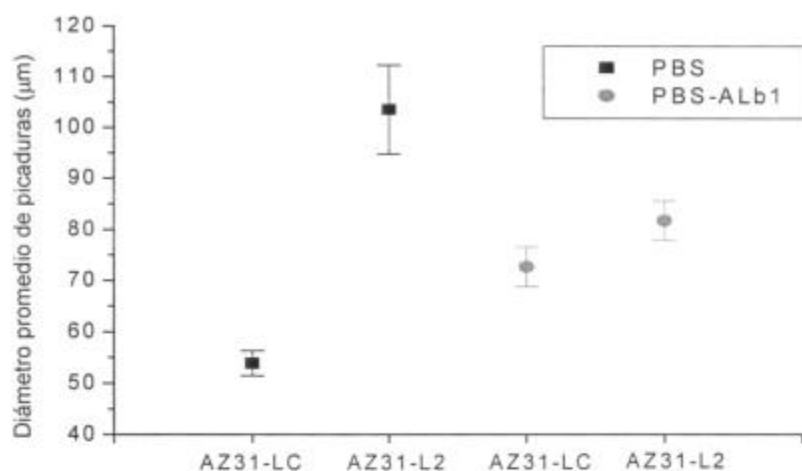


Figura 22- Diámetro promedio de las picaduras luego de las curvas de polarización en AZ31-LC y AZ31-L2 en las soluciones PBS y PBS-Alb1.

En las Figs. 23 y 24 se comparan para cada microestructura las curvas de polarización obtenidas en PBS-Alb1 y PBS-Alb10. A concentraciones de 10 g/L de albúmina en AZ31-LC (Fig. 23) se observan ligeros cambios respecto a la solución de 1 g/L. En AZ31-L2 (Fig. 24) el aumento en la concentración de albúmina parecería no provocar cambios apreciables en el mecanismo de corrosión. En la Fig. 25 se comparan ambas microestructuras en la solución PBS-Alb10, donde puede observarse que el comportamiento en las regiones I y II se asemeja más entre ellas que en el caso de menores concentraciones de albúmina y se mantienen las diferencias en las curvas de polarización en las regiones cercanas al potencial de picado con las microestructuras.

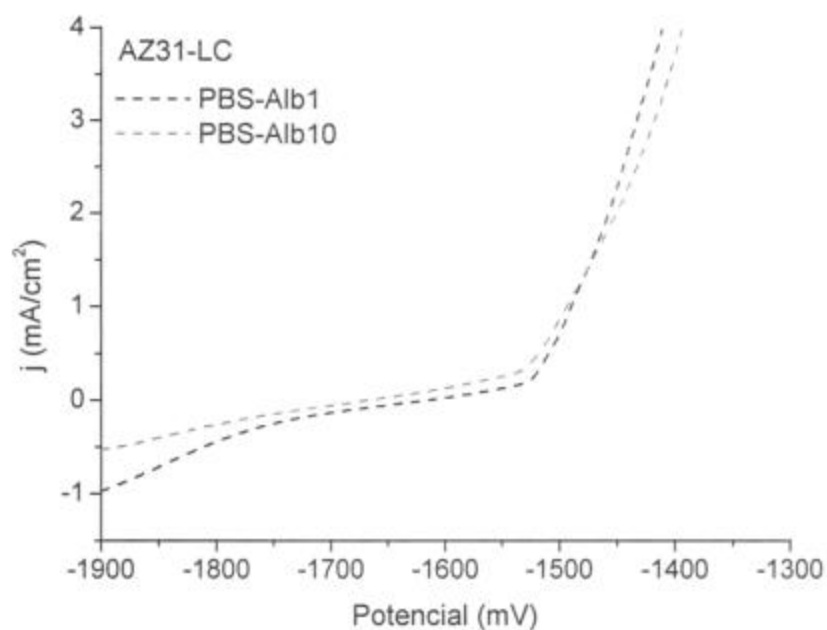


Figura 23- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC en las soluciones PBS-Alb1 y PBS-Alb10.

