



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE  $\text{TiO}_2$  OBTENIDAS POR *SPRAY  
PYROLYSIS* PARA EL CONTROL DE LA  
CORROSIÓN EN MEDIOS FISIOLÓGICOS  
SIMULADOS.**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA**

MATERIALES - CORROSIÓN

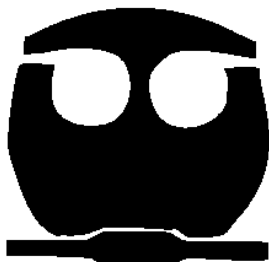
P R E S E N T A:

**JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ**

TUTOR:

Dr. FRANCISCO J. RODRÍGUEZ GÓMEZ

2012





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**Presidente**

Dr. Juan Mendoza Flores

**Vocal**

Dr. Francisco Javier Garfías Vásquez

**Secretario**

Dr. José Gonzalo González Rodríguez

**1<sup>er</sup>. Suplente**

Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala

**2<sup>o</sup>. Suplente**

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Lugares donde se realizó la tesis:

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química, Edificio "D". Laboratorio de Corrosión,  
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Instituto de Física. Laboratorio de Películas Delgadas,  
Departamento de Materia Condensada  
Ciudad Universitaria 04510  
México, D.F.

## **TUTOR DE TESIS**

Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

---

**FIRMA**

## DEDICATORIAS

Esté trabajo está dedicado a las personas que me han apoyado en toda mi vida.

A mis padres:

A la Sra. Rosario Álvarez Robles y al Sr. José Guadalupe Flores Frausto por darme la vida, por enseñarme lo que es una familia, por su cariño, comprensión, tiempo, desvelos y apoyo incondicional en todos los aspectos de mi vida. Palabras faltan para decirles cuanto los amo y aun más cuanto los admiro sin ustedes no hubiese sido posible este trabajo y muchas otras cosas más, porque sin ustedes los éxitos no tendrían sentido ya que ustedes han sido el motivo para salir adelante y mostrar al mundo todo lo que me han inculcado, porque ustedes son y serán mi ejemplo a seguir.

Con todo mi amor.

A mis hermanos:

Jorge Alberto, Esmeralda, Salvador, Juan Carlos, Gustavo, que han estado a mi lado todos estos años compartiendo muchos buenos momentos, brindándome la fuerza necesaria para continuar en los momentos más difíciles, por alentarme a seguir adelante, por soportar mi forma de ser, pero sobre todo por estar cuando más los he necesitado, los quiero mucho.

A mis sobrinos:

A Evelyn, Betzabe, Sergio David, y a dos personitas que han hecho crecer esta familia Oswaldo y Santiago su llegada nos ha llenado de felicidad, a los que les deseo un mejor presente pero sobre todo un mejor futuro, esté trabajo se los dedico a ustedes.

## AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México** por permitirme seguir siendo parte activa de esta máxima casa de estudios y por ser durante mucho tiempo como me segunda casa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada para mis estudios de maestría y para la realización de este trabajo de investigación.

Agradezco a la DGAPA-UNAM por el financiamiento recibido para el proyecto **PAPIIT-IN119611: “Preparación y caracterización de óxidos protectores en biomateriales”**, así como, por la beca recibida durante este proyecto.

A mi asesor el **Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez** por brindarme la oportunidad de ser parte de su grupo de investigación, por el apoyo, confianza, paciencia, consejos y el tiempo dedicado a lo largo de la tesis, por dejarme cometer mis errores y aprender de ellos y finalmente por ser una gran persona y un gran amigo.

Al **M en I. Atahualpa Oscar García Delgado** por la paciencia y esmero que mostró para guiarme durante la realización de este trabajo, por ser una gran persona, pero sobre todo un gran amigo, sin tu ayuda esto no hubiera sido posible.

Al **Dr. Dwight Acosta Najarro** por abrirme las puertas del laboratorio de películas delgadas del Instituto de Física de la UNAM.

Al **Dr. Juan Mendoza Flores** por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo, así como los comentarios aportados para mejorar este proyecto.

Al **Dr. Francisco Javier Garfías Vásquez** por el tiempo dedicado a la revisión y las observaciones realizadas para mejorar este trabajo.

Al **Dr. José Gonzalo González Rodríguez** por el tiempo dedicado a la revisión y comentarios realizados para mejorar este trabajo.

Al **Dr. Carlos Raúl Magaña Zavala** por la ayuda otorgada para la obtención y caracterización de los recubrimientos (MEB, IF), así como por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y por los comentarios aportados para mejorar este proyecto.

Al **M en C. Carlos Rodríguez Rivera** por facilitarme los medios y las herramientas necesarias para desarrollar este trabajo de investigación.

A la **Q. Cecilia Salcedo** (DRX, USAI) por el apoyo brindado en la realización de las pruebas de Difracción de rayos X.

A mis amigos que tomaron otro camino pero que a pesar de la distancia y el tiempo han estado conmigo en los buenos y malos momentos.

A mis amigos de la maestría y a los que conocí durante este tiempo y que me han apoyado en los buenos y malos momentos.

<b>ÍNDICE</b>	<b>Página</b>
<b>Abstract</b>	i
<b>Resumen</b>	iii
<b>Objetivo General</b>	v
<b>Objetivos Particulares</b>	v
<b>Hipótesis</b>	v
<b>CAPÍTULO I</b>	1
<b>Capítulo I.- Bases teóricas</b>	2
<b>1.1.- Biomateriales</b>	2
1.1.1.- Clasificación de los biomateriales	3
<b>1.2.- Uso de aceros inoxidables en biomateriales</b>	4
<b>1.3.- Películas de Dióxido de Titanio</b>	6
1.3.1.- Métodos de preparación de polvos	7
1.3.1.1.- Métodos en fase vapor	7
1.3.1.2.- Método de sulfato	8
1.3.1.3.- Métodos en solución	9
<b>1.4.- Uso de sales de Cerio como Inhibidor</b>	9
<b>1.5.- Corrosión de biomateriales en medios fisiológicos simulados</b>	12
<b>1.6.- Técnica de Depósito</b>	13
1.6.1.- Proceso Físico ( <i>Spray pyrolysis o rocío pirolítico</i> )	13
1.6.2.- Etapas del proceso de rocío pirolítico	14
1.6.2.1.- Preparación de la disolución precursora	15
1.6.2.2.- Atomización o generación de las gotas	15
1.6.2.3.- Formación de las gotas	17
1.6.2.3.1.- Periodo de evaporación de la gota	18
1.6.2.3.2.- Secado de la gota	19
1.6.2.3.3.- Coagulación de la gota	19
1.6.2.3.4.- Descomposición térmica y sinterización	19
1.6.3.- Factores que afectan a la nanosíntesis por <i>rocío pirolítico</i>	21
1.6.4.- Ventajas y desventajas del método de <i>rocío pirolítico</i>	22

---

---

<b>CAPÍTULO II</b>	23
<b>Capítulo II.- Antecedentes</b>	24
<b>2.1.- Técnicas Electroquímicas</b>	24
2.1.1.- Potencial de corrosión a circuito abierto (E vs t)	24
2.1.2.- Polarización	25
2.1.3.- Extrapolación de Tafel	26
2.1.4.- Curvas de Polarización	29
2.1.5.- Curva de polarización anódica de un material pasivo	32
2.1.6.- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	35
2.1.6.1.- Diagrama de Nyquist	39
2.1.6.2.- Diagrama de Bode	40
2.1.6.3.- Circuito Equivalente	41
2.1.7.- Ruido electroquímico	41
<b>2.2.- Métodos de análisis</b>	42
2.2.1.- La media	43
2.2.2.- La varianza	43
2.2.3.- Desviación estándar	43
2.2.4.- Desviación cuadrática media (rms)	44
2.2.5.- Resistencia de ruido ( $R_n$ )	44
2.2.6.- Índice de localización	44
<b>2.3.- Técnicas de caracterización de películas protectoras</b>	45
2.3.1.- Pruebas de adherencia (Método de tracción o <i>Pull Off</i> )	45
2.3.3.- Difracción de Rayos X (DRX)	46
2.3.3.- Microscopia Electrónica de Barrio (MEB)	47
<b>CAPÍTULO III</b>	50
<b>Capítulo III.- Desarrollo Experimental</b>	51
<b>3.1.- Preparación superficial de sustratos de acero inoxidable AISI 316L</b>	51
3.1.1.- Preparación metalografía del sustrato	51
<b>3.2.- Obtención de películas delgadas de dióxido de Titanio por la técnica de rocío pirolítico</b>	52
3.2.1.- Medición de espesores de las películas de $TiO_2$	54



<b>3.3.- Caracterización superficial</b>	54
3.3.1.- Caracterización morfológica por MEB (EDS)	54
3.3.2.- Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX)	55
3.3.3.- Determinación de la adherencia sustrato-recubrimiento (prueba de tracción)	55
<b>3.4.- Evaluación electroquímica de las películas de TiO<sub>2</sub></b>	56
3.4.1.- Medios electrolíticos	56
3.4.2.- Arreglo de la celda electroquímica	57
3.4.3.- Medición de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )	58
3.4.4.- Curvas de Polarización	60
3.4.5.- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	60
3.4.6.- Ruido electroquímico	60
<b>CAPÍTULO IV</b>	61
<b>Capítulo IV.- Discusión y Análisis de Resultados</b>	62
<b>4.1.- Morfología del sustrato</b>	62
4.1.1.- Composición química superficial	63
<b>4.2.- Caracterización morfológica y estructural de las películas de TiO<sub>2</sub> por MEB</b>	64
4.2.1.- Caracterización estructural de las películas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ce por DRX	66
4.2.2.- Medición de espesores	68
4.2.3.- Resultados de adherencia obtenidos por mediante la técnica de tracción	68
<b>4.3.- Resultados de evaluación electroquímica</b>	70
4.3.1.- Medición de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ )	70
4.3.2.- Curvas de Polarización	75
4.3.2.1.- Curvas de Polarización solución isotónica de 0.9% wt de NaCl	75
4.3.2.2.- Curvas de Polarización solución Ringer	77
4.3.2.3.- Curvas de Polarización solución Hartmann	78
4.3.2.4.- Influencia de la concentración de oxígeno y de la salinidad de las soluciones	81
4.3.2.5.- Calculo de la velocidad de corrosión en los medios empleados	82
4.3.3.- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	84
4.3.3.1.- Superficies evaluadas en solución isotónica de 0.9% wt de NaCl	85

<b>4.3.3.2.-</b> Superficies evaluadas en solución Ringer	87
<b>4.3.3.3.-</b> Superficies evaluadas en solución Hartmann	88
<b>4.3.4.-</b> Simulación de circuitos equivalentes para los tres sistemas (Acero inoxidable AISI 316L, películas de TiO <sub>2</sub> o de TiO <sub>2</sub> -Ce.)	91
<b>4.3.5.-</b> Ruido electroquímico	93
<b>4.3.5.1.-</b> Series de tiempo	94
<b>CAPÍTULO V</b>	99
<b>Capítulo V.- Conclusiones</b>	100
<b>CAPÍTULO VI</b>	102
<b>Capítulo VI.- Bibliografía</b>	103
<b>Índice de Figuras</b>	110
<b>Índice de Tablas</b>	114
<b>Abreviaturas y unidades</b>	115
<b>Anexo A</b>	117
<b>Anexo B</b>	121

**Abstract**

The present work is a study about the obtaining of titanium dioxide films ( $\text{TiO}_2$ ) by spray pyrolysis and their electrochemical evaluation, using 316L stainless steel as substrate, since this technique is an important alternative for the stainless steel protection against corrosion. Coated stainless steels could be used in implants in the human body, due the low temperatures involved in the deposition (300 to 500 °C) of these coatings. These coating do not require high temperatures (above 700 °C) in sintering, which allows no phase transformations or carbide precipitation the metal substrate, or vacuum.

With the purpose of increasing the corrosion resistance of stainless steel AISI 316L, the present study suggests the use of cerium ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in the precursor solution of titanium isopropoxide as an inhibitor of corrosion of stainless steel 316L in physiological media (0.9 isotonic % wt. NaCl, Ringer's and Hartmann).

Adhesion was determined by using "Pull off" test according to the ASTM D-4541-02 standard. The thickness of the films ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) were determined by using a profilometer, the morphology and chemical composition were evaluated by using SEM and XRD.

Pull off testing showed that the surface preparation for each sample promotes adhesion between the film and substrate, in addition to improved anticorrosion properties. On the other hand, the SEM and XRD results indicate that the films obtained by spray pyrolysis showed an homogeneous distribution on the substrate.

The electrochemical behavior of the 316L stainless steel and the films  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  by spray pyrolysis was carried out using three synthetic physiological media (isotonic solution of 0.9% wt. NaCl, Ringer's and Hartmann). Corrosion potential ( $E_{\text{corr}}$ ), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise were measured. Polarization curves were carried out as well.

Polarization curves on the three synthetic physiological media showed a decrease in the corrosion current density about of two orders of magnitude compared with the 316L stainless steel and show passivation areas in 250 mV. Electrochemical impedance spectroscopy showed high values ranging from  $6 \times 10^4$  to  $1 \times 10^5$  ohm  $\text{cm}^2$  for  $\text{TiO}_2$  films, while films doped with cerium yielded values of

$6 \times 10^4$  to  $2 \times 10^5$  ohm  $\text{cm}^2$ . Finally the noise statistical analysis showed localized corrosion in all cases.

Finally, the corrosion resistance obtained in each of the synthetic physiological media was compared with literature for these films ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) on the same substrate and other materials.

Annex A shows the circuits for each of the systems under study in the three electrolytes used (isotonic 0.9% w NaCl, Ringer and Hartmann).

## Resumen

El presente trabajo es un estudio de la obtención y evaluación electroquímica de películas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) obtenidas mediante la técnica de *rocío pirolítico*, utilizando como sustrato acero inoxidable AISI 316L, ya que esta técnica es una alternativa importante en la protección contra la corrosión de los aceros inoxidables que son empleado como implantes temporales en el cuerpo humano, debido a las bajas temperaturas involucradas en el depósito (300 a 500 °C) y sinterización de estos recubrimientos, ya que no requiere de vacío, ni de altas temperaturas (por arriba de 700 °C) lo cual permite que no haya transformaciones de fases o precipitación de carburos sobre el sustrato metálico.

Con la finalidad de aumentar la resistencia a la corrosión del acero inoxidable AISI 316L, este estudio propone el uso de sal de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en la solución precursora de isopropóxido de titanio como inhibidor de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L en medios fisiológicos (solución isotónica de 0.9% wt. de NaCl, Ringer y Hartmann).

Para determinar las propiedades de adherencia se realizaron pruebas de tracción o "*Pull off*" conforme a lo indicado a la norma ASTM D-4541-02. El espesor de las películas ( $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2$ -Ce) fue determinado mediante el uso de un perfilómetro, la morfología y composición química fueron evaluadas mediante las técnicas de MEB y DRX.

Los valores obtenidos del ensayo de adherencia indican que la preparación superficial realizada para cada una de las muestra favorece la adhesión entre la película y el sustrato, además de que mejoran las propiedades anticorrosivas. Por otra parte los resultados de la caracterización morfológica mediante (MEB y DRX) indican que las películas obtenidas por rocío pirolítico muestran una distribución homogénea sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 316L.

El comportamiento electroquímico del material base (acero inoxidable AISI 316L) y de las películas obtenidas ( $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2$ -Ce) por rocío pirolítico se determinó empleando tres medios fisiológicos sintéticos (solución isotónica de 0.9% wt. de NaCl, Ringer y Hartmann). Se midió el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y se realizaron curvas de polarización, Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y ruido electroquímico.

Los resultados obtenidos mediante curvas de polarización en los tres medios fisiológicos sintéticos, muestran una disminución en la densidad de corriente de corrosión de hasta dos órdenes de magnitud con respecto al acero inoxidable AISI 316L, y muestran zonas de pasivación de 250 mV. Los valores de espectroscopia de impedancia electroquímica muestran valores altos que van desde  $6 \times 10^4$  hasta  $1 \times 10^5$  ohm  $\text{cm}^2$  para películas de  $\text{TiO}_2$ , mientras que las películas dopadas con cerio se observan valores de  $6 \times 10^4$  hasta  $2 \times 10^5$  ohm  $\text{cm}^2$ . Finalmente el análisis estadístico realizado por ruido electroquímico muestra que se presentó corrosión localizada en todos los casos.

Finalmente la resistencia a la corrosión obtenida en cada uno de los medios fisiológicos sintéticos fue comparada con resultados de la literatura para este tipo de películas ( $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) sobre el mismo sustrato y otros materiales.

En el anexo A se muestran los circuitos eléctricos y la simulación para cada uno de los sistemas en estudio en los tres electrolitos empleados (solución isotónica de 0.9% w de NaCl, Ringer y Hartmann).

**Objetivo General**

- Obtener películas delgadas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) mediante la técnica de *rocío pirolítico*, utilizando como sustrato acero inoxidable AISI 316L y evaluar su resistencia a la corrosión en medios fisiológicos sintéticos y reforzar el efecto anticorrosivo con sal de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

**Objetivos Particulares**

1. Sinterizar películas de  $\text{TiO}_2$  a partir de la solución de isopropóxido de titanio mediante la técnica de *rocío pirolítico* sobre acero inoxidable AISI 316L.
2. Observar el efecto de la preparación superficial del acero inoxidable en la obtención de los depósitos obtenidos mediante la técnica de *rocío pirolítico*.
3. Caracterizar morfológicamente y estructuralmente las películas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas para determinar las fases presentes.
4. Determinar el efecto inhibitor de la corrosión de la sal de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) empleado en la solución precursora de titanio.
5. Evaluar las propiedades anticorrosivas de las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ -Ce en los tres diferentes electrolitos (solución isotónica de 0.9% de NaCl wt., solución Ringer y solución Hartmann) que simulan fluidos fisiológicos ricos en cloruros y compararlas con las del acero inoxidable AISI 316L.

**Hipótesis General**

- Los depósitos de  $\text{TiO}_2$  sobre el acero inoxidable aumentarán su resistencia a la corrosión en medios fisiológicos sintéticos (solución isotónica de 0.9% de NaCl wt., solución Ringer y solución Hartmann) y debido a la naturaleza de la técnica de depósito esta película presentará poros los cuales serán cubiertos por la sal de Ce ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) que actuará como barrera entre el sustrato y el medio corrosivo.

# **CAPÍTULO I**

# **BASES TEÓRICAS**



## **1.- Bases teóricas**

### **1.1.- Biomateriales**

En la década de 1920, Reiner Erdle y Charles Orange, quienes unieron sus conocimientos de médico dentista y metalurgista respectivamente, desarrollaron la aleación Vitallium, que fue el primer biomaterial metálico aleado con características mecánicas de biocompatibilidad y de resistencia a la corrosión, aceptables para aplicaciones en prótesis quirúrgicas. Esta aleación de cobalto (65% de Co, 30% de Cr y 5% de Mo), fue el punto de partida para una serie de investigaciones multidisciplinarias en el desarrollo de nuevas aplicaciones ortopédicas, como clavos, tornillos y fijadores de huesos fracturados, además de varios tipos de implantes de reemplazo articular, como cadera, rodilla, hombro, codo, entre otras [1,4].

Otras aleaciones que han tomado gran importancia en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, así como en aplicaciones médicas para implantes quirúrgicos, son las de base titanio, especialmente la aleación Ti6Al4V, la cual presenta mayores ventajas en peso, propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión con respecto a las aleaciones base cobalto y acero inoxidable. Sin embargo, tiene una resistencia baja al desgaste, así como un alto costo. Esta aleación ha sido modificada, intercambiando el Vanadio por el Niobio, lo cual ha dejado una notable mejora en la biocompatibilidad [2].

El concepto de biomateriales ha evolucionando con el paso del tiempo, esto de acuerdo a las necesidades y entendimiento que se ha logrado de la interacción material-tejido vivo [1-3]. Inicialmente, los biomateriales se definían como materiales biológicamente inertes, utilizados para ser incorporados o implantados dentro de un sistema vivo para reemplazar o restaurar alguna función permaneciendo en contacto permanente o intermitente con fluidos corporales.

Hasta hace unos años los biomateriales eran esencialmente materiales industriales seleccionados con el único criterio de que fueran biológicamente aceptables, es decir, no tóxicos (biomateriales de primera generación) [1,3]. Sin embargo, actualmente los biomateriales son diseñados, sintetizados y procesados pensando en la aplicación médica a la cual serán destinados, es decir, los biomateriales deben ser bio-funcionales además de inertes, donde la funcionalidad se refiriere a la habilidad del implante para realizar la función para la cual es diseñado. Los requerimientos de los biomateriales de segunda generación son mayores, incluyendo [3]:

- Biocompatibilidad; es decir ser aceptado por el organismo sin provocar rechazo, no ser tóxico, ni carcinogénico, etc.
- Ser químicamente estable e inerte,
- Tener buenas propiedades mecánicas, tales como resistencia al desgaste, dureza, etc.,
- Tener buena resistencia a la fatiga de acuerdo al tiempo de vida programado para el implante,
- Presentar una densidad y peso adecuados,
- Finalmente estar diseñados adecuadamente y tener compatibilidad con el sistema óseo [4].



**Figura 1.1. Prótesis de oído, pierna, y de brazo con mano, que no implican biomateriales ya que no están en contacto con tejidos vivos [4].**

### 1.1.1.- Clasificación de los biomateriales

Todos los materiales producen algún tipo de respuesta al estar en contacto con los tejidos orgánicos. De acuerdo a esta respuesta, se pueden clasificar a los biomateriales como:

- Tóxico, cuando el tejido circundante muere. Es obviamente importante que ningún material implantado provoque una respuesta tal que mate a las células de los tejidos circundantes o bien que libere químicos que causen un daño sistemático de los mismos.

- No-tóxico y biológicamente inactivo: La mayoría de los materiales inertes deben esta propiedad al hecho de que al colocar el implante en contacto con el cuerpo humano, se forma una cápsula de tejido fibroso no adherente de espesor variable alrededor del material de implante [3,5]. Los metales, cerámicos y la mayoría de los polímeros biocompatibles se pueden clasificar como “casi inertes”. En las aleaciones de titanio, alúmina o circonio la capa fibrosa que se forma es usualmente muy delgada, mientras que en materiales más reactivos, como las aleaciones Co-Cr o el acero inoxidable se forman capas de mayor espesor. Esto es consecuencia de la reactividad superficial, a mayor reactividad, mayor será el tiempo que le toma a la capa fibrosa lograr un equilibrio químico entre la superficie del implante y el tejido circundante.
- No-tóxico y biológicamente activo: Un material bioactivo exhibe una reactividad química controlada que cambia con el tiempo y sufre reacciones químicas en la superficie que favorecen algún proceso biológico. Por ejemplo, se forma un enlace interfacial entre el tejido y el implante que previene el movimiento entre los dos materiales. El enlace interfacial formado imita el tipo de interfaz que se forma cuando los tejidos se auto-reparan o regeneran de forma natural [3, 6-10].
- Biodegradable: un material biodegradable es no tóxico y se disuelve al colocarlo en el medio biológico. La composición del material debe ser tal que pueda ser disuelto químicamente por los fluidos fisiológicos, o bien consumido por los macrófagos. Estos materiales se diseñan para degradarse gradualmente en el tiempo y ser reemplazados por tejidos naturales. Se utilizan para inducir la regeneración del tejido en lugar de sustituir a un órgano, las velocidades de reabsorción deben calcularse e igualarse a las velocidades de regeneración del tejido. Los ejemplos incluyen polímeros [3, 11-13] y aleaciones de magnesio [3, 14-16].

## **1.2.- Uso de aceros inoxidables en biomateriales**

En los países más desarrollados, el acero inoxidable es utilizado únicamente para implantes temporales debido a que se sabe que su resistencia a la corrosión en medio fisiológico no es tan buena como la de otras aleaciones [16-18]. Sin embargo, el empleo de aleaciones de aceros inoxidables para implantes permanentes en países en vías de desarrollo es habitual. Por lo tanto, es necesario incrementar el conocimiento acerca del comportamiento frente a la corrosión de este

material así como de las características de la capa superficial generada en medio fisiológico con el fin de poder controlar la toxicidad potencial de la liberación de iones metálicos en el organismo [17].

El acero inoxidable pertenece a la familia de aleaciones ferrosas diseñadas para resistir altos niveles de corrosión, sin embargo, es importante mencionar que el acero inoxidable también presenta buenas propiedades mecánicas (dureza, tensión) [17-18]. Estas características se deben principalmente al contenido de cromo y a elementos como el níquel y el molibdeno. Estos elementos pueden alterar las fases y la microestructura del acero, debido a esto el acero inoxidable se puede clasificar en tres tipos [18]:

**a) Austeníticos:** Este tipo de acero se caracteriza por la presencia de la fase Austenita en su estructura, esta se obtiene al agregar níquel y cromo a la aleación, los porcentajes de estos elementos varían entre 16 - 26 % para el cromo y de 6 – 22 % para el níquel, mientras que el carbono se mantiene en un nivel por debajo del 0.08%.

**b) Martensíticos:** En este tipo de acero, el cromo en bajos porcentajes es el elemento que origina la fase Martensita, la cual caracteriza a este tipo de aceros. El porcentaje de cromo varía entre 12 y 20% y además se debe controlar la cantidad de carbón y de otros elementos de la aleación como el manganeso, el molibdeno, el níquel, etc.

**c) Ferríticos:** El cromo en altos porcentajes y la agregación de aluminio, originan la fase Ferrita, la cual caracteriza a este tipo de aceros. El porcentaje de cromo varía entre 12 y 27%, el contenido de carbono debe ser mínimo (0.08%-0.2% máx.) y el aluminio aparece en cantidades de 0.1 a 0.3 %.

A continuación se presenta una tabla con la composición química de algunos aceros inoxidables y la clasificación que reciben según la American Iron and Steel Institute [19].

Tabla 1. Composición Química de Aceros Inoxidables.

ELEMENTOS	C	Mn	Cr	Ni	OTROS
TIPO DE ACERO AISI					
<b>GRADO AUSTENÍTICO</b>					
<b>201</b>	0.15 máx.	7.5	16-18	3.5-5.5	0.25% N máx.
<b>202</b>	0.15 máx.	10.0	17-19	4.0-6.0	0.25% N máx.
<b>301</b>	0.15 máx.	2.0	16-18	6-8	-----
<b>302</b>	0.15 máx.	2.0	17-19	8-10	-----
<b>304</b>	0.08 máx.	2.0	18-20	8-12	-----
<b>304 L</b>	0.03 máx.	2.0	18-20	8-12	-----
<b>310</b>	0.25 máx.	2.0	24-26	19-22	-----
<b>316</b>	0.08 máx.	2.0	16-18	10-14	2-3% Mo
<b>316 L</b>	0.03 máx.	2.0	16-18	10-14	2-3% Mo
<b>321</b>	0.08 máx.	2.0	17-19	9-12	(5 X % C)Ti min
<b>341</b>	0.08 máx.	2.0	17-19	9-12	(10 X % C)Nb-Ta min
<b>GRADO MARTENSÍTICOS</b>					
<b>403</b>	0.15 máx.	1.0	11.5-13	-----	
<b>410</b>	0.15 máx.	1.0	11.5-13	-----	
<b>416</b>	0.15 máx.	1.2	12-14	-----	0.15 % S min.
<b>420</b>	0.15 máx.	1.0	12-14	-----	
<b>431</b>	0.20 máx.	1.0	15-17	1.2-2.5	
<b>440 A</b>	0.60-0.75	1.0	16-18	-----	0.75 Mo máx.
<b>440 B</b>	0.75-0.95	1.0	16-18	-----	0.75 Mo máx.
<b>440 C</b>	0.95-1.20	1.0	16-18	-----	0.75 Mo máx.
<b>GRADO FERRÍTICO</b>					
<b>405</b>	0.08 máx.	1.0	11.5-14.5	-----	0.1-0.3 Al
<b>430</b>	0.15 máx.	1.0	14-18	-----	-----
<b>446</b>	0.20 máx.	1.5	23-27	-----	-----

### 1.3.- Películas de Dióxido de Titanio

El  $\text{TiO}_2$  es un polvo ultra fino con tamaño de partícula promedio entre 50 y 100 nm y se encuentra en tres formas cristalinas: brookita, rutilo y anatasa, siendo los dos últimos los más efectivos en tratamientos de aguas residuales [20,23]. La anatasa es termodinámicamente menos estable que el rutilo, sin embargo, posee mayor área superficial y alta densidad superficial de sitios activos para la adsorción y la catálisis. Muchos investigadores han seleccionado una fuente particular de  $\text{TiO}_2$ , el cual es reconocido por su alta actividad fotocatalítica [22]; ya que es una mezcla de las fases cristalinas anatasa: rutilo en proporción 80:20 en un 99.5 % de pureza, posee un área superficial de  $50 \pm 15 \text{ m}^2$  y un diámetro promedio de 21 nm. En solución se encuentra típicamente

en agregados primarios de 0.1  $\mu\text{m}$  de diámetro. Las posiciones de las bandas de valencia y de conducción han sido calculadas en + 2.9 y -0.3 V a pH = 0 respectivamente [20,23].

Resulta por lo tanto importante discutir brevemente algunos de los métodos más comunes de preparación de  $\text{TiO}_2$  en polvo.

Existen dos métodos en uso para la obtención del  $\text{TiO}_2$  a partir de las materias primas: el proceso sulfato y el proceso cloro. [24,25]. El proceso cloro se encuentra en expansión, y es el que provee la materia prima para la preparación del  $\text{TiO}_2$  de mayor uso en fotocatalisis. El proceso se basa en el tratamiento de rutilo sintético con cloro para formar el tetracloruro de titanio gaseoso. Este compuesto es relativamente fácil de purificar y se lo utiliza para producir  $\text{TiO}_2$  en los procesos que se discuten a continuación.

### 1.3.1.- Métodos de preparación de polvos

#### 1.3.1.1.- Métodos en fase vapor

El método más utilizado para la producción de partículas submicrométricas de  $\text{TiO}_2$  es el conocido como oxidación en llama [24,26]. El proceso se basa en la combustión con  $\text{O}_2$  en una llama de una mezcla de  $\text{H}_2$  y  $\text{TiCl}_4$ :



Las gotas del óxido líquido nuclean rápidamente en el vapor y luego coalescen [24,27]. La morfología depende del tiempo de residencia en la llama; tiempos largos conducen a partículas de mayor diámetro, presumiblemente formadas por agregación de las partículas primarias [24,28]. El tamaño de partícula oscila entre los 10 y 100 nm. Independientemente del tiempo de residencia, los productos formados por oxidación en llama son generalmente fases meta estable; en el caso del  $\text{TiO}_2$ , el producto mayoritario es anatasa. Este comportamiento es típico de los líquidos cristalizados rápidamente, que generan la fase sólida más parecida a la fase líquida.

### 1.3.1.2.- Método de sulfato

En el proceso con sulfato para producir  $\text{TiO}_2$ , el mineral se seca, pulveriza y clasifica para asegurar la sulfatación efectiva por agitación con ácido sulfúrico concentrado en una reacción de digestión exotérmica por lotes o continua. Las condiciones controladas maximizan la conversión del  $\text{TiO}_2$  en sulfato de titanilo soluble en agua utilizando la mínima cantidad de ácido. Los residuos de sulfatos metálicos resultante, seca y de color marrón-verdáceo, se disuelve en agua o ácido débil, y la solución es tratada para garantizar que sólo contenga hierro en estado ferroso. Para evitar una hidrólisis prematura, se reduce la temperatura de la solución, y ésta se purifica por sedimentación y floculación química. Luego, la solución limpia se sigue enfriando para cristalizar el sulfato ferroso heptahidratado de polvo grueso (conocido como vitriolo verde,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), que durante el proceso se separa para comercializarse como producto secundario [23-27].

El residuo insoluble se lava para recuperar licor de sulfato de titanilo. Para eliminar las impurezas insolubles finales, el líquido se filtra y luego se evapora hasta obtener una composición precisa. Le sigue una hidrólisis para producir una suspensión (“pulpa”) compuesta principalmente de conglomerados de óxido de titanio hidratado coloidal.

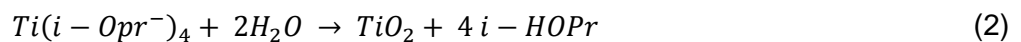
La precipitación se controla cuidadosamente a fin de obtener el tamaño de partículas necesario, sobre todo mediante una técnica de nucleación o *seeding*. Luego, la pulpa es separada del licor madre y lavada para eliminar trazas residuales de impurezas metálicas utilizando, en caso necesario, agentes quelantes. La pulpa lavada es tratada con sustancias químicas que ajustan la textura física y actúan como catalizadores en la fase de calcinación [27, 30].

Este proceso puede producir formas cristalinas de anatasa o de rutilo, según los aditivos utilizados antes de la calcinación

El proceso con sulfato requiere entre 2.4 y 3.5 toneladas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado por tonelada de  $\text{TiO}_2$ , según la materia prima que se utilice [24,30].

### 1.3.1.3.- Métodos en solución

Se ha descrito en la literatura un gran número de métodos para obtener partículas de  $TiO_2$  en solución. En la mayoría de los casos se busca la obtención de partículas submicrométricas, con una estrecha dispersión de tamaño, capaces de producir polvos de gran área superficial. Independientemente de las buenas características que puede tener el material obtenido por esta vía, el costo es elevado y no compite con la producción de partículas por el método de oxidación en llama. Por ese motivo, estos métodos se emplean esencialmente para preparar materiales muy bien caracterizados, para estudios fundamentales de laboratorio, y para preparar soles precursores de películas de  $TiO_2$  depositadas sobre distintos sustratos. Los precursores usuales son  $TiCl_4$  o alcóxidos de titanio, que se hidrolizan rápidamente en exceso de agua y producen las partículas primarias del óxido hidratado. Por ejemplo, la ecuación (2) describe la hidrólisis del isopropóxido ( $i-Opr$ ):



Las partículas primarias se agregan y forman partículas mayores siguiendo una cinética del tipo Smoluchowski [24,31-32]. La agregación puede evitarse manteniendo condiciones ácidas o básicas que garanticen altas cargas superficiales en las partículas en esas condiciones se consigue incluso la desagregación de los flóculos formados inicialmente (peptización). El tamaño y la densidad de las partículas obtenidas están estrechamente relacionados con la concentración de ácido (o base) y la temperatura a la que transcurre el proceso. Eliminando por diálisis el exceso de reactivos y los subproductos de reacción, se obtienen partículas “esponjosas” muy poco cristalinas de alta área superficial. Por evaporación o desestabilización, pueden producir geles que, a su vez, se transforman en xerogeles por deshidratación. Para obtener polvos, los xerogeles deben molerse adecuadamente y luego tratarse térmicamente. En el tratamiento térmico se eliminan el exceso de alcohol y ácido (o base) y se completa la cristalización (comúnmente a anatasa, aunque los precursores dializados a pH muy bajo pueden conducir a rutilo). [24, 33-36]

### 1.4.- Uso de sales de Cerio como Inhibidor de corrosión

Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que al agregarse en pequeñas cantidades al sistema de estudio, retardan el proceso de corrosión. Los inhibidores de corrosión pueden ser catalogados de muchas formas, sin embargo, de manera general éstos son clasificados de la siguiente manera [37-39, 76].



- Por su mecanismo
- Por su naturaleza química
- Por su cobertura

Para que una sustancia pueda ser considerada como inhibidor, no solo debe retardar los efectos de la corrosión, sino que debe de cumplir con ciertas características como:

- No debe alterar el sistema.
- Económico y de fácil acceso.
- Fácil manejo y aplicación
- No tóxico.

Para estudiar a los inhibidores de forma más general, es importante mencionar los dos mecanismos propuestos de estudio de la inhibición como medio de protección contra la corrosión.

Existen básicamente dos teorías que explican la inhibición de la corrosión. La primera habla de la formación de un compuesto formado por reacción química entre el inhibidor y el metal que posteriormente es adsorbida (quimisorción) simplemente por las interacciones de este tipo. Mientras que la segunda habla de la adsorción debida a las interacciones electrostáticas entre el inhibidor y la superficie a proteger, formando una capa de inhibidor absorbido sobre la superficie metálica. Dicha capa puede tener un espesor muy delgado (monomolecular) de inhibidor absorbido [39-40, 76].

Lo contrario a la idea de que la película protectora de un compuesto es la causa de pasivación, sustenta que esa explicación es inaceptable porque la cantidad de inhibidor captada por el metal es menos de la necesaria, ni siquiera para una capa monomolecular del compuesto. Pero no hay necesidad de tener una capa monomolecular completa: si ya hay una película de óxido presente formada, puede bastar para que el inhibidor repare o refuerce tal película en los lugares en que se mantendría el agrietamiento por tensiones internas o donde se presentaría permeabilidad por algún defecto estructural [40-42].

En años recientes el uso de sales de tierras raras (cerio y lantano) como inhibidor de la corrosión ha tomado gran importancia, debido a que han demostrado su efectividad en la protección de aleaciones de aluminio, acero y zinc. Una de las alternativas menos peligrosa para el ambiente y la

salud que se plantea es el uso de sales de tierras raras, pero muy en particular las de cloruro o nitrato de cerio ha sido orientado en mayor medida como inhibidor catódico [41-42].

**Tabla 2.- Grado de toxicidad y niveles permisibles de Ce [41,43].**

Compuesto	Grado de toxicidad	Cantidad
$\text{CeO}_2$	ORL-RAT LD50	5000 mg/kg
$\text{CeCl}_3$	ORL-RAT LD50	4200 mg/kg
$\text{CeCl}_3$	IVN-RAT LD50	4 mg/kg

La inhibición por iones de tierras raras como el Ce sobre metales como aluminio ha sido motivo de interés desde hace un tiempo. Kasten y col. [43-44] han demostrado que el Ce aumenta la resistencia a la corrosión localizada de las aleaciones de aluminio, posiblemente inhibiendo la reducción de oxígeno. Esta supresión de la reducción de oxígeno en electrolitos aireados, se cree que ocurre debido a que la película de oxo-hidróxidos de Ce crea una barrera ya sea, para el suministro de electrones del metal o para el suministro de oxígeno hacia el metal. Ambos procesos son necesarios para la reducción de oxígeno en los sitios catódicos, y la supresión de la reacción catódica retarda la velocidad total de la corrosión [43].

Por su parte, Wilson y Hinton [43, 45-46] reportan el uso de cloruro de cerio para inhibir la corrosión del cinc y el aluminio, y proponen un mecanismo de protección catódica para explicar la formación de un film formado por un óxido de cerio. De acuerdo con este mecanismo, las reacciones catódicas generan un medio alcalino localizado que conduce a la precipitación in situ de los óxidos y a partir de ellos, la formación de una película protectora.

Otros autores muestran que el  $\text{Ce}^{+3}$  puede oxidarse a  $\text{Ce}^{+4}$  en solución por la presencia de oxígeno disuelto, precipitando finalmente  $\text{CeO}_2$  insoluble en los sitios catódicos. A pesar de los avances realizados sobre la interacción aluminio-iones Ce, aun quedan muchos aspectos para estudiar y relacionar con otros materiales de uso industrial [43, 47-48].

Se han realizado estudios sobre aleaciones de aluminio (AA 7075) utilizando curvas de polarización potenciodinámicas, empleando 1000 ppm de sales de  $\text{CeCl}_3$ ,  $\text{Pr Cl}_3$  y  $\text{YCl}_3$ , como inhibidor, el potencial de corrosión del material se desplaza en sentido negativo y la densidad de corriente disminuye, una reducción en la velocidad de reacción del oxígeno, esto como

consecuencia de la adición de inhibidor [39, 49,76]. Esta disminución en la reacción catódica es consecuencia de una película de óxidos formada por las tierras raras, lo que deja claro que estos elementos actúan como inhibidores catódicos.

También en aleaciones de Al-Zn-Mg se han observado resultados similares, solo que en este caso se favorece la disolución de la película de óxido de aluminio (activación de la superficie) para después favorecerse la precipitación de los óxidos de cerio sobre la aleación [39, 50-51].

Estudios realizados por Chen Wang sobre acero inoxidable 304 presentan una disminución en las densidades de corriente hasta en un 50%, esta disminución en la reacción catódica es consecuencia de una película de óxidos formada por el cerio, lo que deja claro que este elemento actúa como inhibidor catódico [50,51].

De tal forma que el cerio ha expuesto sus características como inhibidor, dejando claro que puede ser una buena alternativa a los tratamientos de conversión química de cromatado, sin llegar a la protección lograda con las sales de cromo, pero con un menor impacto ambiental y en la salud [39,76].

### **1.5.- Corrosión de biomateriales en medios fisiológicos simulados**

La necesidad de utilizar materiales fiables como biomateriales, en especial en relación con las propiedades mecánicas, ha conducido a la utilización de metales y aleaciones metálicas con buena compatibilidad, pasividad química y propiedades adecuadas para el buen comportamiento a largo plazo [1]. La corrosión de los implantes metálicos es crítica porque puede afectar de forma adversa no sólo la biocompatibilidad sino también la integridad mecánica. Una extensiva liberación de iones procedente de la prótesis puede resultar en reacciones biológicas adversas y acarrear la falla mecánica del dispositivo implantado. La corrosión ocurre cuando se dan reacciones químicas entre la superficie del metal y el medio, promovidas por especies tales como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}_2$ , y  $\text{H}_2\text{O}$ , en adición al transporte de electrones [2,3].

Los aceros inoxidables austeníticos son ampliamente usados en la industria química y biomédica, especialmente en aplicaciones que involucran atmósferas corrosivas. El efecto corrosivo produce una fuerte degradación de estos materiales, sin embargo en las últimas décadas, se ha incrementado el uso de recubrimientos cerámicos para aumentar la vida de servicio de los aceros

expuestos a condiciones de oxidación. Se ha encontrado que algunos recubrimientos cerámicos tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-PMMA}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  mejoran la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables [2, 17-18].

De esta forma, prótesis metálicas recubiertas con cerámicos bioactivos se constituyen en una alternativa para combinar resistencia mecánica y bioactividad, mediante el uso de diferentes técnicas para depositar el recubrimiento, tales como rocío pirolítico, sol-gel, magnetron sputtering, etc., ya que estas técnicas son capaces de producir capas finas de alta calidad.

D.A. López, A. Duran han estudiado el comportamiento de aceros inoxidables en soluciones acuosas ácidas o básicas, buscando proteger estas aleaciones con distintos tipos de recubrimientos que provean una barrera entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo y han encontrado que hay una disminución en la densidad de corriente de hasta un orden de magnitud con respecto a la muestra de acero inoxidable sin recubrimiento presentan zonas de pasivación de 200 mV [16, 17,18].

E. Marin, J. Haitao, J. Gallardo [98,99] presentan resultados de películas de dióxido de titanio evaluadas mediante curvas de polarización en soluciones que simulan fluidos corporales, y presentan potenciales negativos que abarcan el rango de predominio del dióxido de titanio 300 mV para el sistema  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las curvas de polarización presentadas por J. Haitao, presentan el mismo comportamiento, pero no presentan una zona de pasivación bien definida.

## **1.6.- Técnica de Depósito**

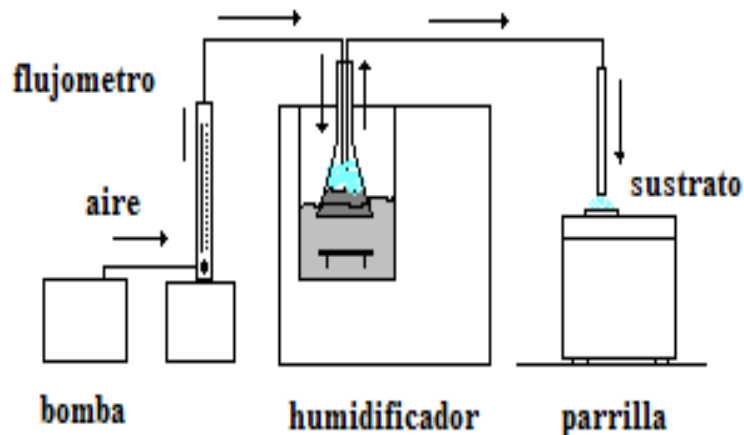
### **1.6.1.- Proceso Físico (*Spray Pyrolysis* o *rocío pirolítico*)**

El método de *rocío pirolítico* es una técnica de depósito que se desarrollo a finales de los años 70's. Este método permite la obtención simple y a bajo costo de películas delgadas adherentes, homogéneas y de muy buenas propiedades físicas.