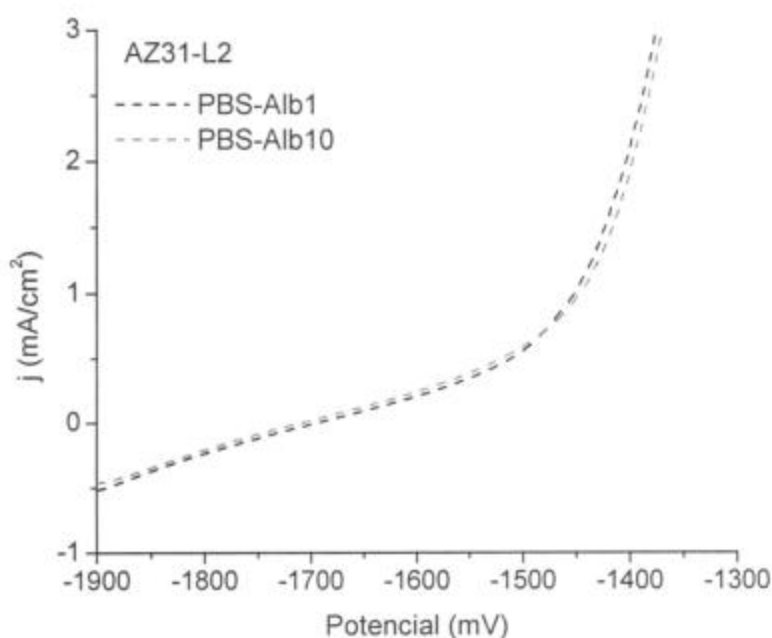


Figura 24- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-L2 en las soluciones PBS-Alb1 y PBS-Alb10.

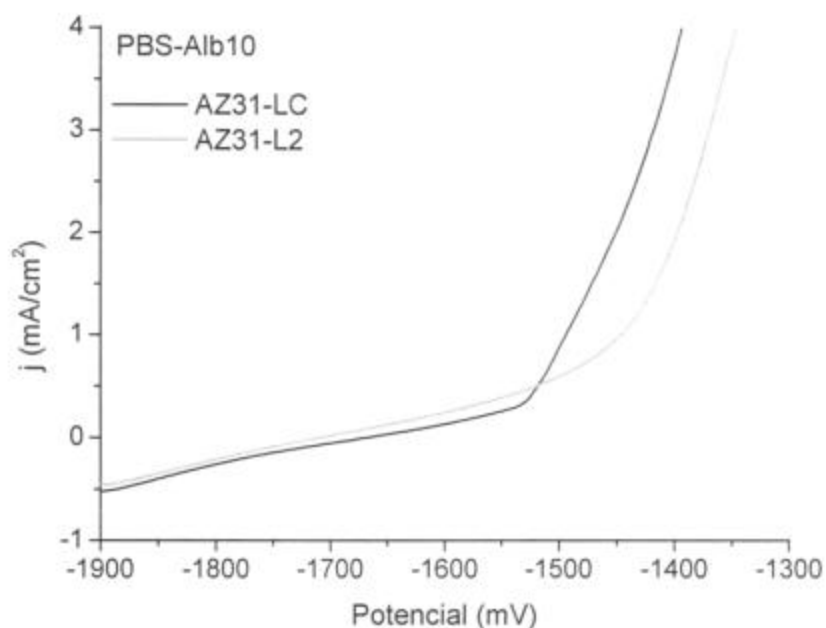


Figura 25- Curvas de polarización obtenidas a 10 mV/s en AZ31-LC y AZ31-L2 en la solución PBS-Alb10.

2.3.3- Medidas de potencial a circuito abierto

Como ensayos complementarios a las curvas de polarización se realizaron medidas de potencial a circuito abierto que se registraron en alguna de las soluciones y observaciones de las probetas mediante MO.

Como puede observarse en las Figs. 26 y 27 el valor del potencial de corrosión a circuito abierto inicialmente aumenta en todos los casos con el tiempo debido a la formación de una capa pasivante sobre el electrodo. En la primera etapa, el grosor de la capa aumentaría con el tiempo de inmersión junto con su efecto protector [Liu a] llevando a un valor más noble de potencial de circuito abierto. Posteriormente, se observan fluctuaciones en los valores de potencial medidos que generalmente se asocian a procesos de formación de micropicaduras y repasivación. Tanto en el caso de AZ31-LC como de AZ31-L2, las fluctuaciones de potencial son del orden de 20 mV en la solución PBS y de 10 mV en la solución con albúmina.

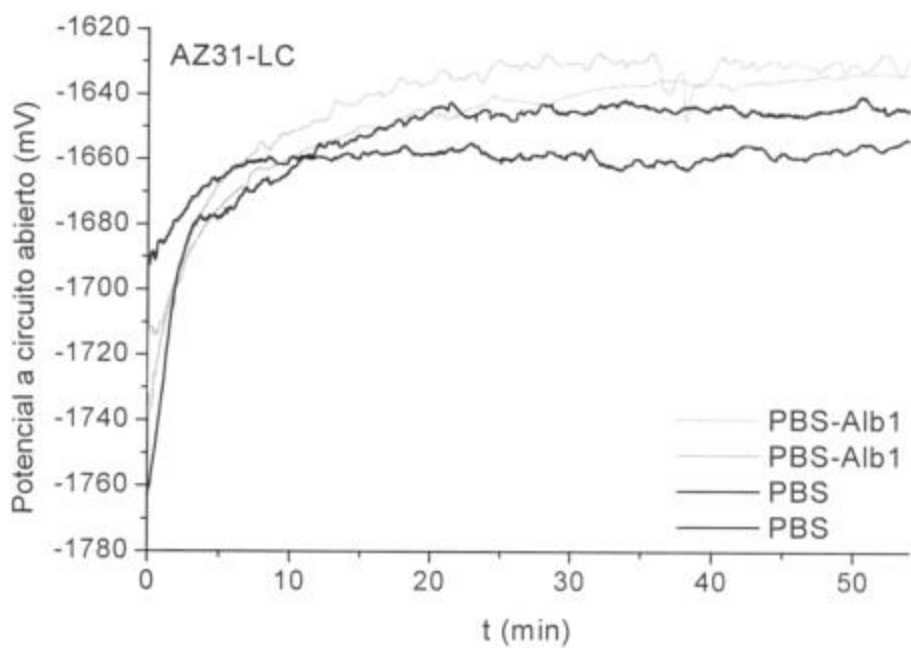


Figura 26- Valores medidos de potencial a circuito abierto en AZ31-LC en las soluciones PBS y PBS-Alb1.

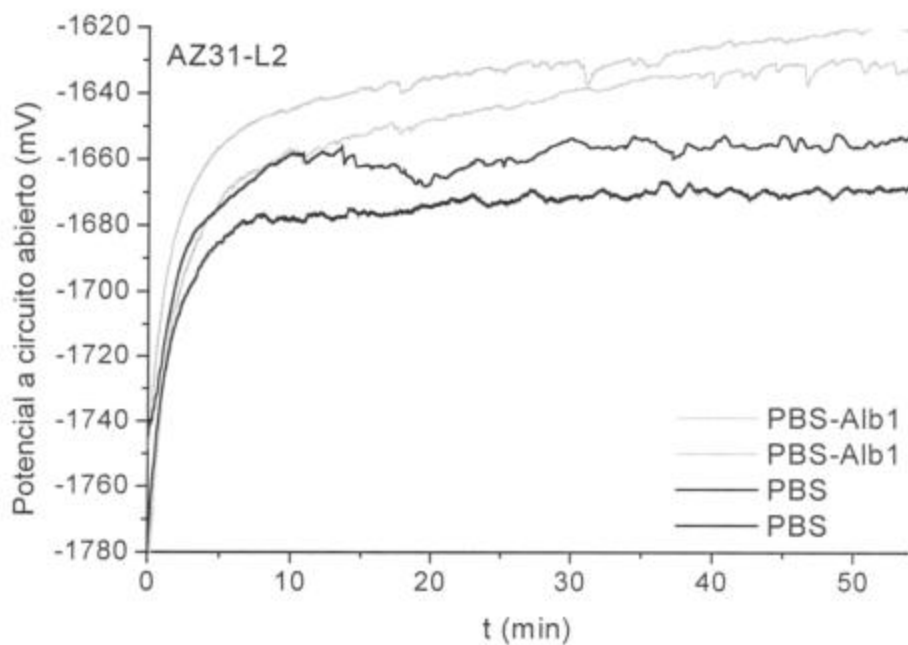


Figura 27- Valores medidos de potencial a circuito abierto en AZ31-L2 en las soluciones PBS y PBS-Alb1.

En las dos microestructuras se observó que en la solución PBS los valores de potencial a circuito abierto fueron ligeramente más catódicos que en PBS-Alb1 (Figs. 26 y 27). Esto se observa especialmente en AZ31-L2 donde, al igual que en las experiencias potenciodinámicas, la interacción entre la albúmina y la aleación es más notoria que en AZ31-LC, para concentraciones de albúmina de 1 g/L. En la solución PBS-Alb1 el potencial no alcanza un valor estable a lo largo del tiempo de medición sino que mantiene un aumento continuo que podría llevar a superar el potencial de picado en ese medio.