La técnica de rocío pirolítico consiste en depositar películas delgadas sobre un sustrato (vidrio, cuarzo, silicio, alumina, metales, aleaciones, etc) caliente (entre temperaturas de 300 a 600 °C) a partir de la pirolisis del aerosol de una solución química [52-53,56]. Generalmente los solventes se escogen en función del compuesto fuente (compuestos órgano metálicos y sales minerales) y debe permitir soluciones de concentración a 0.02 mol/L, e inferiores a 0.5 mol/L. También se

recomienda que los solventes no sean fácilmente flamables, sin embargo los solventes más empleados son: metanol, etanol, butanol, acetilacetona, dimetilformamida [54,56]. El uso de aire o nitrógeno, son empleados como gases de arrastre del aerosol que es transportado hacia una superficie caliente (el sustrato). En la figura 1.2 se presenta un esquema típico de rocío pirolítico.

Este sistema ha sido empleado para la obtención de películas delgadas de metales nobles, óxidos entre otros [55-56].



**Figura 1.2. Sistema de rocío pirolítico.**

La reacción pirolítica es favorecida por la temperatura a la cual se encuentra el sustrato; la cual debe ser lo más homogénea posible, ya que este es un factor determinante en el crecimiento uniforme de las películas. Al entrar en contacto el aerosol con el sustrato caliente, los solventes se evaporan y los materiales resultantes se depositan en el sustrato.

En el depósito de rocío pirolítico la rapidez de depósito está en función de los siguientes parámetros: a) la temperatura del sustrato, b) velocidad de arrastre del aerosol hasta el sustrato, c) distancia de la boquilla que transporta el aerosol y el sustrato y d) el solvente utilizado.

### **1.6.2.- Etapas del proceso de rocío pirolítico**

Aunque la técnica de *rocío pirolítico* es un proceso continuo, éste se divide en seis etapas las cuales son mencionadas a continuación [57-58,63]:

### 1.6.2.1.- Preparación de la disolución precursora

El proceso consiste en disolver cantidades estequiométricas de los reactivos en un disolvente adecuado, normalmente se usa agua destilada. En aquellos casos en que los reactivos presentan problemas de solubilidad en el agua destilada se utilizan disoluciones no acuosas, generalmente orgánicas, lo que obliga a emplear un atomizador a frecuencias menores.

Se elige una disolución precursora que no presente problemas de solubilidad ni de segregación de las fases, con una determinada estequiometría que debe ser la misma que la del sólido nanoestructurado que se pretende obtener. Los problemas de solubilidad producen un descenso en la producción de polvo del proceso. La segregación de fases provoca que los diferentes componentes de la disolución inicial precipiten en instantes de tiempo distintos

En esta etapa, son importantes las características tanto físicas como químicas (densidad, tensión superficial, pH) de la disolución, dado que serán determinantes en las características finales de las partículas formadas en cuanto a morfología, tamaño de partícula y propiedades funcionales [57-58,63].

### 1.6.2.2.- Atomización o generación de las gotas

El proceso consiste en producir un aerosol a partir de la disolución precursora de composición estequiométrica respecto a la composición de las partículas finales y dispensarlo en el gas portador. Para producir dicha atomización existen varias técnicas, en donde cada una proporciona rendimientos y tamaños de partícula diferentes. Se han diseñado atomizadores y pulverizadores capaces de producir gotas con diámetros que varían entre 1  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , los cuales han sido agrupados en base a la fuente de energía utilizada y se definen a continuación:

- Los atomizadores a presión usan fuerzas hidráulicas para forzar el líquido a alta presión a través de un orificio. Cuando un líquido excede cierta velocidad, éste se rompe en pequeñas gotas, es decir, se atomiza.
- Los atomizadores de impacto o explosión (“blast”) utilizan fuerzas neumáticas para pasar una corriente de gas (aire) a alta velocidad sobre la superficie líquida con una velocidad de corriente relativamente lenta, produciendo gotas que presionan el atomizador. Estos sprays

de aire son los más populares, una corriente fina de líquido es atomizada con aire comprimido.

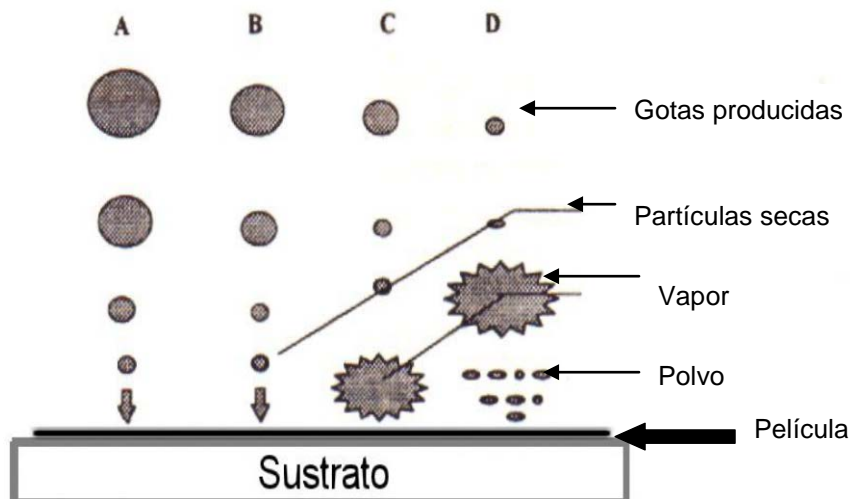
- Los atomizadores rotatorios utilizan una fuerza centrífuga o un dispositivo de rotación mecánico. El disco rotatorio atomiza formándose las gotas fuera del disco, siendo éstas principalmente de un solo tamaño. Este tamaño se determina por la velocidad del flujo del líquido y la velocidad de rotación.
- Los atomizadores ultrasónicos utilizan ondas ultrasónicas. El sistema de spray ultrasónico produce un rocío ultrafino con un tamaño de gotas variable entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ . Dentro de estos atomizadores, se han diseñado dos tipos de dispositivos. En el primero de ellos, el líquido pasa hacia una superficie del atomizador que está vibrando. El oscilador transforma el líquido en pequeñas gotas con una distribución de tamaños relativamente estrecha sin necesidad de utilizar presión. En el segundo tipo, un gas a baja presión pasa a través de un pulverizador dentro de una cámara de resonancia, dando lugar a una onda de presión a alta frecuencia dentro de una cavidad donde el líquido es bombeado. Este equipo ha sido patentado con el nombre de “Proceso Piroso”, para referirse a la pirólisis de un aerosol.
- Los atomizadores electrostáticos aplican un alto potencial a una superficie de un líquido, produciendo gotas con una distribución de tamaños estrechos micrométrica.
- Los atomizadores híbridos utilizan una combinación de dos o más técnicas para mejorar la eficacia del spray. Por ejemplo, las pistolas de spray electrostático que utilizan gotas cargadas con conducción e inducción, o las pistolas rotatorias electrostáticas asistidas por aire.

El atomizador de manera general debe proporcionar un tamaño de partícula lo más pequeño posible, ya que cada gota formada será una sola partícula. Existe, por lo tanto, una correlación entre el tamaño final de la partícula y la distribución de tamaños de la gota. En el caso de atomizadores ultrasónicos, el tamaño de la gota dependerá principalmente de la frecuencia del atomizador, obteniéndose generalmente tamaños más pequeños de partícula a frecuencias mayores que en los dispositivos ultrasónicos [57-58,63].

### 1.6.2.3.- Formación de las gotas

El aerosol que se origina de la pulverización de una solución que contiene una sal del metal de transición, al llegar al sustrato formará el óxido respectivo en la película delgada mediante una reacción química asistido por calor.

La técnica de *rocío pirolítico* permite que las gotas de nube formadas por medio de un pulverizador o de un atomizador, se impacten en un sustrato, que se encuentra a una temperatura adecuada para la formación de la película.



**Figura 1.3. Esquema representativo de la evolución de las gotas de la solución a depositarse sobre el sustrato.**

Existen una relación íntima entre los diferentes factores que intervienen en la formación de la película, como son: la geometría del sistema, el tamaño de gota que se produce, el flujo del gas de arrastre, la temperatura a la que se encuentra el sustrato, las propiedades físicas del solvente empleado, etc. Otro aspecto que podría determinar las condiciones de preparación de la película, es el tipo de interacción que se establece entre el ión metálico y las moléculas del solvente en la solución pirolítica [57-58, 63,93].

Considerando estos aspectos, se puede plantear una correspondencia entre el tamaño y forma de la gota, la temperatura del sustrato y el proceso por el que se forma la película, como se muestra



en la figura 1.3 donde se explica los posibles cambios que puede presentar la gota durante el trayecto que recorre hasta llegar al sustrato.

Caso A: Las gotas llegan al sustrato y al evaporarse el solvente queda un precipitado sólido, tipo polvo que no tiene adherencia en el sustrato.

Caso B: Se evapora el solvente antes de que las gotas lleguen al sustrato y la precipitación se produce en la fase sólida.

Caso C: El solvente se evapora, el compuesto se vaporiza, la difusión de estos vapores llega a las cercanías del sustrato, se produce una reacción química y se deposita la película. Esta es la situación óptima de deposición.

Caso D: A muy alta temperatura la reacción química se realiza mucho antes de llegar al sustrato dando lugar a la formación de productos sólidos finamente divididos que se depositan sobre el sustrato.

Se presume que el crecimiento de las películas empleando esta técnica se realiza mediante un mecanismo llamado crecimiento por islas. Pero aun no se conoce con certeza que es lo que sucede en las interfaces película-sustrato cuando la película está en crecimiento [57-58, 63,93].

#### **1.6.2.3.1- Periodo de evaporación de la gota**

Se produce en cinco etapas: evaporación del disolvente desde la superficie de la gota, la difusión del disolvente en fase gaseosa lejos de la superficie de la gota, la contracción de ésta, cambios en la temperatura de la gota y la difusión del soluto hacia el interior de la gota. En términos generales se pueden producir dos tipos diferentes de precipitación.

Una precipitación en volumen, que parece conducir a la formación de partículas sólidas, y una precipitación superficial, que parece ser la causa de la formación de partículas huecas o porosas [57-58,63].

#### **1.6.2.3.2.- Secado de la gota**

Esta etapa es distinta dependiendo del proceso de evaporación empleado. Cuando el soluto comienza a precipitar, la velocidad de evaporación se reduce considerablemente y la temperatura de la gota aumenta lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se debe prestar mucha atención a que si la permeabilidad de la corteza precipitada es baja y la temperatura ambiente es más alta que el punto de ebullición de la disolución, el disolvente puede vaporizarse y formar burbujas que puedan causar la inflamación o incluso la desintegración de la partícula sólida [57-58,63].

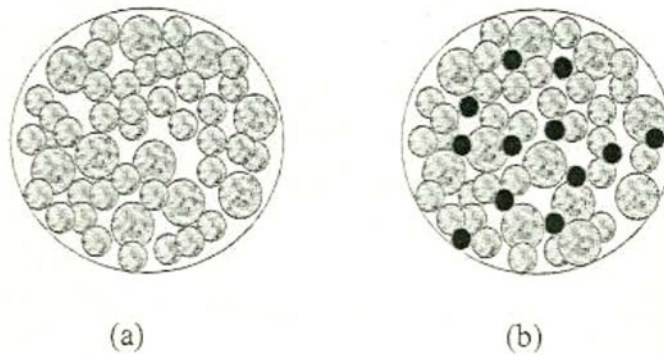
#### **1.6.2.3.3.- Coagulación de la gota**

Se produce cuando dos o más gotas chocan entre sí formando una gota mayor. Si el tamaño de la gota es pequeño se aumenta la probabilidad de coagulación. El tiempo de coagulación es independiente de la temperatura, pero es directamente proporcional a la densidad del número inicial de gotas. Cuanto mayor es esta densidad inicial de gotas, más rápidamente se produce el proceso de coagulación. Se considera que con concentraciones de entre  $10^6$  y  $10^7$  gotas/cm<sup>3</sup> el proceso de coagulación puede ser limitado adecuadamente, aunque hay que tener también en cuenta que al limitar la concentración de gotas se limita también la velocidad de producción del proceso [57-58,63].

#### **1.6.2.3.4.- Descomposición térmica y sinterización de la gota**

La descomposición térmica de los precursores se produce dentro de cada una de las partículas y es una reacción exotérmica que proporciona calor para formar la fase cerámica de alta temperatura, pero sin llegar a producir el crecimiento del grano. Posteriormente, se producen los procesos de nucleación, crecimiento, agregación de las partículas primarias y por último el proceso de sinterización.

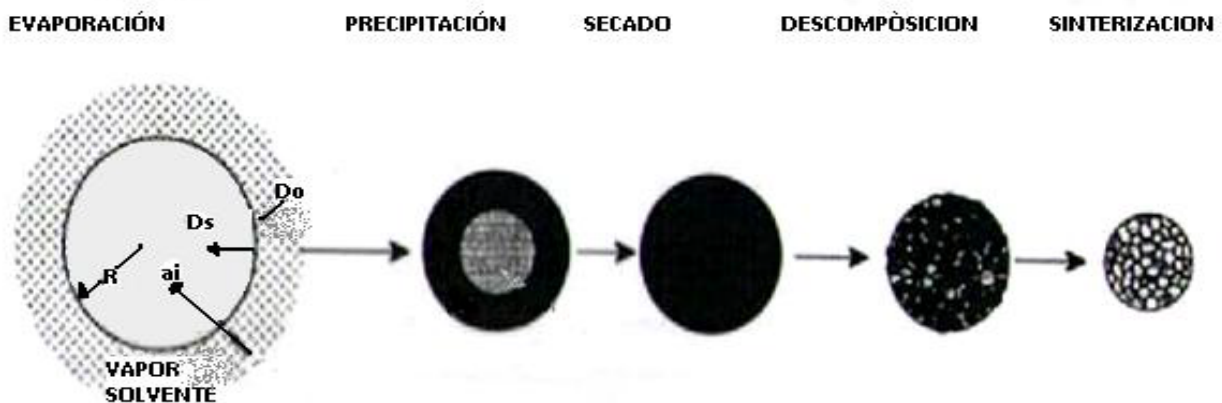
El proceso de agregación consiste en la transformación de las partículas primarias en las partículas secundarias mediante mecanismos de colisión y coalescencia. La colisión y coalescencia se puede producir entre la misma fase. Se puede observar en la figura 1.4 (a) un proceso de agregación homogéneo y (b) un proceso de agregación heterogéneo [57-59, 60,63].



**Figura 1.4. Procesos de agregación de nanopartículas.**

El proceso de sinterización consiste en la formación de cuellos de contacto entre las regiones con partículas adyacentes mediante difusión atómica. Este proceso ocasiona la formación de un límite de grano dentro de cada cuello, y la conversión de los intersticios entre las partículas en poros. La fuerza motriz del proceso de sinterización es la reducción del área total de las superficies de las partículas puesto que las energías superficiales son superiores a las energías de bordes de grano. Con ello, se consigue un estado menos energético, y por lo tanto, más estable. De forma general, este proceso se desarrolla a temperaturas menores a la temperatura de fusión de las nanopartículas, para que no exista ninguna fase líquida en el proceso [57-59, 60,63].

En la figura 1.5 se han representado los siguientes estados del método de *rocío pirolítico*. En ella se puede observar la evolución de las diferentes etapas desde la evaporación hasta la sinterización, las cuales han sido nombradas anteriormente.



**Figura 1.5. Evolución de los estados durante el método de *rocío pirolítico*.**

### 1.6.3.- Factores que afectan a la nanosíntesis por *rocío pirolítico*.

Muchos son los aspectos que influyen en las características y propiedades de los materiales sintetizados mediante el método de *rocío pirolítico*. Dichos factores son [57-59, 60,63]:

- La naturaleza de los precursores y disolventes
- La concentración de la disolución
- Las condiciones de pH
- La tensión superficial
- La frecuencia de trabajo del dispositivo
- La temperatura del reactor durante la etapa de descomposición de las gotas

En la Tabla 2 se relacionan los factores que afectan al tamaño de la gota antes de haber pasado por el reactor tubular y aquellos que afectan al tamaño de la partícula sólida, es decir, después de haber pasado por el reactor tubular [57-59, 60,63].

**Tabla 3. Factores que influyen en el tamaño de la partícula y en el tamaño de la gota en el proceso de *rocío pirolítico*.**

Tamaño de gota (antes)		Tamaño de gota de la partícula sólida (después)
<b>Proceso</b>	Concentración de la disolución precursora Frecuencia	Tamaño de la gota Velocidad de flujo
<b>Característica de la disolución precursora</b>	Solubilidad, pH, etc.	Propiedad del precursor

#### 1.6.4.- Ventajas y desventajas del método de *rocío pirolítico*.

Las ventajas del método de *rocío pirolítico* frente a otros métodos de síntesis son los siguientes [57, 59,61-63]:

- Formación de partículas de tamaño nanométrico
- Alta pureza de la película
- Partículas muy homogéneas con composición estequiométrica
- Distribución estrecha de tamaño de partícula
- Sencillo control de la morfología en función de la naturaleza del precursor y condiciones experimentales
- Obtención de partículas densas, compactas o huecas
- Geometría esférica
- No requiere un sistema de ultra alto vacío

Y los inconvenientes son los siguientes [57, 59,61-63]:

- Diferente solubilidad de los reactivos precursores
- Fenómenos de segregación de los materiales multicomponentes
- Dificultad en la síntesis de los materiales con diferentes velocidades de reacción química
- Dificultad de síntesis a diferente presión de vapor
- Dificultad de síntesis en condiciones de diferentes velocidades de nucleación y crecimiento
- Formación de posibles aglomerados en la fase gaseosa
- Bajas velocidades de producción

Muchos de los cristales formados son virtualmente inseparables, debido a la formación de una red tridimensional. Por este motivo, se han desarrollado métodos para mejorar el proceso de *rocío pirolítico* mediante la utilización de aditivos. Esta utilización promueve la nucleación y previene la aglomeración de las partículas, dando lugar a nanopartículas de tamaño uniforme [57, 59,61-63].

Otras alternativas son el desarrollo de un método de *rocío pirolítico* de baja presión o la utilización de reactores de aerosol de flujo laminar para la producción de nanopartículas cien veces más rápido [57,59-60].

# **CAPÍTULO II**

# **ANTECEDENTES**

## **2.- Antecedentes**

### **2.1.- Técnicas Electroquímicas**

En la actualidad existen diferentes técnicas electroquímicas que pueden servir en mayor o menor medida para evaluar el desempeño electroquímico de los recubrimientos anticorrosivos, las cuales pueden estar clasificadas de la siguiente manera:

- a) Técnicas de alto campo (Curvas de polarización, Extrapolación de Tafel).
- b) Técnicas de bajo campo (Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).
- c) Técnicas sin perturbación externa (Ruido Electroquímico (EN) y (E vs t) donde no se aplica perturbación al sistema, solo se miden las fluctuaciones del potencial y la corriente en función del tiempo sin aplicar estimulación alguna.

De las técnicas antes mencionadas las más empleadas para la evaluación electroquímica de recubrimientos son las del grupo b), debido a sus características, por lo que se hace énfasis en algunas de ellas [68-69].

#### **2.1.1.- Potencial de corrosión a circuito abierto (E vs t)**

La medición del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) es una indicación cualitativa de carácter termodinámico sobre la actividad del material. Este ensayo permite clasificar a los materiales que se consideren activos o pasivos una vez que se han medido sus potenciales y que sean comparados con los establecidos en una serie galvánica.

En este tipo de ensayo no se requiere suministrar ningún tipo de señal a la celda de trabajo, ya que sólo se registran las variaciones de potencial de la muestra metálica sumergida en electrólito en función del tiempo hasta que el sistema llegue a su estado estacionario donde las variaciones de potencial sean mínimas. Este ensayo también es conocido como medición de potencial a circuito abierto (OCP) [68-69].

### 2.1.2.- Polarización

Conviene mencionar que la aplicación de los métodos electroquímicos [64-65] al estudio de materiales en estado pasivo involucra ciertas dificultades específicas. Estos materiales sufren una perturbación como consecuencia de la polarización que debe aplicarse durante la medida electroquímica. Dicha perturbación debe tenerse en cuenta en la valoración de los resultados obtenidos. Por el simple hecho de influir o perturbar una reacción, ésta es forzada a desplazarse de su estado estacionario en una dirección determinada, por lo que se dice que se “polariza” en esa dirección. La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico en estado estacionario, que se da en el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) entre las corrientes de oxidación y de reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. Por lo tanto, dependiendo de las características del sistema puede hacerse o no, una compensación en potencial (compensación de caída Óhmica).

La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico controlado por transferencia de carga, el cual es controlado por las etapas de reacción en la interfase metal electrolito.

Ésta se relaciona con la energía de activación necesaria para que la reacción anódica o catódica en un electrodo tenga lugar con la velocidad conveniente, por lo que se debe superar la barrera que representa la energía de activación [64,66]. Butler y Volmer desarrollaron la teoría cinética electroquímica, obteniendo una expresión para la velocidad de reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico:

$$I = I_0 \left\{ \exp^{(1-\beta)\frac{nR\eta}{RT}} - \exp^{(-\beta)\frac{nR\eta}{RT}} \right\} \quad (3)$$

Donde:

$I$  = corriente neta,  $I_0$  = corriente de intercambio,  $\eta$  = sobrepotencial,  $\beta$  = coeficiente de simetría (con valores entre 0 y 1),  $F$  = Faraday (28060 cal  $V^{-1}Eq^{-1}$ ),  $R$  = constante de los gases ideales,  $T$  = 273.15 K



Esta teoría permite obtener la velocidad de un proceso electroquímico, es decir la relación  $i=f$  (sobrepotencial) en el caso donde la transferencia de electrones (etapa electroquímica) sea la única que controla la velocidad del proceso global.