Las observaciones microscópicas mostraron que las capas formadas en AZ31-LC y en AZ31-L2 en la solución PBS presentaban distintos aspectos (Figs. 28 y 29). En AZ31-LC se observan distintos colores que pueden ser debidos a distintos espesores y/o composiciones de la capa formada (Fig. 28). En AZ31-L2 el aspecto superficial dependería del valor de potencial alcanzado. Cuando el potencial se mantuvo en valores cercanos a -1680 mV se observó que el electrodo presentaba un aspecto superficial homogéneo (Fig. 29 a). Mientras que cuando el potencial superaba ese valor el aspecto superficial fue más heterogéneo (Fig. 29 b). En la solución PBS-Alb1 las superficies fueron similares en ambas microestructuras (Fig. 30) y presentaron distintos colores sugiriendo también la formación de una capa con distintos espesores o composición. Se observa en todos los casos que, al igual que en las experiencias potenciodinámicas, los precipitados permanecen sin precipitación de fosfatos a su alrededor y parecerían ser los sitios preferenciales para el comienzo de la corrosión localizada. Sin embargo, la formación de picaduras no pudo ser comprobada mediante microscopia óptica.

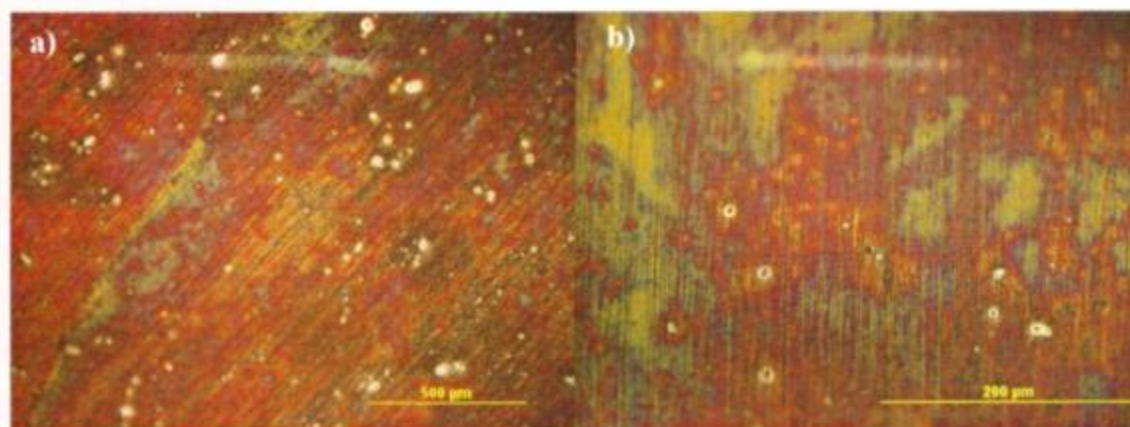


Figura 28- Micrografías obtenidas por MO luego de las medidas a potencial a circuito abierto en la solución PBS en AZ31-LC a dos aumentos distintos: a) y b).

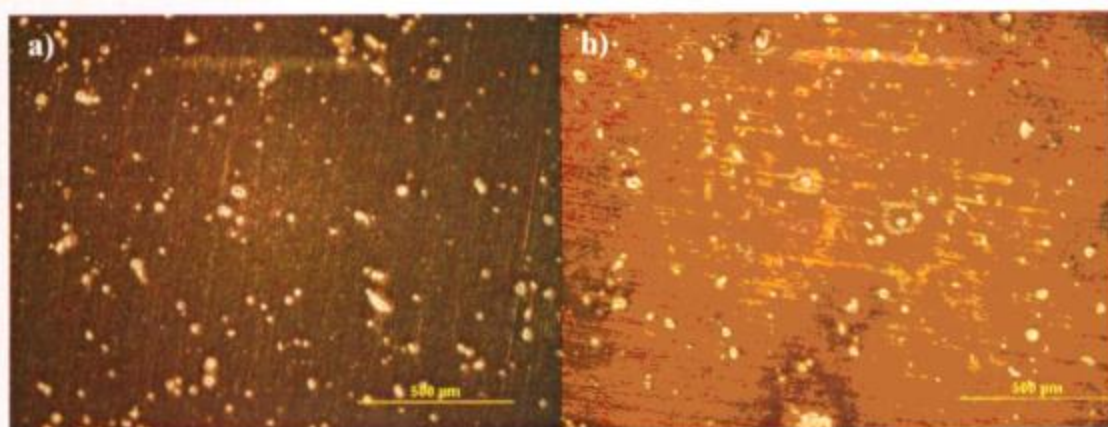


Figura 29- Micrografías obtenidas por MO luego de las medidas a potencial de circuito abierto en la solución PBS en AZ31-L2. Se muestran dos aspectos superficiales distintos a) y b).

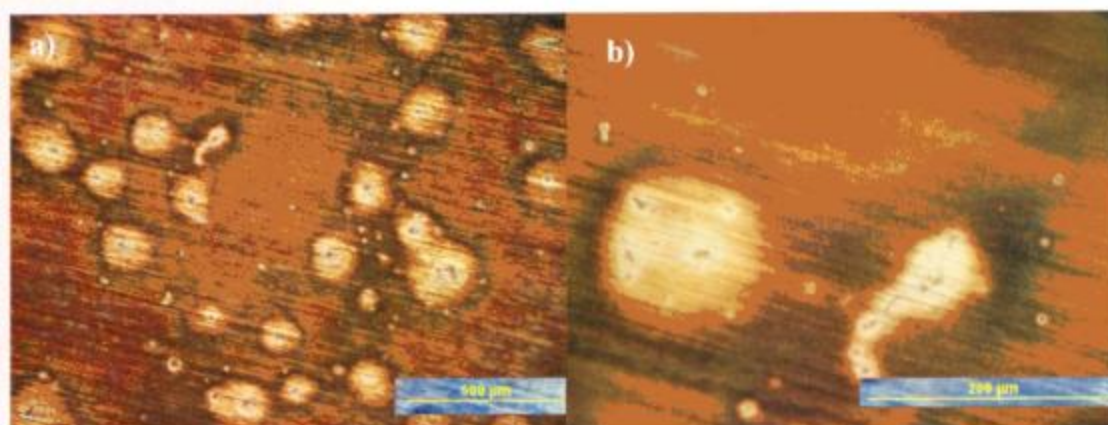


Figura 30- Micrografías obtenidas por MO luego de las medidas a potencial de circuito abierto en la solución PBS-Alb1 en AZ31-L2 a dos aumentos: a) y b). Respuesta similar en AZ31-LC.

También se realizaron observaciones microscópicas de las probetas luego de las medidas de potencial a circuito abierto en las soluciones PBSsCl, sNaCl y NaCl-Alb1. En la solución PBSsCl (Fig. 31) se observó que la superficie presentaba distintos colores debido posiblemente a distintos grosores de la capa formada en la superficie como lo observado en las soluciones PBS y PBS-Alb1. También se observaron zonas más claras alrededor de los precipitados donde se habría llevado a cabo la reacción de evolución de hidrógeno. En las soluciones sNaCl y NaCl-Alb1 (Fig. 32) se observó corrosión “filiforme” y mayor ataque en presencia de albúmina y no se observaron signos de picado en el tiempo ensayado.

La comparación de los resultados obtenidos a través de las curvas de polarización y medidas de potencial a circuito abierto muestra que las experiencias

potenciodinámicas son más sensibles a los efectos del cambio de microestructura y a la detección de diferencias en procesos competitivos como la adsorción de fosfatos y albúmina.

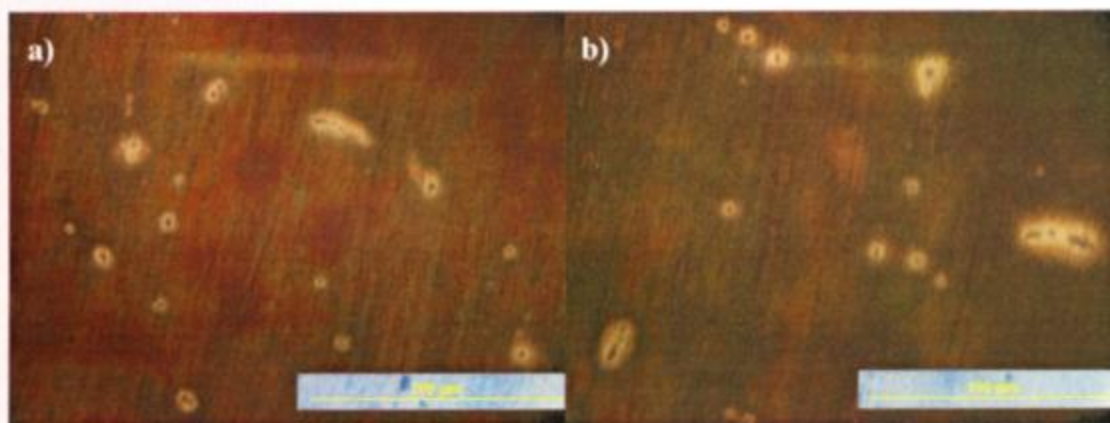


Figura 31- Micrografías obtenidas por MO luego de las medidas de potencial a circuito abierto en la solución PBSsCl en AZ31-L2 en dos regiones: a) y b). Respuesta similar en AZ31-LC.