### 2.1.3.- Extrapolación de Tafel

Para valores de sobrepotencial elevados se trabaja en condiciones fuera del equilibrio, por lo que se emplea la ecuación de Wagner-Traud, que a diferencia de la ecuación de Butler-Volmer, parte de la corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) y no de la corriente de intercambio ( $I_0$ ) [65-66].

Para sobrepotenciales muy positivos, la contribución de la reacción catódica parcial puede ser despreciada, siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos, donde la contribución anódica se desprecia.

La técnica electroquímica de extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría del potencial mixto (figura 2.1), la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se llevan a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones [64,68,69]. Es decir, en un fenómeno de corrosión, se presenta la disolución metálica en ciertos puntos anódicos de la superficie produciendo cationes metálicos ( $Me^+$ ), los cuales transportan cargas eléctricas positivas. Esto produce el flujo de una corriente anódica positiva ( $I_a > 0$ ) responsable de la corrosión. Debido a que no fluye corriente externa, la electro neutralidad del material exige la presencia de la semirreacción catódica simultánea que consuma los electrones liberados de la primera, por lo que se produce una corriente catódica negativa ( $I_c < 0$ ), cumpliéndose para el proceso global de corrosión:

$$I_a = |I_c| \quad (4)$$

$$I_t = I_a + I_c \quad (5)$$

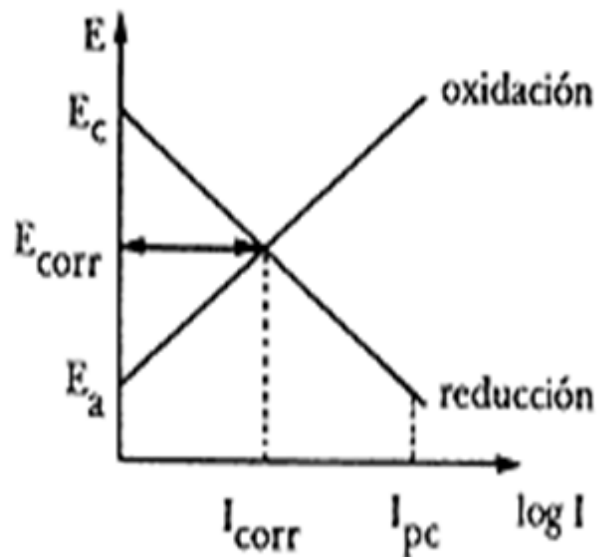
La corrosión ( $I_a$ ) puede ser medida en ausencia de influencias externas sobre el sistema, pero, dado que es exactamente compensada por otra corriente de signo contrario, es inaccesible a una medida directa, cumpliéndose, de acuerdo con las Ecuaciones 4 y 5 que en el potencial de corrosión:

$$I_a = |I_c| = I_{corr} \quad (6)$$

Al imponer cualquier polarización  $\Delta E$ , se rompe el equilibrio experimentado, ecuación 4, desplazándose el potencial a un valor al que corresponde una velocidad de oxidación o corrosión  $I_a$ , y otra en la semirreacción de reducción  $I_c$ . La diferencia entre ambas es suministrada por el circuito externo causante de la polarización y se aprecia instrumentalmente como una corriente externa o total ( $I_t$ ), y diferente de cero (ecuación 7):

$$I_t = I_{oxid} + I_{red} = I_{oxid} - |I_{red}| = \Delta I \quad (7)$$

En el potencial de corrosión libre,  $E_{corr}$ , se anula  $I_t$ , que cambia de signo al cruzarlo. Por esta razón, no es extraño referirse a  $E_{corr}$  como al potencial de corriente cero.

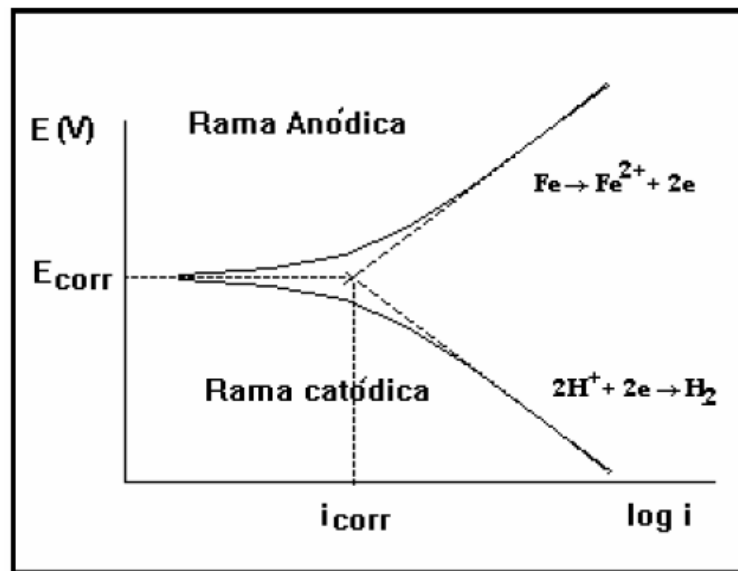


**Figura 2.1. Diagrama de polarización, en coordenadas logarítmicas, para un electrodo mixto.**

Básicamente la técnica consiste en polarizar un material metálico a diferentes potenciales, tanto en sentido anódico, como catódico. Durante la polarización anódica se presentará la reacción de disolución del metal. Aquí se observará una zona lineal con respecto al logaritmo de la corriente llamada zona Tafeliana de la cual se extrapola al potencial de corrosión para obtener la velocidad de corrosión en ese instante. También si el material es polarizado en sentido catódico se llevará a

cabo la reacción de reducción, por ejemplo, a pH ácido la del hidrógeno ( $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ ) y la del oxígeno ( $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$ ) en un pH neutro o alcalino, que variará con el valor del potencial hasta alcanzar un valor lineal con respecto al logaritmo de la corriente, de donde se extrapolará para obtener la velocidad de corrosión al potencial de corrosión [65, 66, 68] (figura 2.2).

De esta técnica se extraen las pendientes de Tafel; parámetros cinéticos de gran importancia para la caracterización de los mecanismos de reacción, así como la velocidad de corrosión instantánea.



**Figura 2.2. Determinación experimental de las pendientes de Tafel.**

La ecuación de Tafel (ecuación 8) está definida de la siguiente forma:

$$\eta = a \pm b \log i \text{ (neta)} \quad (8)$$

Esta expresión tiene la forma de la ecuación de una recta ( $y = mx + b$ ) y se grafica en términos de  $\eta$  vs  $\log i$ , donde  $a$  y  $b$  (pendiente) son valores constantes,  $i$  es la densidad de corriente (Ampere/unidad de área). Las unidades de la constante de Tafel están dadas en mV/década o V/década, una década es un orden de magnitud de corriente.

La principal ventaja y desventaja de este método reside en la necesidad de trazado completo de las curvas de polarización que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del

---

---

proceso de corrosión y, por otra, puede dar lugar a la modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevadas polarizaciones aplicadas [68,69,73].

Aplicando las leyes de Faraday, y suponiendo que la única reacción en juego es la corrosión del metal, es posible calcular la cantidad del mismo que se pierde por unidad de tiempo y de superficie. De este modo se tiene una medida de la velocidad de corrosión del metal, a un potencial dado, y en un medio corrosivo determinado.

#### **2.1.4.- Curvas de Polarización**

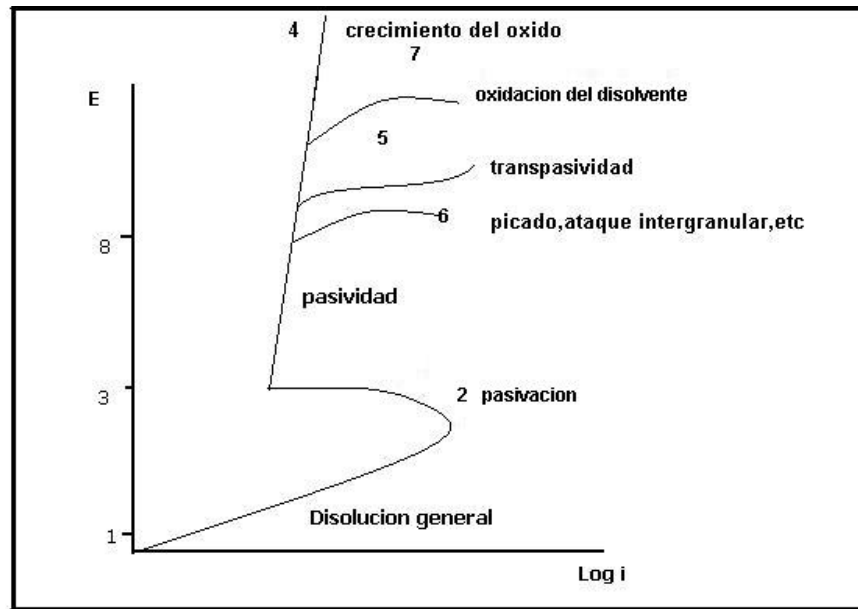
Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones  $i$  vs.  $E$ ). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Estas curvas de polarización pueden determinarse de dos formas:

- Forma galvanostática que consiste en aplicar una corriente constante midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado. Esta técnica solo puede usarse cuando la variación de  $E-i$  es monótona y por tanto no es adecuada en el estudio de metales susceptibles a la pasivación.
- Forma potenciodinámica que consiste en determinar la relación  $i-E$  aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

Curvas de polarización anódica. ( $E-\log i$ ).

Formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica.



**Figura 2.3. Diagrama de Evans de polarización anódica [68].**

Si el sobrepotencial (diferencia que existe entre el potencial del electrodo cuando circula corriente y su potencial de equilibrio) es pequeño se suele observar una relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la corriente.

En la **zona 1-2** se dice que el metal se disuelve en forma activa.

En la **zona 2-3** aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aislante, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. (Por ejemplo: Al, Zr, Te, etc).

Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7.

**Curva 5:** cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.

**Curva 6:** por encima de cierto potencial cuando hay presencia de iones cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de

corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el acero inoxidable, aluminio, cromo, etc.

**Curva 7:** si la película pasiva es conductora de electrones, una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Concretamente se producirá la oxidación del agua puesto que, en prácticamente todos los casos, este compuesto estará presente sobre la superficie metálica, se notará un aumento en la corriente de corrosión [68-69].

Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

Curvas de polarización catódica. (E-log i).

La característica más frecuente de la curva de polarización catódica es:

Cuando la velocidad de reacción está controlada por fenómenos de difusión o de transporte de masa figura 2.4, la cual se establece cuando (en una reducción) el potencial es lo suficientemente negativo para que todo el volumen del seno de la solución que llega hacia la superficie del cátodo se reduzca, por lo que la densidad de corriente es igual a la densidad de corriente límite.

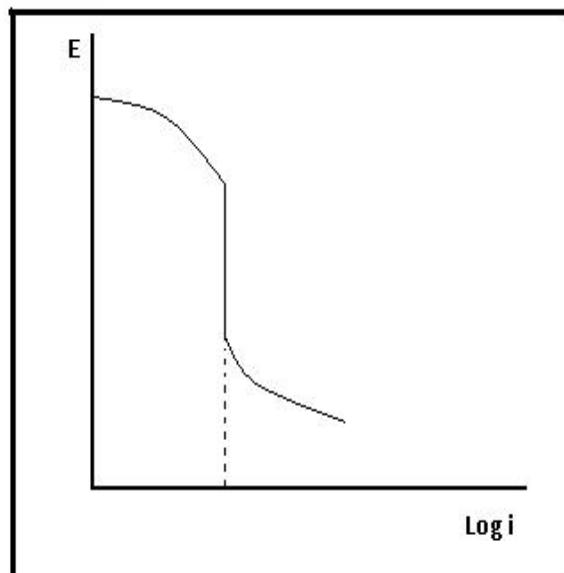


Figura 2.4. Diagrama de Evans de polarización catódica.

### 2.1.5.- Curva de polarización anódica de un material pasivo

Se entiende por pasividad la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos y por tanto disolverse con velocidades altas a través de mecanismos de corrosión electroquímica. Esta propiedad de algunos metales y aleaciones es de máxima importancia, pues permite el empleo de metales activos de precio más o menos moderado como el aluminio o el cromo en medios de alta agresividad, en los que se comportan como si fueran metales nobles [64-65].

Fenomenológicamente, la pasividad se observa mediante el trazado de una curva de polarización. Para ello se expone el metal a la acción del medio corrosivo de interés. Mediante la aplicación de una corriente constante, el material sujeto a estudio, denominada electrodo de trabajo (ET), es polarizado a partir de su  $E_{corr}$  y los valores de potencial obtenidos son medidos respecto a un electrodo de referencia (ER) por el cual no circula corriente. Los experimentos se realizan en una celda electroquímica, que utiliza un electrodo auxiliar (EA) o contraelectrodo para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente neta entre los dos. Este electrodo auxiliar suele ser de platino u otro material inerte, para no influir en los valores registrados del sistema estudiado metal/medio agresivo [64-68].

Cuando se registran datos de intensidad de corriente para distintos valores de potencial anódico impuesto a un material metálico pasivo, se obtiene de forma general un registro como el que se observa en la figura 2.5 y se expone a continuación [67].

Cuando se aplican un potencial superior al de Nernst para el equilibrio  $Me \leftrightarrow Me^{n+} + ne^-$  se produce un desplazamiento del mismo en oxidación, obteniéndose valores de intensidad que crecen al aumentar el potencial. Sin embargo para un material que se pasiva, para un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasivación ( $E_p$ ), y antes de que el sistema alcance una corriente límite debida a la pasivación, se produce una caída significativa de la respuesta en la intensidad hasta un valor conocido como densidad de corriente residual de pasivación ( $i_{rp}$ ). La disminución de la intensidad se debe a la aparición del fenómeno de pasivación originado fundamentalmente por la presencia de una capa pasiva de productos oxidados [65-67].

El valor máximo de corriente que se obtiene justo al situar el material al potencial de pasivación se conoce como densidad de corriente crítica de pasivación ( $i_{cr}$ ).

La película pasiva se mantiene estable en un margen de potenciales para los cuales la respuesta de intensidad es la corriente residual de pasivación ( $i_{rp}$ )

En la figura 2.5 se muestra las regiones que forman la curva de polarización anódica de un material pasivo.

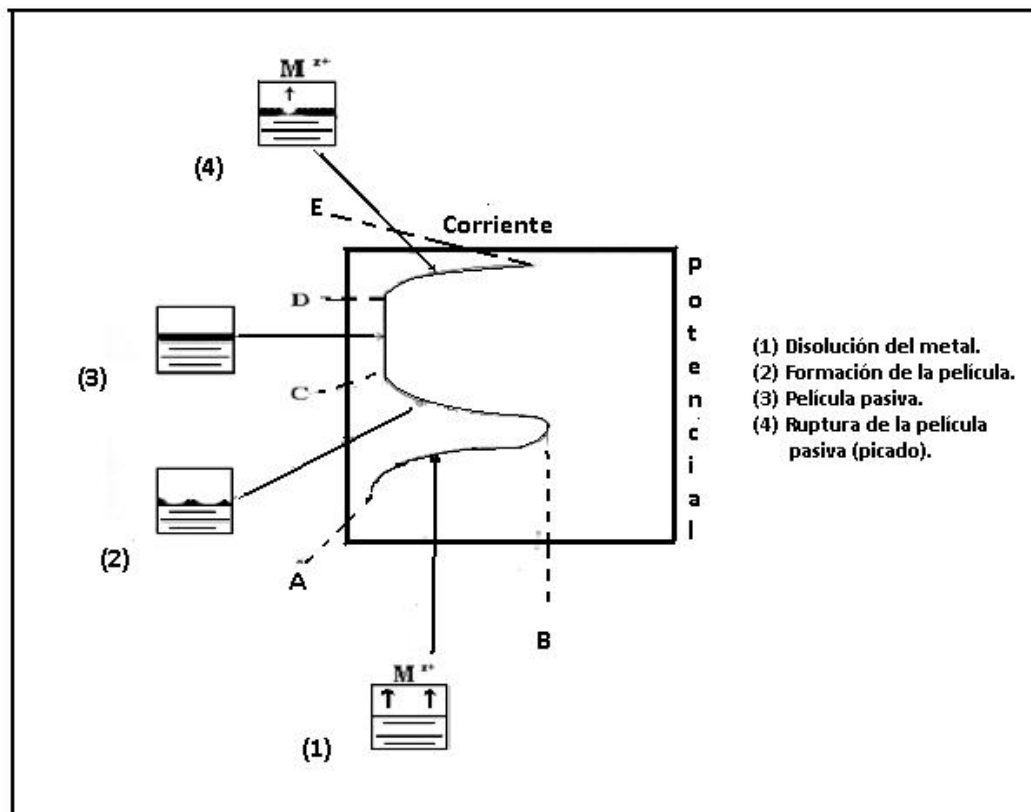


Figura 2.5. Curva de polarización anódica característica de un material pasivo.

Se puede observar que:

a) Una región (**AB**) donde predomina la disolución del metal en la que la corriente aumenta al aumentar el potencial.

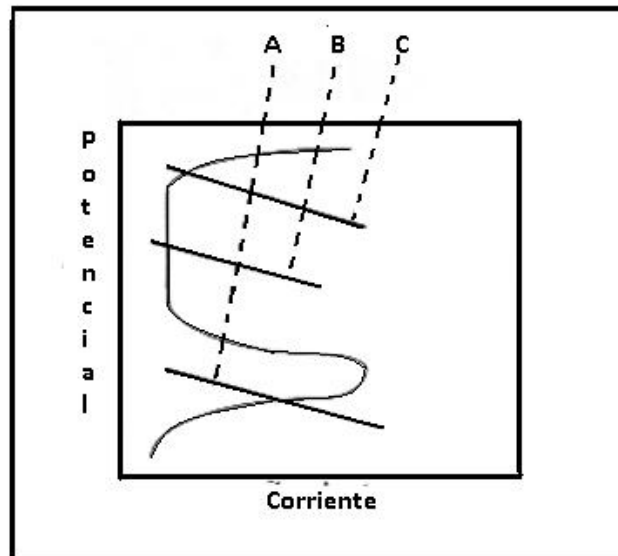


b) Una región (**BC**) en que al comenzar a formarse una película delgada de óxido sobre la superficie la reacción de disolución se va inhibiendo y la corriente desciende.

c) Una región (**CD**) en que la corriente se mantiene constante y muy baja al aumentar el potencial (región de pasivación), esta región concluye en el potencial de ruptura de la pasividad, al producirse un incremento brusco de la corriente debido, por ejemplo, a un proceso de picado.

d) Una región (**DE**) que comienza en el potencial de ruptura y donde un pequeño aumento de potencial origina un ascenso muy grande de la corriente.

La figura 2.6 se reproduce el modelo de Genshaw-Brusic-Bockris que describe la formación de la capa pasiva sobre un metal [65-67].



**Figura 2.6. Modelo de Genshaw-Brusic-Bockris de la formación de la capa pasiva.**

Las líneas a, b y c de la figura anterior corresponden a tres casos posibles de intersección de la curva anódica con la catódica [67].

La intersección implica la condición en que la corriente del proceso anódico es igual a la del proceso catódico y por lo tanto corresponde al potencial  $E_{\text{corr}}$ .

En el caso **a** se está en presencia de disolución general (corrosión uniforme), en el caso **b** en estado de pasividad y en el caso **c** se producirá corrosión localizada para ese metal en el medio analizado.

Cuando aumenta la concentración de  $H^+$ ,  $Cl^-$  o de la temperatura, se puede concluir que:

A) se produce un aumento de la intensidad o densidad de corriente crítica de pasivación ( $I_{cr}$ ) lo que significa que se pueden producir aumentos en la velocidad de corrosión de la aleación cuando trabaja en la zona pasiva.

B) aumenta el potencial de pasivación y disminuye el de transpasivación, es decir, disminuye el intervalo de potenciales para los cuales la capa pasiva es estable y por tanto el número de medios agresivos en los que el material puede operar con garantía.

C) aumenta la densidad de corriente residual de pasivación ( $I_{rp}$ ), es decir, que la velocidad de corrosión generalizada del material cuando éste opera en condiciones idóneas, o sea, con capa pasiva estable aumentará.

Es importante destacar que la presencia de ión cloruro  $Cl^-$  además de producir aumentos en la corrosión generalizada puede provocar roturas locales de la película pasiva, y como consecuencia de ello, fenómenos de corrosión localizada.

### **2.1.6.- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)**

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, que se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que se aplica a un electrodo (metal de interés) para determinar la respuesta correspondiente [68,70].

El procedimiento experimental consiste en aplicar una señal pequeña de potencial (E) a un electrodo y medir su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. En ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema.

Así, el equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial – tiempo y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia (Z) correspondientes a cada frecuencia

estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia” [68,70].

Una de las maneras de analizar los espectros de impedancia obtenidos son mediante el uso de circuitos eléctricos, compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc., combinados de tal manera que reproduzcan los espectros de impedancia medidos. Estos circuitos eléctricos son denominados “circuitos eléctricos equivalentes” [68,71].

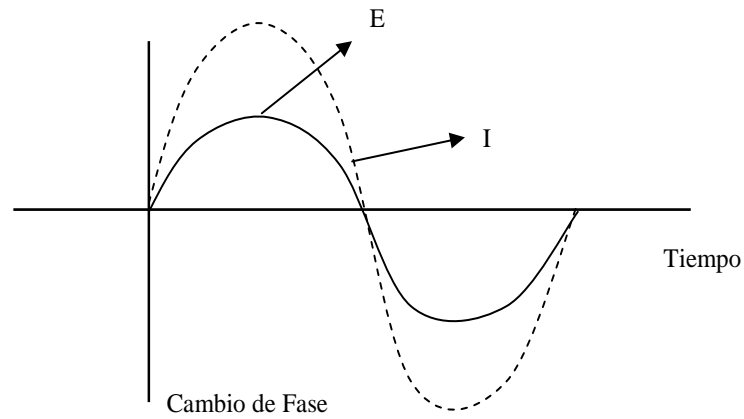
La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizada en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD), el cual es un caso específico de la corriente alterna, cuando la frecuencia es igual a cero, la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de Ohm [68,72].

$$E = IR \quad (9)$$

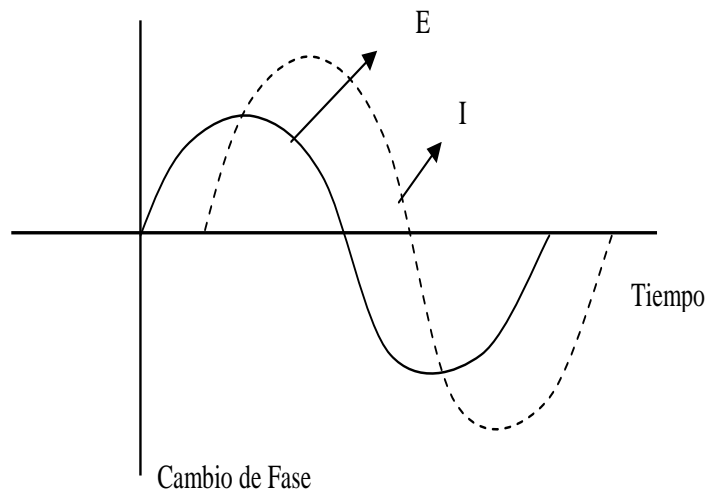
En donde el E esta en Volts, I en Amperes y R en Ohms; en este caso, la resistencia R está compuesta por uno o más resistores, sin embargo, cuando la frecuencia es diferente de cero, es decir se trata de una señal de corriente alterna (CA), la ley de Ohm se expresa como:

$$E = IZ \quad (10)$$

En donde Z representa la impedancia del circuito, con unidades de Ohms. Es necesario establecer que a diferencia de la resistencia, la impedancia de un circuito de corriente alterna (CA) depende de la frecuencia de la señal y bajo estas condiciones la impedancia Z es producto de todos los elementos que puedan impedir el flujo de corriente como resistores, inductores y capacitores. El valor de la resistencia que oponen los capacitores e inductores depende de la frecuencia, mientras que el de un resistor no depende de ella. Si en un circuito compuesto por sólo un resistor se aplica una onda senoidal o cosenoidal, la corriente resultante es también una onda senoidal o cosenoidal, que está en fase con la señal aplicada figura 2.7 [70,73]. Pero si el circuito consiste de capacitores e inductores, la corriente resultante no sólo cambia en amplitud sino que también se ve desplazada en tiempo, es decir fuera de fase. Esto se puede apreciar en la figura 2.8 [71-73].



**Figura 2.7. Señales de corriente y voltaje senoidales en CA sin desfaseamiento.**



**Figura 2.8. Señales de corriente y voltaje senoidales en CA con desfaseamiento.**

El desarrollo matemático para la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica permite describir a la impedancia de un sistema en términos de un componente real y un componente imaginario [68,72].

La impedancia de un sistema electroquímico está definida por la magnitud  $Z$  y ángulo de fase ( $\omega$ ). El vector de impedancia se expresa como:

$$Z(\omega) = Z(\omega) + jZ(\omega) \quad (11)$$

Donde:

$$j = \sqrt{-1}, \text{ es la unidad imaginaria} \quad (12)$$

$f$  es la frecuencia

$$\omega = 2\pi f \quad (13)$$

$$Z' = |Z| \cos \theta \text{ (Componente real)} \quad (14)$$

$$Z'' = |Z| \sin \theta \text{ (Componente imaginaria)} \quad (15)$$

El potencial puede ser esquematizado de la misma manera que la corriente, con su propia amplitud y de la misma velocidad de rotación, ( $\omega$ ). Como se aprecia en la figura 2.9 (a), cuando la corriente está en fase con el voltaje, ambos vectores coinciden y rotan juntos.

Esta es la respuesta característica de un circuito que solo contiene un resistor. Cuando la corriente y el voltaje están fuera de fase figura 2.9 (b), los vectores rotan juntos a la misma frecuencia, pero están desfasados por un ángulo llamado ángulo de fase ( $\theta$ ) [68,77]. Esta respuesta es característica de un circuito que contiene capacitores e inductores en adición a los resistores.

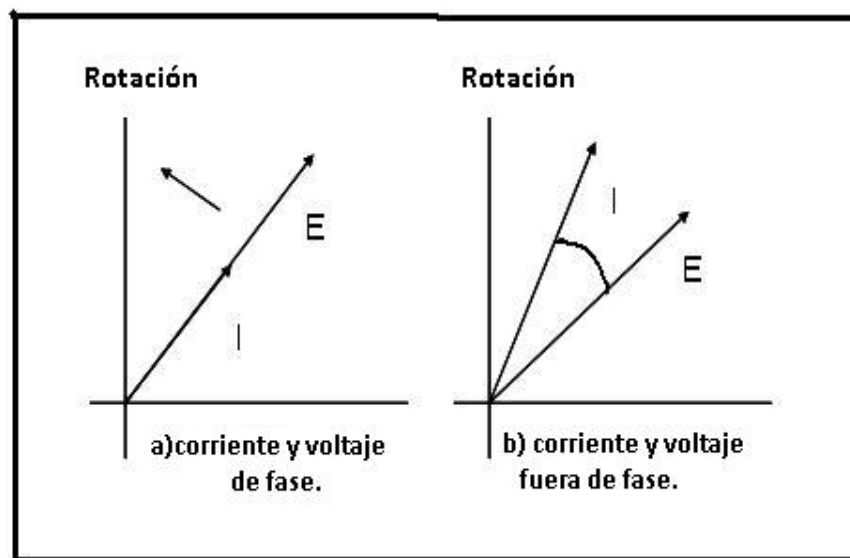
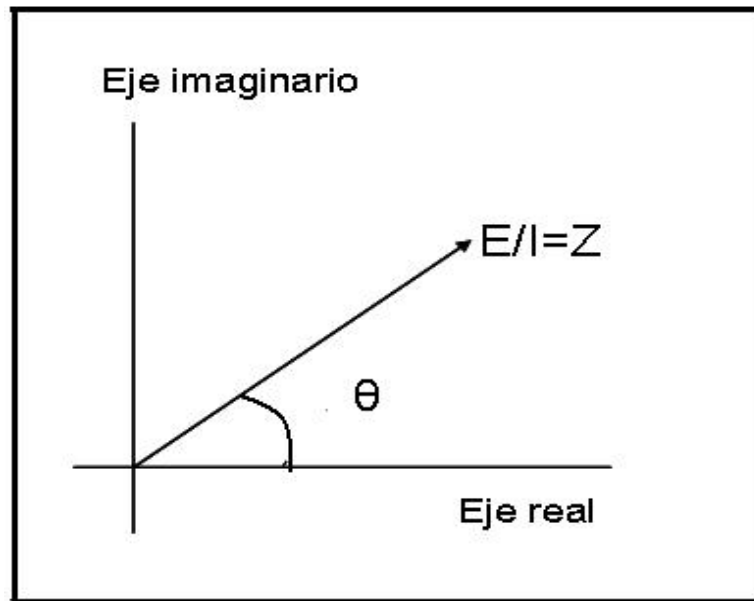


Figura 2.9. Rotación de los vectores (a) en fase y (b) fuera de fase.

En la medición de impedancia en CA, un vector es visto usando a los otros como un sistema de coordenadas. De esta manera, el punto de referencia gira sin que la dependencia del tiempo ( $\omega t$ ) de las señales sea vista. Así, los vectores de corriente y voltaje están referidos al mismo sistema de coordenadas. El vector voltaje se divide entre el vector de la corriente para dar el de impedancia que se muestra en la figura 2.10 [68,75].



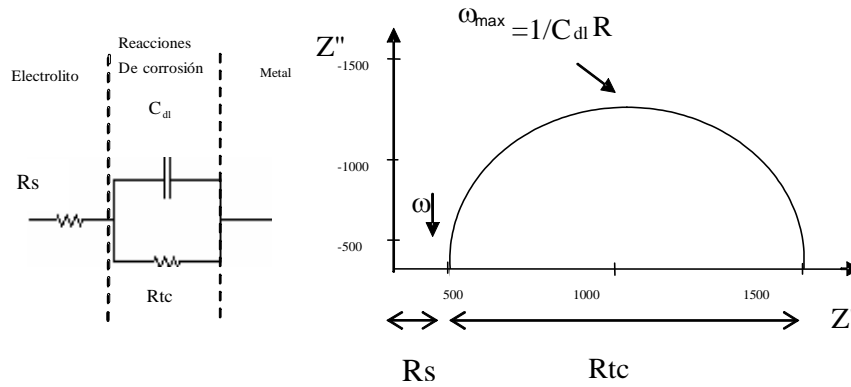
**Figura 2.10. Vector impedancia.**

El objetivo de usar la técnica de impedancia es obtener  $Z$ ,  $Z'$  y  $Z''$  y usar circuitos simples para modelar la respuesta. Para poder interpretar los datos y determinar los elementos de un circuito equivalente, se recurre a los diagramas de Nyquist y Bode.

#### **2.1.6.1.-Diagrama de Nyquist**

Es una representación de  $Z'$  vs  $Z''$ , la cual da información acerca de la resistencia óhmica del electrolito, ( $R_s$ ), y la resistencia a la transferencia de carga, ( $R_{tc}$ ), la cual es de utilidad para determinar la velocidad de corrosión. Los procesos sencillos de transferencia de carga dan una semicircunferencia sobre el eje de las abscisas o eje real, mientras que para procesos más complicados presentan dos o más circunferencias. En el límite de las frecuencias altas, la intersección de la curva con el eje  $Z'$  corresponde al valor de la resistencia del electrolito, ( $R_s$ ), y el centro del semicírculo es igual a  $R_s + R_{tc}/2$ , es decir, el diámetro de la circunferencia es igual a la

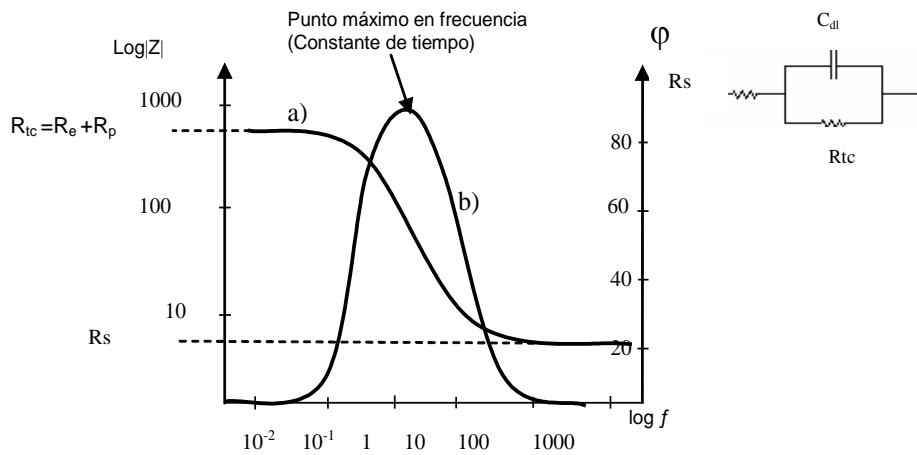
resistencia de transferencia de carga [68,74-75]. Luego, en el máximo de la semicircunferencia  $\frac{1}{\omega C_{dl}}$ , permite calcular la capacidad de la doble capa ( $C_{dl}$ ), figura 2.11 [70-71,75].



**Figura 2.11. Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga simple.**

**2.1.6.2.-Diagrama de Bode**

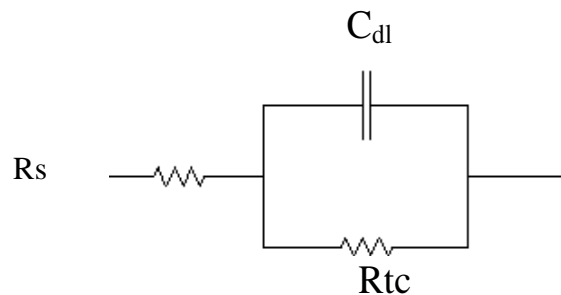
Es la variación del módulo de la impedancia, Z, con respecto a la frecuencia, generalmente graficado en escala logarítmica. La presencia de resistencias en el circuito provoca mesetas, mientras que los capacitores arrojan pendientes negativas. Estos diagramas también ofrecen información acerca de  $R_s$  y  $R_{tc}$  a altas y bajas frecuencias, figura 2.12 [71,72].



**Figura 2.12. Diagrama de Bode para un sistema electroquímico sencillo.**

### 2.1.6.3.- Circuito Equivalente

Es una herramienta que permite apreciar la variación de la impedancia de una celda electroquímica con la frecuencia y consiste de una combinación de elementos característicos de un circuito eléctrico que se comporta de una manera similar al proceso electroquímico estudiado. Uno de estos circuitos fue propuesto por Randles, y se ha encontrado que tiene aplicación en muchos sistemas electroquímicos y de corrosión, figura 2.13 [71,73]



**Figura 2.13. Circuito equivalente simple tipo Randles.**

Donde  $R_s$  representa la resistencia del electrolito, la combinación en paralelo del resistor  $R_{tc}$  y el capacitor  $C_{dl}$  representan la corrosión en la intercara metal-electrolito, en donde  $C_{dl}$  es la capacitancia de la doble capa electroquímica y  $R_{tc}$  es la resistencia a la transferencia de carga.

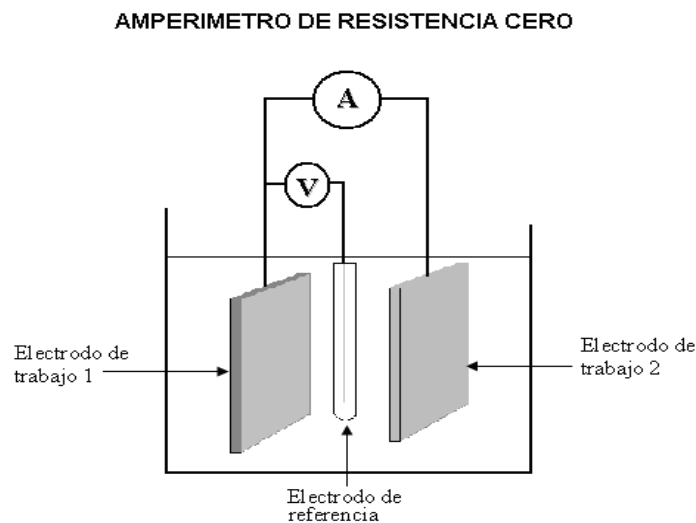
Esta última cantidad determina la velocidad de corrosión y es una medida de la transferencia de electrones que atraviesan la superficie [71,76]. Los circuitos equivalentes que pudieran comportarse de manera similar al proceso electroquímico estudiado pueden ser muchos, sin embargo, cuando se utiliza un circuito equivalente se debe de cumplir una característica indispensable, la cual es, que deben tener un sentido físico, es decir, deben de representar un elemento físico del sistema de estudio, de tal forma que entre más complejo sea el sistema de estudio más complejo será el circuito equivalente que se ajuste a la respuesta del sistema.

### 2.1.7.- Ruido Electroquímico

El ruido electroquímico consiste en medir las fluctuaciones espontaneas de potencial y corriente, a circuito abierto, asociadas a los distintos procesos de corrosión a bajas frecuencias (menores a 10



Hz), de baja amplitud, señales débilmente estacionarias y fenómenos oscilatorios. El ruido electroquímico en potencial es medido y definido como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo (trabajo) respecto a un electrodo de referencia o respecto a un electrodo nominalmente “idéntico”. Esta señal puede indicar un cambio en el estado termodinámico de los procesos de corrosión. El ruido electroquímico en corriente es medido y definido como las oscilaciones estocásticas de una corriente electroquímica entre dos electrodos “idénticos”, siendo un indicador del proceso cinético [77-78]. Estas mediciones se pueden realizar tal como se presenta en la figura 2.14.



**Figura 2.14. Montaje experimental para la medición de ruido electroquímico.**

En los diagramas de series de tiempo y de espectro de frecuencias se puede analizar el ruido electroquímico mediante parámetros estadísticos, los cuales proporcionan información física de los fenómenos de corrosión [78-79].

## 2.2- Métodos de análisis

Los métodos estadísticos simples tratan a la serie de tiempo como una colección de potenciales o corrientes individuales, ignorando la relación entre un valor y el siguiente (muestra de la población).

### 2.2.1.- La media

La media o promedio ( $\bar{x}_n$ ) es el más común de los parámetros, y el potencial promedio no se considera como parte del ruido electroquímico, aunque se utiliza para calcular otros parámetros de interés como el de corrosión localizada. Las fluctuaciones de la media en largos períodos de tiempo están directamente relacionadas a cambios en los procesos de corrosión. El ruido en corriente teóricamente presentaría un valor de cero entre dos electrodos idénticos. En la práctica esto no es así, debido a pequeñas diferencias en su comportamiento frente a la corrosión.

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n x_i \quad (16)$$

### 2.2.2.- La varianza

La varianza ( $m_{z,n}$ ) de una señal depende del rango de frecuencias de ésta, y corresponde a la potencia del ruido. Se espera que la varianza de la corriente aumente a medida que la velocidad de corrosión se incremente; así como también la corrosión se haga más localizada. En contraste la varianza del potencial disminuye a medida que la corrosión aumenta, pero se incrementa a medida que el ataque se hace mas localizado. Esto se cumple para la mayoría de los tipos de corrosión.

$$m_{z,n} = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n (x - \bar{x}_n)^2 \quad (17)$$

### 2.2.3.- Desviación estándar

La desviación estándar ( $\sigma$ ) es simplemente la raíz cuadrada de la varianza, y su cálculo e interpretación son básicamente la misma. Es un parámetro más comúnmente utilizado y habla del ancho del trazo de la señal o dispersión de los datos de ruido. La desviación estándar es utilizada para calcular el  $R_n$ ,  $I_{rms}$  y IL.

$$\sigma = (m_{z,n})^{1/2} \quad (18)$$

### 2.2.4.- Desviación cuadrática media

La desviación cuadrática media (*rms*) es la raíz cuadrada del valor promedio del cuadrado del potencial o corriente (sin substraer la media). Es la medida de la potencia disponible de la señal, incluyendo el efecto DC o del promedio del potencial o corriente. La rms, varianza y desviación estándar están relacionadas por lo que no se necesitan calcular las tres [88].

$$rms = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n x_f^2 \quad (19)$$

### 2.2.5.- Resistencia de ruido

La medición del ruido en potencial y corriente permite determinar la resistencia de ruido (*Rn*) a través de la ley de Ohm:

$$Rn = \frac{\sigma V}{\sigma I} \quad (20)$$

La resistencia de ruido se define como la relación entre las desviaciones estándar de ruido de potencial y de corriente entre dos electrodos [67], representada por la ecuación (14). La idea de relacionar dichas magnitudes surgió de observar la buena correlación entre los registros de ruido de potencial y corriente. Por lo tanto, las variaciones en potencial se pueden considerar como una respuesta del sistema a las variaciones de corriente o viceversa [80-82].

Diversos autores han analizado la relación entre *Rn* y *Rp*. Algunos [81-82] han demostrado que las dos son equivalentes. Sin embargo, todos estos análisis asumen que el ruido en potencial puede modelarse como la acción del ruido en corriente a través de la impedancia metal-solución, como suele tratarse la *Rtc*, por consiguiente se asume que *Rn* y *Rtc* son equivalentes [83].

### 2.2.6.- Índice de localización

El índice de localización (*LI*) es otro parámetro estadístico que se ha utilizado en la interpretación de la señal de ruido en corriente y que se define como la relación entre la desviación estándar ( $\sigma$ ) y el valor de rms de la corriente ( $I_{rms}$ ) [88-90].

$$LI = \frac{\sigma}{I_{rms}} \quad (21)$$

Para calcular  $I_{rms}$  se emplea la siguiente ecuación:

$$I_{rms} = \sqrt{(media)^2 + (\sigma)^2} \quad (22)$$

Los valores de índice de localización que pueden ser contemplados están en el rango de cero y uno. Eden [89] y otros autores han reportado la clasificación para el índice de localización, que se presenta en la tabla 3.

**Tabla 4. Intervalos de valores de LI propuestos para indicar el tipo de corrosión.**

Tipos de corrosión	Valores de PI	
	Máximo	Mínimo
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

### 2.3.- Técnicas de caracterización de películas protectoras.

Para realizar un análisis físico o químico de recubrimientos o películas protectoras ya sea de conversión o pasivas, existen técnicas desarrolladas para su caracterización de dichas películas. Dentro de las técnicas empleadas, las más utilizadas son las siguientes:

#### 2.3.1.- Pruebas de adherencia (Método de tracción o *Pull Off*).

La protección anticorrosiva de cualquier material mediante el uso de recubrimientos depende de una buena adhesión de la pintura al substrato. La prueba de adhesión permite decidir la necesidad de remover o no el recubrimiento antiguo antes de la aplicación. La evaluación de este factor resulta de gran importancia en la durabilidad del sistema de pinturas y es de carácter destructivo.