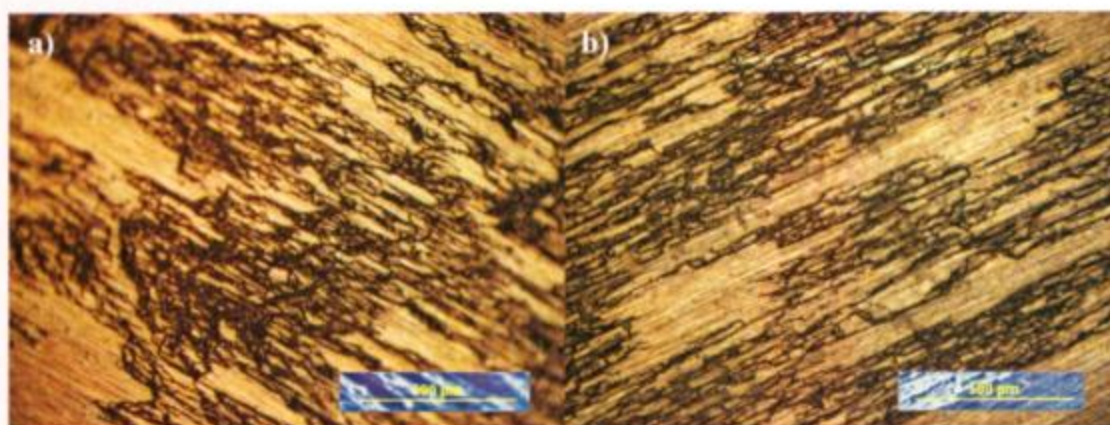


Figura 32- Micrografías obtenidas por MO luego de las medidas de potencial a circuito abierto en las soluciones a) sNaCl (AZ31-L2. Respuesta similar en AZ31-LC) y b) NaCl-Alb1 (AZ31-LC. Respuesta similar en AZ31-L2).

Los resultados de las Figs. 5-32 permiten inferir que el proceso de corrosión y el grado y morfología del ataque en la aleación AZ31 se ven afectados por la microestructura y por la morfología y distribución de las partículas intermetálicas. Los mismos muestran que la interacción entre los componentes de la solución y la microestructura superficial de la aleación es compleja, por lo que aún no se puede elaborar un mecanismo de reacción para estos sistemas. En un futuro próximo se planea poder completar estos estudios mediante la aplicación de otras técnicas electroquímicas

como medidas de transitorios de corriente potencioestáticos, espectros de impedancia electroquímica y microscopía electroquímica de barrido para investigar la estructura y crecimiento de las capas de corrosión así como también el proceso de nucleación y crecimiento de picaduras. También se planea realizar análisis de las superficies para identificar los productos de corrosión.

2.4- Conclusiones

Se realizó el análisis de la influencia de la composición de los fluidos biológicos simulados sobre la corrosión de la aleación monofásica AZ31 con distintos estados microestructurales LC y L2. Los resultados obtenidos a través de curvas de polarización potenciodinámicas y microscopia óptica permiten concluir que:

- ♦ La corrosión de la aleación AZ31 en medios que contienen cloruros en concentraciones fisiológicas es localizada, por picado.
- ♦ Los iones cloruro participan activamente en el ataque por picado, que no se evidencia en ausencia de los mismos (soluciones de fosfatos sin cloruro, PBSsCl).
- ♦ En presencia de iones cloruro la curva de polarización muestra una región pasiva probablemente debida a la formación de $Mg(OH)_2$ que se estabilizaría a pH alto, producto de la evolución de hidrógeno en la interfase.
- ♦ En soluciones de fosfatos y en ausencia de cloruros se formaría una capa pseudopasivante de fosfatos y zonas circulares, aparentemente sin fosfatos de magnesio, alrededor de las partículas de intermetálico. En estas condiciones no se observa picado.
- ♦ Los intermetálicos constituirían zonas catódicas sobre las cuales se produce la evolución de hidrógeno. La misma impediría la precipitación de los fosfatos en las cercanías de éstos.
- ♦ En presencia de fosfatos las corrientes catódicas asociadas a la evolución de hidrógeno disminuyen por la formación de la capa pseudo-protectora de fosfatos de magnesio.
- ♦ La reacción catódica se ve afectada por la distribución, tamaño y densidad superficial de los intermetálicos y por lo tanto varía para las distintas microestructuras analizadas.

- ♦ El buffer de fosfatos controlaría el pH en las cercanías de la neutralidad, impidiendo la estabilización de la capa de $Mg(OH)_2$ en este medio.

- ♦ En la solución sNaCl el agregado de albúmina desplaza el potencial de picado en sentido anódico, observándose picaduras de menor diámetro que en ausencia de la misma.

- ♦ En soluciones que simulan fluidos biológicos que contienen cloruros, fosfatos y albúmina, las microestructuras AZ31-LC y AZ31-L2 mostraron un comportamiento electroquímico marcadamente diferente. Dicho comportamiento es dependiente de la concentración de albúmina.