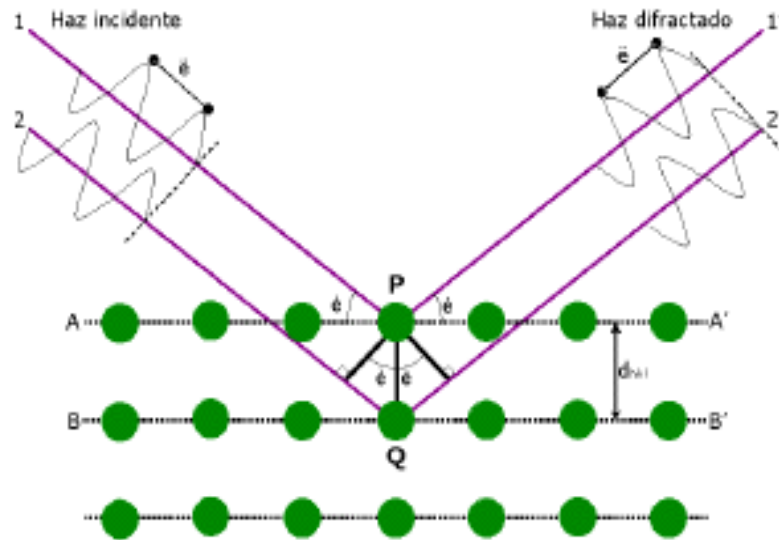
Para determinar la adhesión de un recubrimiento simple o multi capa de pintura, barniz o producto afín, mediante la medición de la mínima fuerza de tracción necesaria para desprender o romper el recubrimiento en una dirección perpendicular al sustrato se emplean alguno de los ensayos de campo que se usan generalmente para medir la adherencia de los recubrimientos.

La prueba de adhesión por tracción o *Pull Off* según la norma ASTM D 4541-02, consiste en pegar un dispositivo de metal conocido como probeta “*dolly*” de aluminio de 21 mm de diámetro a la placa de la superficie recubierta por un adhesivo epoxy instantáneo de cianoacrilatos. Para asegurar una perfecta adherencia entre la superficie y el adhesivo es necesario dejar pasar 24 h. Finalmente se delimita el área de exposición y se procede a la evaluación reportándose la fuerza aplicada para desprender la pintura o recubrimiento mediante la probeta “*dolly*” expresada en MPa o lb/plg<sup>2</sup> y considerando un área de desprendimiento del 100%.

El resultado del ensayo está influenciado no sólo por las propiedades mecánicas del sistema que se ensaya, sino que también por la naturaleza y preparación del sustrato, el método de aplicación de la pintura, las condiciones de secado del recubrimiento, temperatura, humedad y otros factores [94].

### **2.3.2.- Difracción de Rayos X (DRX).**

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (figura 2.15). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [91].



**Figura 2.15. Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado [91].**

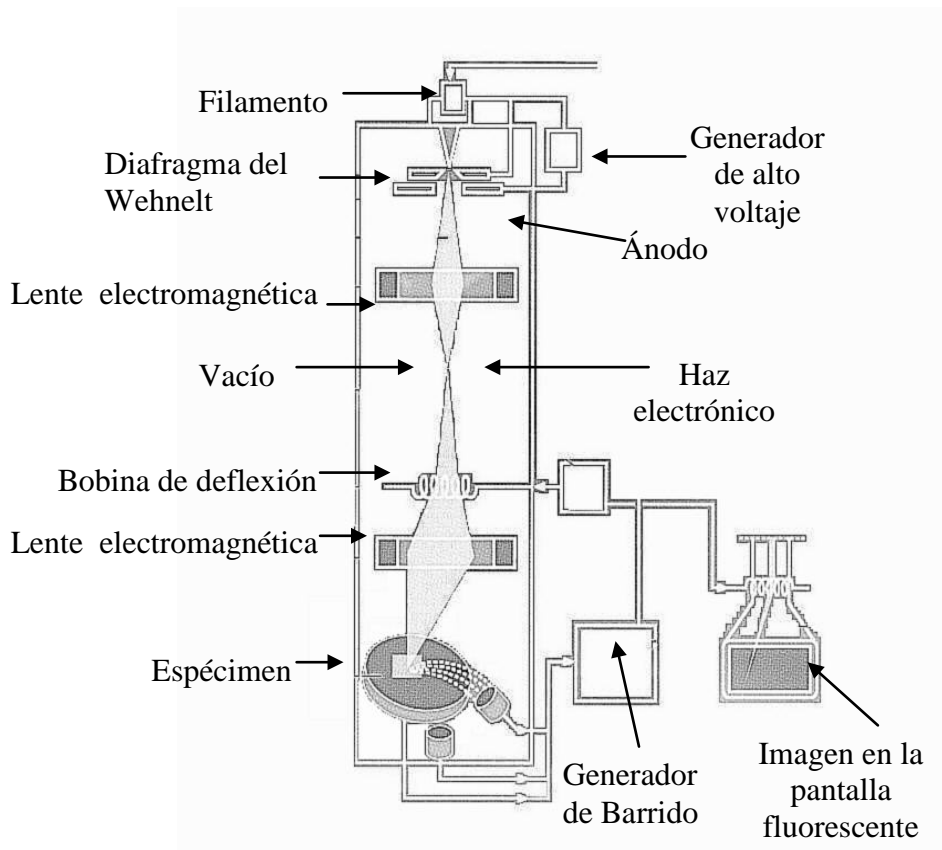
La técnica de difracción de rayos-X consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra a analizar, que siempre debe ser una sustancia cristalina. Este haz interactúa con los electrones existentes en ella y se dispersa, el sistema instrumental del difractómetro permite el giro de la muestra de modo que los rayos se difracten en todas direcciones; para favorecer este fenómeno, ésta se ha de pulverizar y suspender en un medio adhesivo. La señal que registran las líneas de difracción se imprimen sobre un gráfico que se observa en picos que corresponden a un plano cristalino determinado, que se compara a su vez con patrones estándar existentes en la memoria operativa del sistema de cómputo que acompaña al difractómetro [91].

### 2.3.3.- Microscopia Electrónica de Barrio (MEB).

El microscopio electrónico de barrido presenta de manera general un haz de electrones con una potencia entre 1 y 50 Kv y un vacío de  $10^{-7}$  bars, con el cual se hace incidir sobre una muestra a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra, describiendo un conjunto de líneas paralelas, como resultado de esta interacción entre los electrones incidentes con la muestra, se producen una serie de fenómenos, entre los que cabe destacar, la emisión de electrones secundarios con energías de unas pocas decenas de electrón-voltios y la reflexión de los electrones primarios que dan lugar a un haz de electrones retrodispersados de alta energía.

La intensidad de la emisión de estos 2 haces depende fuertemente del ángulo de incidencia del haz de electrones sobre la superficie del material, sin embargo, la resolución del equipo dependerá directamente del tamaño del haz de electrones que se emplee para barrer.

Al barrer a la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía, se va generando una imagen punto a punto de ella, de esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla de tubo. Si repetimos la operación varias veces y empezamos a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representara las características topográficas de la superficie de esta. Por lo tanto, la imagen en la pantalla de la televisión del microscopio electrónico de barrido es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación, de la misma forma que la imagen de un microscopio óptico metalográfico es un mapa de la luz reflejada de la superficie [92,93].



**Figura 2.16. Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).**

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se genera varios tipos de señales, sin embargo, las señales recibidas en el detector colocado por encima de la superficie que golpea el haz electrónico, no son confinadas a la superficie de la muestra, sino a un volumen dentro de esta, puesto que el haz electrónico experimenta varias colisiones dentro del material, antes de perder completamente su energía. Ya que el desparraque de estas colisiones semejan una botella esférica por debajo de la superficie, cuyo volumen se incrementa con la energía del haz y decrece con el número atómico del elemento que forma la muestra, las emisiones características serán bastante diferentes que las que puedan producir los elementos de la superficie.

Los electrones retrodispersados provienen de una región que se encuentra a  $0.5\mu\text{m}$  por debajo de la superficie. Los electrones secundarios solo logran penetrar de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra. La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor, por lo tanto, si queremos estudiar la superficie de la muestra, generalmente utilizaremos electrones secundarios para formar su imagen [92-93].



# **CAPÍTULO III**

# **DESARROLLO**

# **EXPERIMENTAL**

### **3.- Desarrollo experimental**

En este capítulo se muestra a detalle los procedimientos y las técnicas empleadas en cada una de las etapas de experimentación referentes a la preparación, obtención, caracterización y evaluación de las superficies de los diferentes materiales utilizados en este trabajo de investigación.

Etapas experimentales:

- Preparación metalográfica del sustrato.
- Obtención de películas delgadas de dióxido de titanio.
- Caracterización morfológica y estructural de superficies.
- Evaluación electroquímica de superficies.

Se emplearon placas de acero inoxidable AISI 316L como sustrato metálico debido a su bajo contenido de carbono y su elevada resistencia a la corrosión, seccionadas en piezas rectangulares con las siguientes dimensiones de 5 cm x 3 cm y 0.1 cm de espesor. Se obtuvo la composición química del sustrato con el acabado metalográfico deseado mediante la técnica de Espectroscopía de Dispersión de Energía (MEB-EDS) en un equipo marca JEOL modelo JSM-5900LV. Los datos obtenidos se muestran a continuación:

#### **3.1.- Preparación superficial de sustratos de acero inoxidable AISI 316L**

##### **3.1.1.-Preparación metalográfica del sustrato**

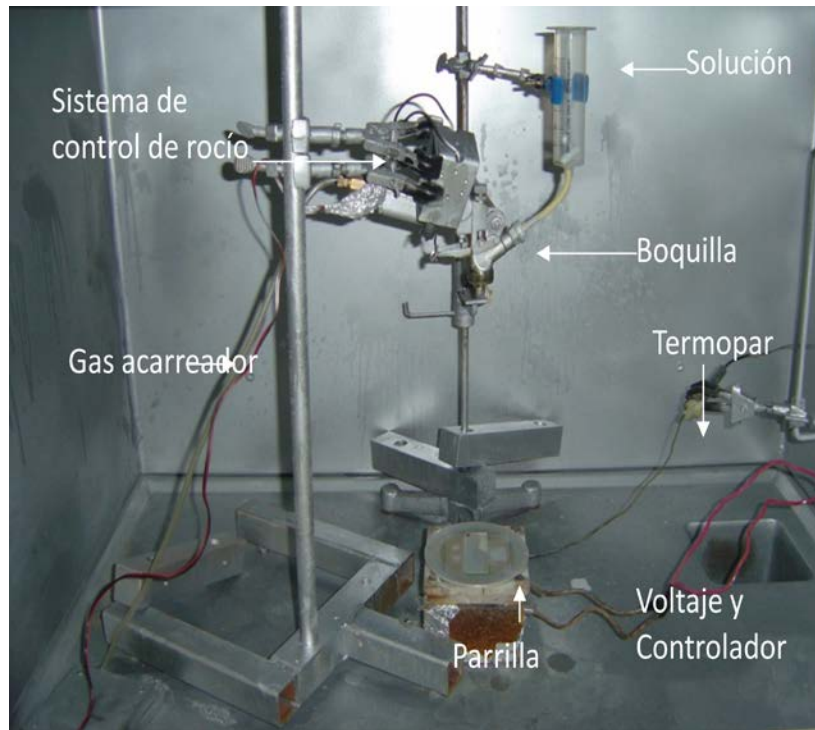
La preparación y limpieza superficial del sustrato se realizó de acuerdo a la norma ASTM G 161; que establece un acabado de superficie estándar utilizando como desengrasante un solvente orgánico y materiales abrasivos (pasta o lija) para mantener un desbaste uniforme sobre la superficie [91]. Es de suma importancia la eliminación total de residuos orgánicos e inorgánicos de la superficie de las placas de acero inoxidable AISI 316L, con las siguientes dimensiones, 5 cm x 3 cm y 0.1 cm, ya que la presencia de impurezas (partículas, polvo, grasa, etc.) intervendrá en la contaminación de la superficie del sustrato y en el desprendimiento temprano de la película a depositarse, afectando de esta forma sus propiedades mecánicas, como por ejemplo la adherencia.

La limpieza y preparación metalográfica del acero inoxidable AISI 316L se describe a continuación:

- Lavar con espuma de detergente frotando suavemente la superficie de las placas de acero inoxidable 316L con una esponja y enjuagarlas con abundante agua.
- Realizar un desbaste mecánico de las placas (una cara del sustrato) con lijas de carburo de silicio (SiC) grado 240, 320, 400, 600, 1000, 1200 y 2000 hasta obtener una superficie libre de óxidos e impurezas. Es importante cambiar de grado de lija una vez que se haya obtenido un desbaste homogéneo en la superficie tal como lo establece la norma ASTM G 161 [95].
- Desengrasar nuevamente la superficie metálica, de la misma manera en que se menciona en el paso 1 y enjuagar con agua bidestilada.
- Realizar una limpieza ultrasónica durante 15 minutos empleando una cuba de ultrasonido (Ultron 2 marca CRISTÓFOLI), sumergiendo las placas en acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , R.A) con la finalidad de remover impurezas residuales.
- Secar el sustrato con un flujo de aire caliente a fin de evaporar los residuos del solvente utilizado.
- Observar la superficie metálica del sustrato en un microscopio óptico para verificar que esté ausente de de impurezas tales como polvo, grasa, etc.
- Almacenar las placas en un desecador.

### **3.2.- Obtención de películas delgadas de dióxido de Titanio por la técnica de rocío pirolítico**

Los depósitos de titanio se obtuvieron mediante el empleo de un equipo de rocío pirolítico que se encuentra en el Instituto de Física de la UNAM (figura 3.1). El equipo cuenta con: un controlador de temperatura para elevar la temperatura del sustrato a la temperatura de depósito con un margen de error de  $\pm 5$  °C, un sistema de control de presión que provee el gas de transporte con una presión de 40 psi hacia un atomizador de presión que dirige el aerosol a la superficie del sustrato, un recipiente contenedor de la solución precursora de titanio, una parrilla que mantiene la temperatura del sustrato, un termopar tipo K que mide constantemente la temperatura de sustrato, un sistema de extracción de gases.



**Figura 3.1. Equipo de rocío pirolítico utilizado para los depósitos de  $\text{TiO}_2$ .**

Los recubrimientos se hicieron a partir de una solución de isopropóxido de titanio ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Ti}$ , FLUKA ANALYTICAL) como precursor, conteniendo 2-propanol ( $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ , ACS 99.7% de pureza) y ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , SIGMA-ALDRICH,  $\geq 99.7\%$  de pureza) como estabilizador, estos fueron añadidos cuidadosamente para que no precipitara el titanio. Una vez preparada la solución se tomaron 20 mL de ésta y se colocaron en el contenedor para llevar a cabo los depósitos a una temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ , del mismo modo se obtuvieron los recubrimientos de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , FLUKA-ANALYTICAL) solo que este fue agregado en la solución precursora.

**Tabla 5. Parámetros empleados para la obtención de películas mediante la técnica de rocío pirolítico.**

Parámetro	Condición
Distancia de boquilla-sustrato	27 cm
Flujo de gas de arrastre	40 psi
Flujo de la solución	0.5 mL/s
Tiempo total de deposito	2 min.
Tiempo de espera	0.30 s
Temperatura del sustrato	$500\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$

### 3.2.1- Medición de espesores de las películas delgadas de $\text{TiO}_2$

Para determinar el espesor de las películas delgadas obtenidas se empleó un perfilómetro marca FILMETRIC modelo Dakar. La punta de una aguja barre la superficie de interés, las imperfecciones o irregularidades se interpretan como diferencias de presión al otro extremo de la aguja, a su vez, un piezoeléctrico traduce los cambios de presión en señales eléctricas, estas señales se pueden amplificar y graficar. El resultado es un perfil de la superficie estudiada. Con un perfilómetro se evalúa el espesor de las películas delgadas, haciendo un escalón o corte a la película.



Figura 3.2. Equipo FILMETRIC F20 para medir espesores.

### 3.3.- Caracterización superficial

#### 3.3.1.- Caracterización morfológica por MEB (EDS)

Utilizando el microscopio electrónico de barrido (**MEB**), se realizó un análisis a la muestra para la caracterización morfológica de las superficies obtenidas: sustrato de acero inoxidable AISI 316L, acero inoxidable AISI 316L recubierto con  $\text{TiO}_2$  y acero inoxidable AISI 316L recubierto con  $\text{TiO}_2$ -Ce. Esta caracterización se llevó a cabo antes y después de que las películas obtenidas fueran sometidas a pruebas electroquímicas, con la finalidad de poder diferenciar las características morfológicas iniciales y finales de la superficie, y hacer una comparación después del ataque al que son sometidas las películas en los diferentes medios fisiológicos. Además se determinó la composición química por la técnica de microanálisis por electrones secundarios, (EDS). El microscopio electrónico de barrido utilizado es marca JEOL modelo JSM-5900.

### 3.3.2.- Caracterización estructural por Difracción de Rayos X (DRX)

Las soluciones precursoras empleadas para la obtención de las películas fueron calentadas hasta  $500\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , y se dejaron dentro de la mufla hasta llegar a temperatura ambiente, el polvo resultante fue molido en un mortero de agata para evitar la contaminación de la muestra, estos polvos se emplearon para el análisis.

El análisis estructural de los polvos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (**DRX**) utilizando un difractómetro marca Siemens modelo D5000 con un tubo de  $\text{Cu } \lambda 1.5406$  y filtro de níquel. Las fases, estructura, orientación cristalográfica, elementos, compuestos químicos presentes en la muestra fueron caracterizadas mediante un análisis de difractograma correspondiente a cada muestra.

### 3.3.3.- Determinación de la adherencia sustrato-recubrimiento (*prueba de tracción*)

Para determinar la adherencia de las películas obtenidas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  se utilizó un probador de adherencia portátil marca ELCOMETER 106 (figura 3.3) de la siguiente manera: se selecciona un área libre de óxidos e impurezas que impidan una correcta adhesión. Se utiliza una probeta de aluminio de 21 mm de diámetro a la placa de la superficie recubierta por un adhesivo instantáneo de cianoacrilatos. Para asegurar una perfecta adherencia entre la superficie y el adhesivo es necesario dejar pasar 24 h. Finalmente se delimita el área de exposición y se procede a la evaluación reportándose la fuerza aplicada para desprender la probeta expresada en MPa o  $\text{lb/plg}^2$  y considerando un área de desprendimiento del 100%.

Las muestras empleadas fueron sustratos de acero inoxidable AISI 316L recubierto con  $\text{TiO}_2$  y acero inoxidable AISI 316L recubierto con  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  con dimensiones de 5 cm x 3 cm y 0.1 cm.

Esta prueba se realizó conforme a lo indicado en la norma ASTM D 4541-02 [94].



**Figura 3.3. Equipo para ensayos de adherencia Elcometer 106 (método de tracción).**

### **3.4.- Evaluación electroquímica de las películas de $\text{TiO}_2$**

#### **3.4.1.- Medios electrolíticos**

Para la evaluación electroquímica de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se emplearon 3 medios que simulan la composición de fluidos fisiológicos: solución Ringer, Hartman y NaCl al 0.9% wt. Estas soluciones se emplearon con la finalidad de conocer el comportamiento de las películas obtenidas en condiciones severas de corrosión debido a la presencia de iones cloruro en las soluciones antes mencionadas. A continuación se presentan la composición química de los medios electrolíticos empleados (ver Tabla 6).

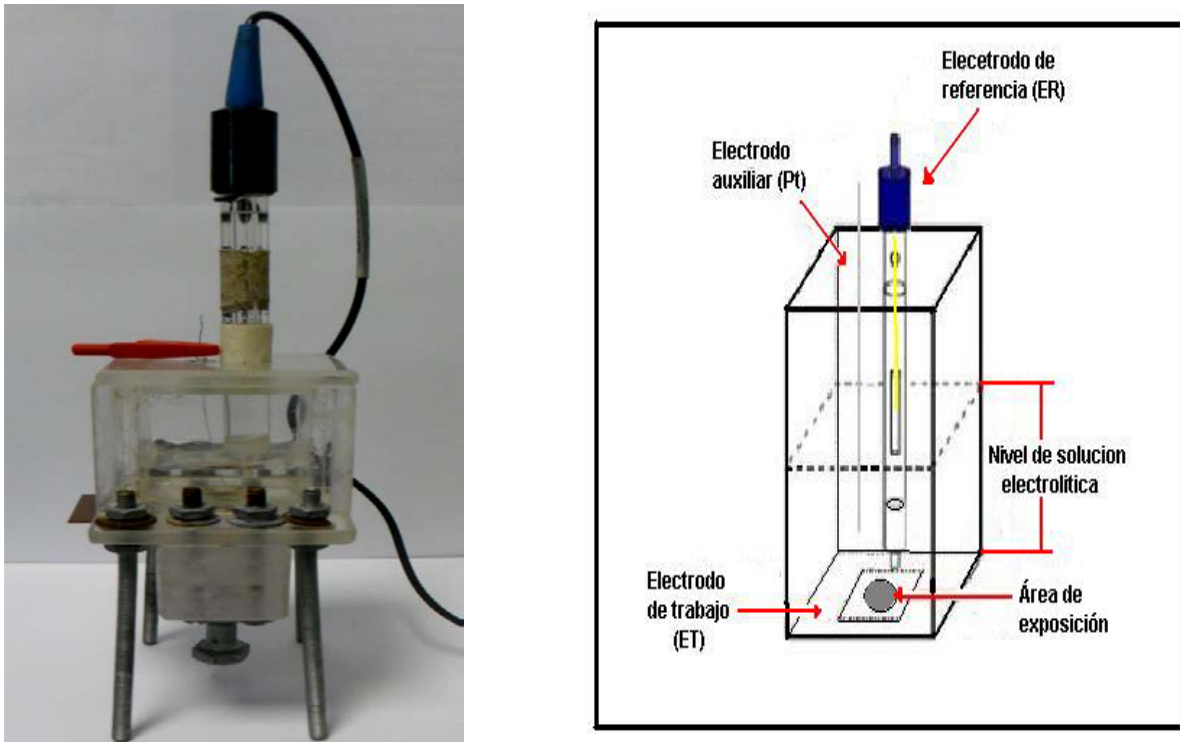
Tabla 6. Composición química de los medios fisiológicos [15-18].

Composición (g/L)	Solución Isotónica NaCl 0.9 % wt.	Solución Ringer	Solución Hartman
NaCl	0.9	8.5	6
KCl	-	0.4	0.4
CaCl <sub>2</sub> - 2 H <sub>2</sub> O	-	0.34	0.27
NaC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	-	-	3.12
Concentración molar de iones Cl <sup>-</sup>	0.34	0.11	0.15
pH	7.78	6.65	6.85
Conductividad (μS/cm)	6.78	109.6	92.7

### 3.4.2.- Arreglo de la celda electroquímica

Para la evaluación electroquímica de las películas obtenidas se empleó una celda de trabajo con un arreglo de 3 electrodos: un electrodo de referencia de Calomel saturado, un alambre de platino como contra-electrodo y como electrodo de trabajo se utilizaron las placas de los diferentes sustratos empleados (acero inoxidable AISI 316L, acero inoxidable AISI 316L recubierto con TiO<sub>2</sub> y acero inoxidable AISI 316L recubierto con TiO<sub>2</sub>-Ce). En la figura 3.4 se observa la celda electroquímica utilizada.





**Figura 3.4. A la izquierda se ilustra la celda electroquímica de trabajo: a la derecha el esquema de colocación del sistema de electrodos.**

Para verificar la reproducibilidad de los experimentos estos se llevaron a cabo por triplicado en cada una de las superficies de estudio: acero inoxidable AISI 316L, acero inoxidable AISI 316L recubierto con  $\text{TiO}_2$  y acero inoxidable AISI 316L recubierto con  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  (5 cm x 3 cm y 0.1 cm) para cada una de las pruebas electroquímicas con un área de exposición de  $0.7885 \text{ cm}^2$  de cada una de las muestras, determinando que el margen de error es mínimo ya que no se presentan cambios significativos en los ensayos realizados (20 mV).

### 3.4.3.- Medición del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ )

El objetivo de medir el potencial a circuito abierto fue registrar la variación que presenta el potencial de las probetas en estudio (acero inoxidable AISI 316L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) en función del tiempo, una vez que estuviesen en contacto con las soluciones electrolíticas, esta técnica permite determinar el momento en el que el potencial está lo más cercano al estado estacionario, es decir, que las fluctuaciones del potencial en función del tiempo son mínimas (20

mV). Este parámetro fue evaluado por un lapso de 10 min, una vez transcurrido este tiempo se estableció el momento en el que el potencial no cambia y se mantiene lo más estable, tomando esa lectura como potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) de cada una de las muestras empleadas. Para la evaluación de cada una de las pruebas electroquímicas se utilizó un equipo BioLogic Science Instruments SP-300, el cual fue conectado a una unidad de adquisición y procesamiento de datos.

El equipo se calibra antes de realizar cualquier prueba con una celda estándar, y es conectado a la celda electroquímica de trabajo mediante cables que hacían contacto eléctrico con los electrodos de trabajo, referencia y contra-electrodo. En la (figura 3.5) se muestra el dispositivo empleado para los distintos ensayos electroquímicos.



**Figura 3.5. Dispositivo empleado para los distintos ensayos electroquímicos.**

### 3.4.4.- Curvas de Paralización (CP)

Se realizaron curvas de polarización (CP) mediante un barrido potenciodinámico de cada una de las muestras (acero inoxidable AISI 316L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) desde -100 mV en sentido catódico y hasta 1500 mV en sentido anódico con respecto al potencial de corrosión con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

### 3.4.5.- Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: el barrido se realizó a una frecuencia inicial de 1 MHz y una final de 0.001 Hz, con una amplitud de señal de 10 mV. De acuerdo a la norma ASTM G 106 se consideraron 60 lecturas por prueba, para estas pruebas solo se consideran 10 min de tiempo para que se estabilizara el potencial de corrosión, ya que se desea evaluar el comportamiento real de las películas obtenidas de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , así como del acero inoxidable 316L desnudo, y no la respuesta que presentan cuando han alcanzado su estado estacionario cada uno de los sistemas.

### 3.4.6.- Ruido Electroquímico

Las pruebas de ruido electroquímico se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones: un arreglo de 3 electrodos, que incluyó un electrodo de trabajo (acero inoxidable 316L, acero inoxidable 316L recubierto con  $\text{TiO}_2$  y con  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) un electrodo de referencia (Calomel) y un contra-electrodo (alambre de platino) con la finalidad de que las medidas de potencial tuviesen menor error, además de que estos electrodos tienen un potencial estable que no varía con el tiempo. Las medidas de ruido electroquímico se realizaron dentro de una caja de Faraday como elemento protector frente a las interferencias externas (campos magnéticos, eléctricos, señales parásitas, etc), mediante el uso de un equipo BioLogic Science Instruments SP-300 tomando lecturas cada 0.5 s hasta obtener 2048 puntos para realizar un análisis estadístico.

Los datos obtenidos fueron analizados utilizando un software ENAnalyse se removió la tendencia de los espectros obtenidos para su análisis mediante el método polinomio.

# **CAPÍTULO IV**

# **DISCUSIÓN Y**

# **ANÁLISIS DE**

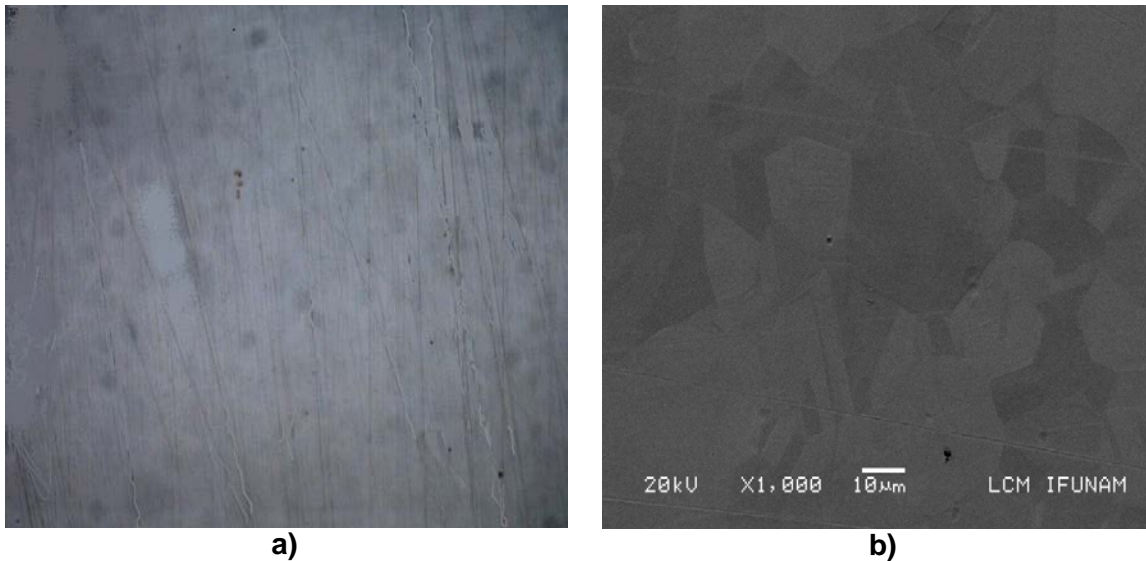
# **RESULTADOS**

## 4.- Discusión y Análisis de Resultados

### 4.1.- Morfología del sustrato

En la figura 4.1 se observan 2 micrografías obtenidas por microscopía óptica y MEB del acero inoxidable AISI 316L utilizado en este trabajo de investigación: las figuras 4.1. a) Micrografía a 1000X por microscopía óptica y b) Micrografía a 1000X por MEB.

En la figura 4.1.a se observa una micrografía con un acabado superficial que presenta algunas rayas debido al desbaste mecánico, así como algunas inclusiones, se observan los límites de grano del acero inoxidable AISI 316L así como algunas rayas, las cuales son resultado del desbaste al que son sometidas las muestras de acero inoxidable AISI 316L.



**Figura 4.1. a) Micrografía a 1000X por microscopia óptica, b) Micrografía a 1000X por MEB.**

La figura 4.1.b es una micrografía adquirida a 20kv y 1000X de la superficie de acero inoxidable AISI 316L mediante la técnica de MEB, donde se observa una mejor separación entre los límites de grano, sin embargo se aprecia una superficie discontinua con cierto grado de rugosidad así como algunas rayas propias del desbaste mecánico las cuales servirán como perfil de anclaje de la superficie, esto permitirá un mayor adherencia de los depósitos de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ .

#### 4.1.1.- Composición química superficial

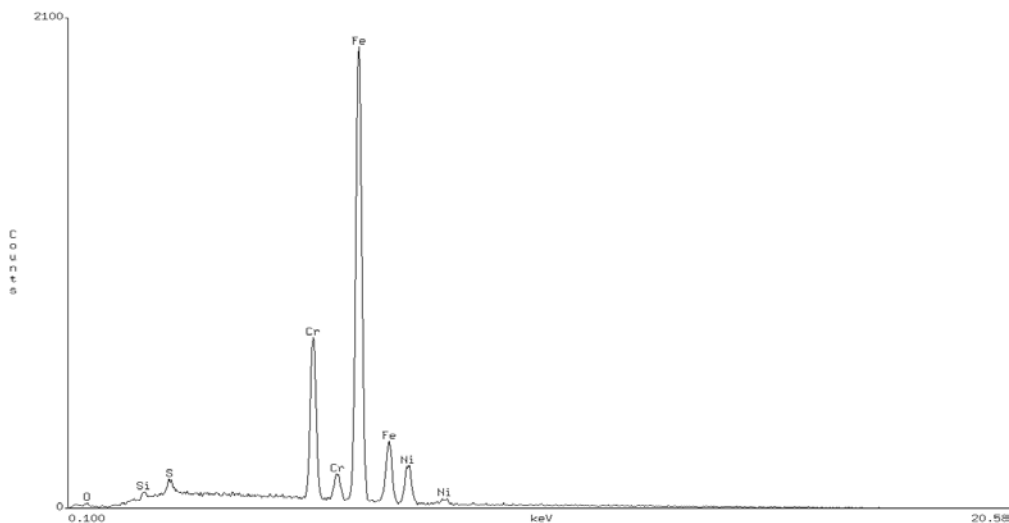
En la tabla 7 se presenta la composición química obtenida mediante un análisis de EDS puntual de la superficie estudiada, así como la composición química estándar del acero inoxidable AISI 316 L.

Se observa que los elementos como el Fe, Cr y Ni están por debajo de la composición química estándar, sin embargo esta disminución de % en peso de los elementos no afecta las propiedades inoxidables de este acero inoxidable AISI 316L, ni sugieren que caiga en alguna otra clasificación de acero inoxidable, los elementos como Mo, Si, Mn y C cae dentro del rango de la composición química estándar del acero inoxidable AISI 316L.

**Tabla 7. Composición química del acero inoxidable AISI 316L obtenido por EDS.**

**\*\*Composición estándar del acero inoxidable AISI 316L.**

Elemento	Composición química elementos (% peso)						
	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	C
% peso**	68.43-63.43	16.5-18.5	10-13	2.00	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.07
%peso	71.52	15.82	9.46	1.76	0.32	1.09	0.03 <sub>max.</sub>

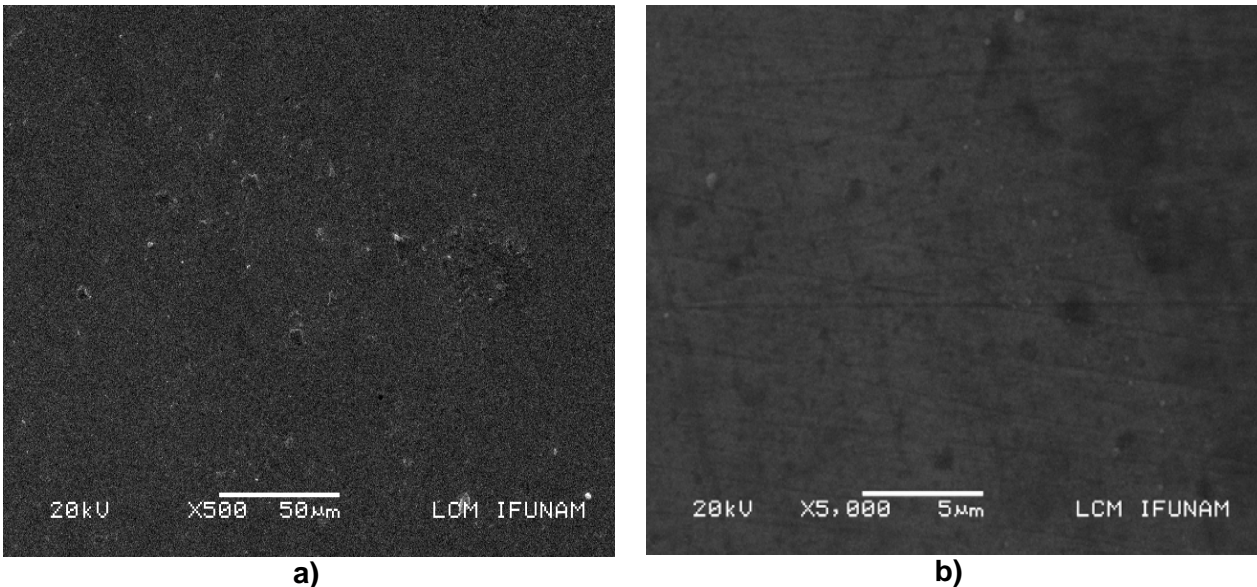


**Figura 4.2. Análisis de EDS obtenidos para muestras de acero inoxidable AISI 316L.**

Finalmente mediante un análisis EDS figura 4.2, se identifico la cantidad de elementos presentes en la superficie de la muestra, se aprecia que elementos como el Fe y Cr están en mayor presencia, así como Ni, Mo y Mn en menor cantidad.

#### 4.2.- Caracterización morfológica y estructural de las películas de TiO<sub>2</sub> por MEB

El análisis morfológico de los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> depositados sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L, se realizó a partir de micrografías obtenidas por la técnica de MEB con electrones secundarios. En la figura 4.3 se presentan las imágenes obtenidas a diferentes aumentos de la superficie de un recubrimiento de TiO<sub>2</sub> realizado por la técnica de *rocío pirolítico*.

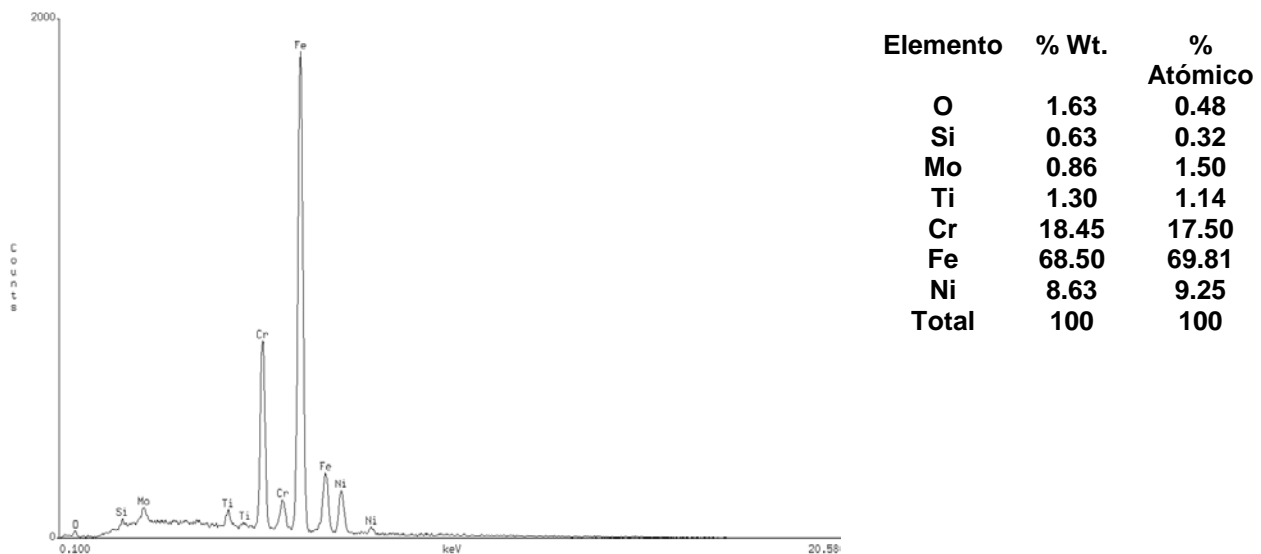


**Figura 4.3. Micrografías de las películas de TiO<sub>2</sub> a) 500X y b) 5000X obtenidas por MEB.**

La figura 4.3., muestra una distribución homogénea del depósito de TiO<sub>2</sub>, se puede observar una mayor rugosidad de área superficial de depósito. En la superficie recubierta por TiO<sub>2</sub> se puede observar el efecto de la preparación superficial del sustrato previo al depósito, permitiendo que la distribución del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie fuese uniforme. El desbaste mecánico al que se sometieron las placas de acero inoxidable AISI 316L permitió obtener un perfil de anclaje adecuado para el recubrimiento mediante la homogenización de la rugosidad de la superficie.

Se puede observar en la figura 4.3.a a 500X la presencia de algunos puntos oscuros sobre la superficie del recubrimiento. De acuerdo a un microanálisis global figura 4.3 realizado sobre la superficie oscurecida, se confirmó la presencia de titanio, estas pequeñas partes oscuras en la superficie del recubrimiento son producto de la condensación y sinterización del material de depósito.

En la figura 4.3.b a 5000X se observa cómo la rugosidad del recubrimiento es consecuencia del acomodamiento atómico del  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie siguiendo la topografía creada por el desbaste mecánico. También se pueden observar la presencia de poros sobre la superficie recubierta debido a la naturaleza de la técnica empleada y al desprendimiento de la acumulación de partículas formadas durante el depósito de  $\text{TiO}_2$ . En lo que respecta a la influencia que tuvieron las condiciones de trabajo en las que se llevaron a cabo los depósitos de  $\text{TiO}_2$  sobre las características de los recubrimientos, tienen mucho que ver, ya que para obtener depósitos homogéneos es necesario mantener los siguientes parámetros bajo control (presión de trabajo, distancia de disparo, cantidad de solución precursora, temperatura de depósito, etc.)



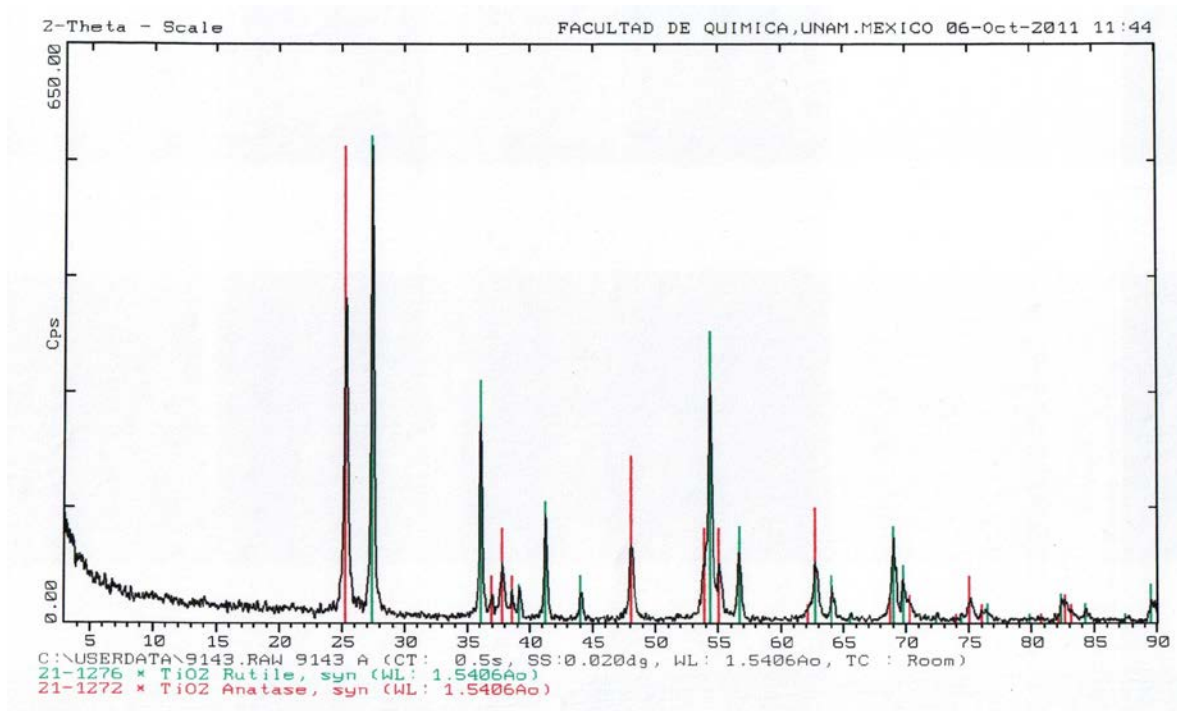
**Figura 4.4. Análisis de EDS obtenidos para la película de  $\text{TiO}_2$  y composición química de manera global.**

Finalmente mediante un análisis puntual de EDS figura 4.4, se identificaron los elementos presentes en la superficie de la muestra, se aprecia que Fe y Cr en mayor presencia así como  $\text{O}_2$  y Ti en menor cantidad, proveniente de la película depositada.