- ♦ Las curvas de polarización fueron más sensibles a los cambios de la microestructura y a la presencia de albúmina que las medidas de potencial a circuito abierto.

Finalmente, se puede concluir que el mecanismo de corrosión de la aleación AZ31 en fluidos biológicos simulados es complejo, que ocurre por la acción de iones cloruro y se ve afectado por la presencia de fosfatos, albúmina y un agente buffer, así como por fenómenos de transporte de materia y por la distribución, morfología y densidad superficial de los intermetálicos.

2.5- Referencias

- 1 Pavón S J, Implantes metálicos en traumatología y ortopedia, Ed. Médica Panamericana, 1975
- 2 Staiger MP, Pietak AM, Huadmai J, Dias G, Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*, 27 (2006) 1728-1734
- 3 Witte F, Kaese V, Haferkamp H, Switzer E, Meyer-Lindenberg A, Wirth CJ, Windhagen H, In vivo corrosion of four magnesium alloys and the associated bone response, *Biomaterials*, 26 (2005) 3557-3563
- 4 Witte F, Fischer J, Nellesen J, Crostack H, Kaese V, Pisch A, Beckmann F, Windhagen H, In vitro and in vivo corrosion measurements of magnesium alloys, *Biomaterials*, 27 (2006) 1013-1018
- 5 Li L, Gao J, Wang Y, Evaluation of cyto-toxicity and corrosion behavior of alkali-heat-treated magnesium in simulated body fluid, *Surface and Coatings Technology*, 185 (2004) 92-98
- 6 ASM Handbook, Ninth Edition, Vol 13, Corrosion, ASM International, 1997
- 7 Wang H, Estrin Y, Zúberová Z, Bio-corrosion of magnesium alloy with different processing histories, *Materials Letters*, 62 (2008) 2476-2479
- 8 Liu C, Xin Y, Tang G, Chu PK, Influence of heat treatment on degradation of bio-degradable die-cast AZ63 magnesium alloy in simulated body fluid, *Materials Science and Engineering A*, 456 (2007) 350-357
- 9 Hamu G B, Eliezer D, Wagner L, The relation between severe plastic deformation microstructure and corrosion behaviour of AZ31 magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, In Press
- 10 Aung N N, Zhou W, Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 1397-1401
- 11 Lunder O, Lein J E, Aune T Kr, Nisancioglu K, The role of Mg₁₇Al₁₂ phase in the corrosion of Mg alloy AZ91, *Corrosion*, 45 (1989) 741-748
- 12 Song G, Atrens A, Wu X, Zhang B, Corrosion behaviour of AZ21, AZ501 and AZ91 in sodium chloride, *Corrosion Science*, 40 (1998) 1769-1791
- 13 Makar G L, Kruger J, Corrosion studies of rapidly solidified magnesium alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (1990) 414-421

-
- 14 Nordlien J H, Nisancioglu K, Ono S, Masuko N, Morphology and structure of water-formed oxides on ternary MgAl alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1997) 461-466
 - 15 Mathieu S, Rapin C, Steinmetz J, Steinmetz P, A corrosion study of the main constituent phases of AZ91 magnesium alloys, *Corrosion Science*, 45 (2003) 2741-2755
 - 16 Pardo A, Merino M C, Coy A E, Arrabal R, Viejo F, Matykina E, Corrosion behaviour of magnesium/aluminium alloys in 3.5wt.% NaCl, *Corrosion Science*, 50 (2008) 823-834
 - 17 Ambat R, Aung N N, Zhou W, Studies on the influence of chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 865-874
 - 18 Song G, Atrens A, Corrosion mechanisms of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials*, 1 (1999) 11-33
 - 19 Song G, Atrens A, Understanding Magnesium corrosion, *Advanced Engineering Materials*, 5 (2003) 837-858
 - 20 Jones D A, *Principles and Prevention of Corrosion*, Second Edition, Prentice-Hall, 1996
 - 21 Chen C, Splinter SJ, Do T, McIntyre NS, Measurement of oxide film growth on Mg and Al surfaces over extended periods using XPS, *Surface Science*, 382 (1997) L652-L657
 - 22 Santamaria M, Di Quarto F, Zanna S, Marcus P, Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS), *Electrochimica Acta*, 53 (2007) 1314-1324
 - 23 Splinter S J, McIntyre N S, The initial interaction of water with Mg-Al alloy surfaces at room temperature, *Surface Science*, 314 (1994) 157-171
 - 24 Nordlien J H, Nisancioglu K, Ono S, Masuko N, Morphology and structure of oxide films formed on MgAl alloys by exposure to air and water, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) 2564-2572
 - 25 Ambat R, Aung N N, Zhou W, Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy, *Corrosion Science*, 42 (2000) 1433-1455

-
- 26 Altun H, Sen S, Studies on the influence of chloride ion concentration and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ63 magnesium alloy, *Materials and Design*, 25 (2004) 637-643
- 27 Tunold R, Holtan H, Hägg Berge M, Lasson A, Steen-Hansen R, The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions, *Corrosion Science*, 17 (1977) 353-365
- 28 Song G, Atrens A, St John D, Wu X, Nairn J, The electrochemical corrosion of pure magnesium in 1 N NaCl, *Corrosion Science*, 39 (1997) 855-875
- 29 Perrault G G, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, Vol VIII, Cap 4, 1978
- 30 Przluski T, Palka E, Examination of the kinetics of the anodic oxidation of the magnesium in ammonium chloride solution, *Electrochimica Acta*, 15 (1970) 853-864
- 31 Anik M, Avci P, Tanverdi A, Celikyurek I, Baksan B, Gurler R, Effect of the eutectic phase mixture on the anodic behaviour of alloy AZ91, *Materials and Design*, 27 (2006) 347-355
- 32 Baril G, Pébère N, The corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions, *Corrosion Science*, 2001, 43: 471-484
- 33 Wang Y, Wei M, Gao J, Hu J, Zhang Y, Corrosion process of pure magnesium in simulated body fluid, *Materials Letters*, 62 (2008) 2181-2184
- 34 Xu L, Zhang E, Yin D, Zeng S, Yang K, In vitro corrosion behaviour of Mg alloys in a phosphate buffered solution for bone implant application, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 19 (2008) 1017-1025
- 35 Song G, Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys, *Corrosion Science*, 49 (2007) 1696-1701
- 36 Liu C, Xin Y, Tian X, Chu PK, Degradation susceptibility of surgical magnesium alloy in artificial biological fluid containing albumin, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 1806-1814
- 37 Rettig R, Virtanen S, Time-dependent electrochemical characterization of the corrosion of a magnesium rare-earth alloy in simulated body fluids, *Journal of Biomedical Materials Research Part 85A* (2008) 167-175
- 38 *Metals Handbook*, Ninth Edition, Vol 9, Metallography and microstructures, 1985

- 39 Muñoz A, Mischler S, Interactive effects of albumin and phosphate ions on the corrosion of CoCrMo implant alloy, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) C562-C570
- 40 Kroll M H, Ell R J, Relationships between Magnesium and Protein Concentrations in Serum, *Clinical Chemistry*, 31/2 (1985) 244-246
- 41 Randell E W, Mathews M, Gadag V, Zhang H, Sun G, Relationship between serum magnesium values, lipids and anthropometric risk factors, *Atherosclerosis*, 196 (2008) 413-419
- 42 Weber C R, Knörschild G, Dick L F P, The negative-difference effect during the localized corrosion of magnesium and of the AZ91HP alloy, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 14 (2003) 584-593
- 43 Hara N, Kobayashi Y, Kagaya D, Akao N, Formation and breakdown of surface films on magnesium and its alloys in aqueous solutions, *Corrosion Science*, 49 (2007) 166-175
- 44 Xin Y, Liu C, Zhang X, Tang G, Tian X, Chu PK, Corrosion behavior of medical AZ91 magnesium alloy in simulated body fluids, *Journal of Materials Research*, 22 (2007) 2004-2011
- 45 Chong K Z, Shih T S, Conversion-coating treatment for magnesium alloys by a permanganate-phosphate solution, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 191-200
- 46 Wagh A S, Jeong S Y, Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation, *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (2003) 1838-44
- 47 Cheng X, Roscoe S G, Corrosion behaviour of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins, *Biomaterials*, 26 (2005) 7350-7356
- 48 Inoue H, Sugahara K, Yamamoto A, Tsubakino H, Corrosion rate of magnesium and its alloys in buffered chloride solutions, *Corrosion Science*, 44 (2002) 603-610
- 49 Gulbrandsen E, Anodic behaviour of Mg in $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ buffer solutions. Quasi-steady measurements, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 1403-1412
- 50 Hughes Wassell D T, Hall R C, Embury G, Adsorption of bovine serum albumin onto hydroxyapatite, *Biomaterials*, 16 (1995) 697-702

1-“Utilización de aleaciones de magnesio como biomateriales: corrosión en fluidos biológicos simulados”. M.D. Pereda, W. D. Mueller, L. Nascimento, M. Fernández Lorenzo, Taller Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2007,

2-“Estudio de la corrosión bajo tensión del cobre en soluciones que simulan fluidos biológicos”. M.D. Pereda, M. Fernández Lorenzo, S. Farina, Taller Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2007,