#### 4.2.1- Caracterización estructural de las películas de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ por DRX

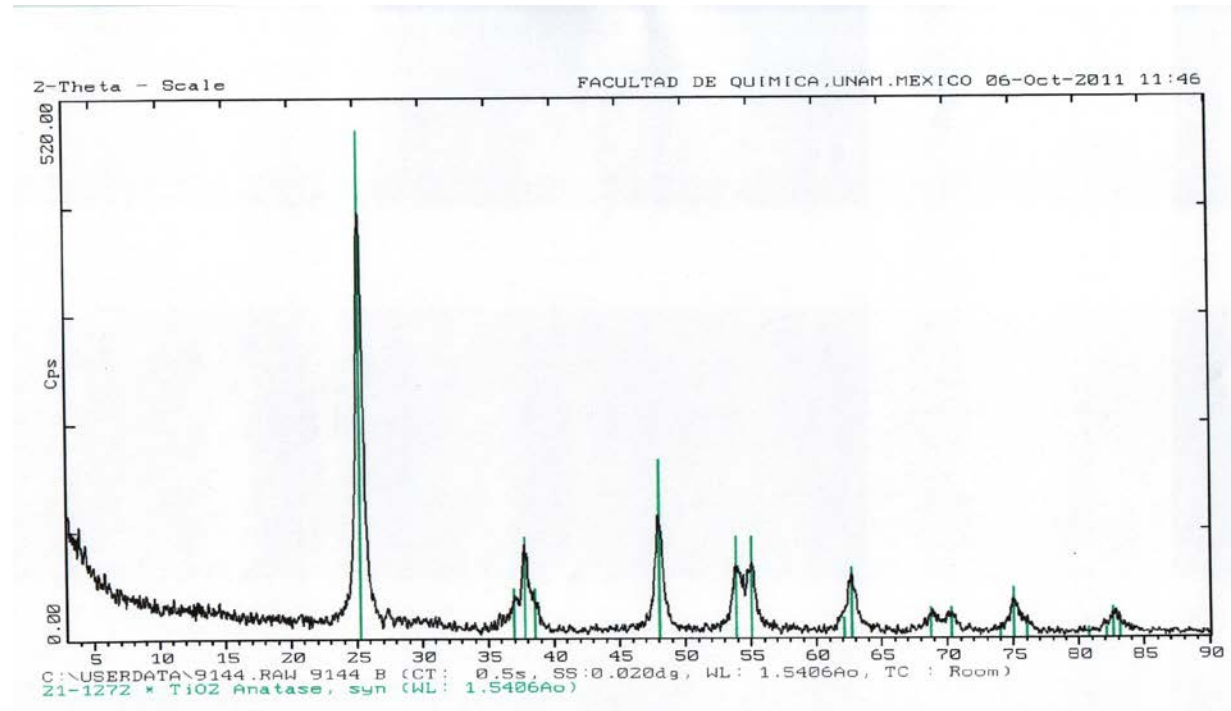
En la figura 4.5 se muestra un difractograma de rayos X de los polvos de  $\text{TiO}_2$ , indicando la presencia de anatasa y rutilo con una estructura cristalográfica tetragonal. De acuerdo al patrón de difracción de polvos de las películas, se presenta una orientación aleatoria, difractan a  $2\theta = 27^\circ$  el pico de mayor intensidad que pertenece al plano (110) lo cual corresponde con las cartas de difracción 21-1276 reportadas en la literatura para este  $\text{TiO}_2$  [96]. Otros picos característicos del  $\text{TiO}_2$  con fase rutilo presentes en la muestra difractan a  $2\theta = 36^\circ$ ,  $54^\circ$  y  $41^\circ$ , entre otros. El pico de mayor intensidad de la fase anatasa corresponde a  $2\theta = 25^\circ$  lo cual corresponde con las cartas de difracción 21-1272, otros picos característicos de esta fase difractan a  $2\theta = 44^\circ$  y  $62^\circ$ .



**Figura 4.5. Patrón de polvos de difracción de una película de  $\text{TiO}_2$  fase rutilo y anatasa oxidada a  $500^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  depositada en acero inoxidable AISI 316L.**

De acuerdo a lo anterior se descarta la presencia de Ti, por lo que se concluye que todo el recubrimiento de titanio por *rocío pirolítico* está formado por  $\text{TiO}_2$  (rutilo) y  $\text{TiO}_2$  (anatasa), que son las dos fases cristalinas más estable y compatibles con el sistema óseo [96].

En la figura 4.6 se muestra un difractograma de rayos x de los polvos de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , indicando la presencia de anatasa con una estructura cristalográfica tetragonal. De acuerdo al patrón de difracción de polvos de la película, se presenta una orientación aleatoria, identificándose  $2\theta = 25^\circ$  el pico de mayor intensidad que pertenece al plano (110) lo cual corresponde con las cartas de difracción 21-1272 reportadas en la literatura para el  $\text{TiO}_2$  [96]. Otros picos característicos del  $\text{TiO}_2$  de la fase anatasa difractan a  $2\theta = 48^\circ$  y  $55^\circ$ .



**Figura 4.6. Patrón de polvos de difracción de una película de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  fase anatasa oxidada a  $500^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  depositada en acero inoxidable AISI 316L.**

La fase rutilo no se presentó debido a que la concentración de cerio (10 ppm) en la solución precursora no permitió la transformación de anatasa a rutilo a la temperatura de sinterización del  $\text{TiO}_2$  que se llevo a cabo a  $500^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  y también puede ser relacionado con la trayectoria de la difusión de los elementos durante el tratamiento de sinterizado y al tamaño de las partículas de Ce y  $\text{TiO}_2$ .

De acuerdo a lo anterior se descarta la presencia de Ti, por lo que se concluye que todo el recubrimiento de titanio por *rocío pirolítico* está formado por  $\text{TiO}_2$  (anatasa), que es la fase más compatible con el hueso humano [97].

#### 4.2.2.- Medición de espesores

Es importante determinar si el espesor de las películas es homogéneo y reproducible en toda la superficie de cada una de las muestras obtenidas.

Mediante el uso de un perfilómetro se evaluaron los espesores de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , se realizó un escalón en la superficie de la placa y se realizaron 4 mediciones en zonas marcadas como ( $X_1$ ,  $X_2$  y  $X_3$ ) y se obtuvo el promedio de cada zona para tener un valor más representativo y a una distancia de 0.5 cm entre cada medición, los valores obtenidos se presentan en la tabla 8 y como se puede ver son homogéneos en toda la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ .

**Tabla 8. Medidas de valor de espesores.**

Superficie evaluada	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Valor promedio
Película de $\text{TiO}_2$	119.5 nm	120 nm	120 nm	120 nm
Película de $\text{TiO}_2\text{-Ce}$	120 nm	120 nm	120 nm	120 nm

#### 4.2.3.- Resultados de adherencia obtenidos por mediante la técnica de tracción

El objetivo de la preparación superficial fue lograr una mayor fuerza de adhesión entre el sustrato de acero inoxidable AISI 316L y el recubrimiento metálico, reforzando de esta manera la efectividad del recubrimiento, lo que es importante para una vida útil y duradera durante su aplicación. La adherencia es la clave para un buen funcionamiento de los recubrimientos. Si ésta es baja el recubrimiento se deteriora más rápido en menor tiempo, etc y se desprenderá. Si se logra una mayor adherencia, el recubrimiento presentará una mejor resistencia evitando que se deteriore su integridad física.

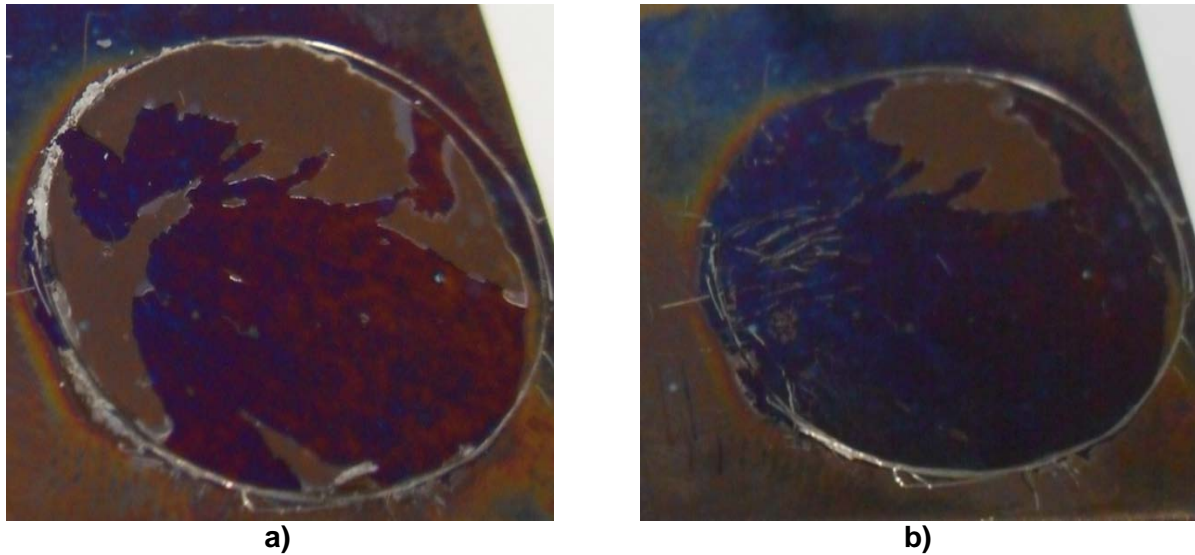
En la tabla 9 se presenta los resultados obtenidos de las pruebas de adherencia de tracción realizadas conforme a lo indicado a la norma ASTM D 4541-02 sobre la superficie de la película de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , así como las imágenes de las superficies, posterior a la evaluación (figura 4.5).

**Tabla 9. Resultados de la prueba de adherencia por la técnica de *tracción*.**

Superficie evaluada	Fuerza aplicada (lb/in <sup>2</sup> )	Fuerza aplicada (MPa)	% De Desprendimiento
Película de TiO <sub>2</sub>	550	3.9	25%
Película de TiO <sub>2</sub> -Ce	690	4.9	15%

En la figura 4.7 se muestran las superficies evaluadas de las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ce. De acuerdo a los resultados obtenidos es evidente que la preparación superficial de las placas de acero inoxidable AISI 316L fue la adecuada ya que el desprendimiento de la película de TiO<sub>2</sub> es del 25% con una fuerza aplicada de 3.9 MPa o 550 lb/in<sup>2</sup>, esto podría explicarse si se toma en cuenta que las películas de TiO<sub>2</sub> que se obtienen forman parte integral del sustrato, lo que favorece una adherencia de tipo mecánico (recubrimiento-sustrato) y del tipo químico la cual se ha reportado ser la mejor la cual y se da por la hidrólisis del aerosol de la solución precursora que llega a la superficie del sustrato donde reacciona químicamente, esta reacción es promovida por la descomposición térmica del aerosol, sin embargo la rugosidad o perfil de anclaje generado por el desbaste mecánico es quien favorece la adherencia en la interfase película-sustrato.

Por otro lado la película TiO<sub>2</sub>-Ce necesita una fuerza de 4.9 MPa o 690 lb/in<sup>2</sup> para tener un desprendimiento del 15%. La adherencia de esta película se debe principalmente a las fuerzas de enlace químico debido al entrecruzamiento de las partículas que se deforman al momento del impacto con la rugosidad superficial del sustrato y a la descomposición térmica del aerosol. La figura 4.7.b, muestra el aspecto de la interfase recubrimiento-sustrato, se observa que las primeras partículas que se impactaron sobre la superficie del sustrato se deformaron completamente penetrando sobre las imperfecciones superficiales con lo que se garantiza una adecuada fuerza de adherencia, la cual se asocia a la rugosidad o perfil de anclaje generado.



**Figura 4.7. Imágenes obtenidas de las superficies evaluadas en la prueba de adherencia *Pull-Off* de las películas delgadas de a)  $\text{TiO}_2$  y b)  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ .**

Se observa que una buena preparación superficial se ve reflejada en la adherencia, ya que mejora la adhesión del recubrimiento al sustrato, este comportamiento observado durante las pruebas de adherencia puede ser atribuido a la rugosidad alcanzada por el desbaste mecánico al que fueron sometidas las placas de acero inoxidable AISI 316L (lija SiC grado 2000).

El propósito de la preparación superficial tiene como objetivo remover cualquier residuo orgánico y/o inorgánico de la superficie del sustrato y de películas de óxidos, la remoción de tales materiales permite obtener la exposición de los sitios activos que mejoran la posibilidad de la adhesión.

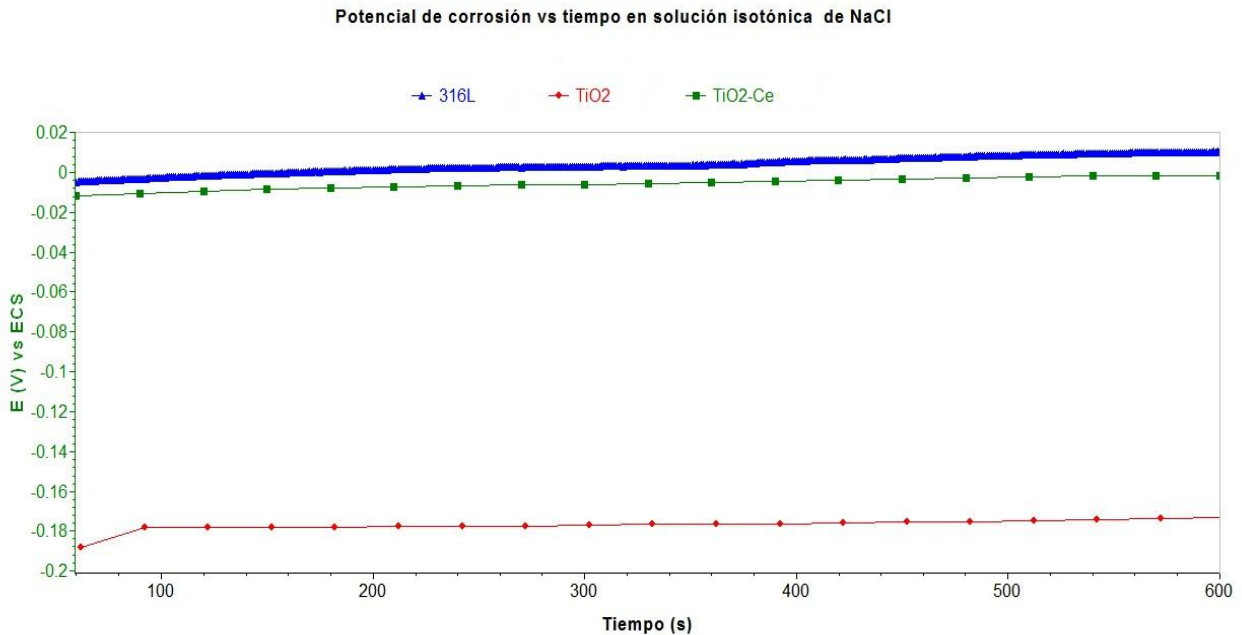
### **4.3.- Resultados de evaluación electroquímica**

#### **4.3.1.- Medición de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ )**

Las mediciones de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) fueron realizadas en sustrato de acero inoxidable AISI 316L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  utilizando las soluciones de 0.9% wt.de NaCl, Ringer y Hartmann que simulan los fluidos corporales.

### Solución isotónica de 0.9 % wt. NaCl

La figura 4.8 muestra los resultados del OCP para las superficies inmersas en 0.9% wt.de NaCl. En ésta se observa el crecimiento gradual del OCP en función del tiempo de inmersión de las diferentes superficies.

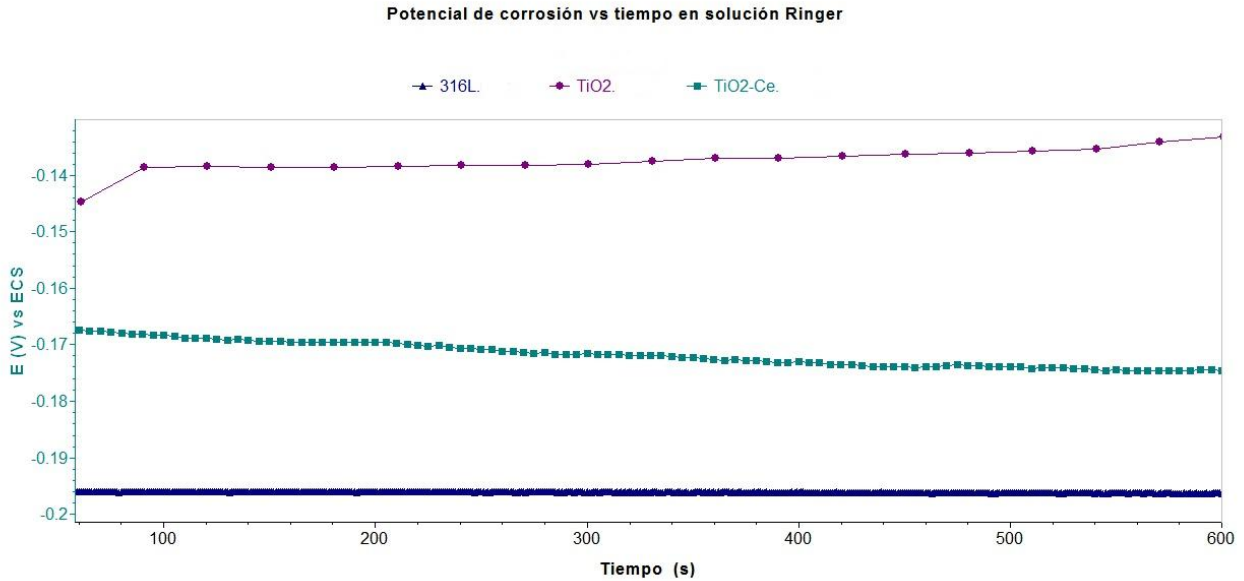


**Figura 4.8. Variación del potencial de corrosión con el tiempo en solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl: a) de acero inoxidable AISI 316L, b) películas de TiO<sub>2</sub> y c) TiO<sub>2</sub>-Ce.**

En el caso del acero inoxidable AISI 316L desnudo presenta un valor de  $E_{\text{corr}}$  de -9.99 mV referidos al electrodo de calomel saturado (ECS) estabilizándose su potencial en -136.206 mV aproximadamente después de 10 min de inmersión. Las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> muestran un potencial de (-136.905 mV), y las películas de TiO<sub>2</sub>-Ce presentan un potencial más noble (-1,51 mV), con respecto a las películas de TiO<sub>2</sub> lo que puede sugerir una zona de pasivación en la superficie.

No, obstante, se aprecia que la variación de potencial en función del tiempo entre cada una de las muestras se puede atribuir a los poros que presentan las películas los cuales permiten una mayor interacción entre el electrolito y el sustrato y por lo tanto las reacciones de óxido-reducción se establecen rápidamente, ya que el potencial se mantiene constante con el paso del tiempo.

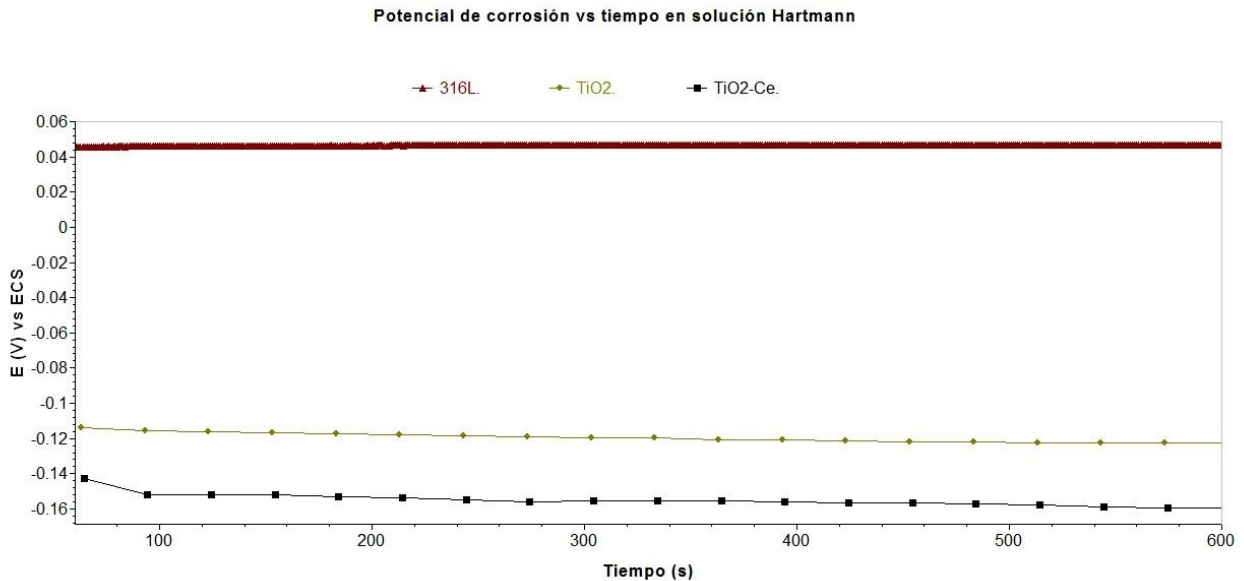
## Solución Ringer



**Figura 4.9. Variación del potencial de corrosión con el tiempo en solución Ringer: a) de acero inoxidable AISI 316L, b) películas de TiO<sub>2</sub> y c) TiO<sub>2</sub>-Ce.**

En la figura 4.9 se muestra la variación del potencial de corrosión de las tres superficies; para el acero inoxidable AISI 316L (-196 mV), películas de TiO<sub>2</sub> (-132 mV) y TiO<sub>2</sub>-Ce (-174 mV), inmersos en solución Ringer, se aprecia que el  $E_{\text{corr}}$  no presenta una variación significativa (15 mV), de hecho es evidente que los potenciales son muy estables después de 10 min de inmersión donde el  $E_{\text{corr}}$  prácticamente permanece constante en las 3 superficies, lo cual puede ser consecuencia de que la solución presentan una menor cantidad de iones cloruros (0.11 g/L).

## Solución Hartmann



**Figura 4.10. Variación del potencial de corrosión con el tiempo en solución Hartmann: a) de acero inoxidable AISI 316L, b) películas de TiO<sub>2</sub> y c) TiO<sub>2</sub>-Ce.**

En la figura 4.10 se muestra la variación del potencial de corrosión de las tres superficies evaluadas en solución Hartmann; para el acero inoxidable AISI 316L (46 mV) y conforme pasa el tiempo su potencial se estabiliza cerca de los -120 mV, películas de TiO<sub>2</sub> (-112 mV) y TiO<sub>2</sub>-Ce (-159 mV), se aprecia que los valores de  $E_{\text{corr}}$  no presentan una variación significativa (20 mV), por el contrario muestra que los potenciales son muy estables y que permanecen constantes en las 3 superficies después de 10 minutos de inmersión, este comportamiento podría explicarse si se toma en cuenta la cantidad de iones Cl<sup>-</sup> (g/L) es mayor si se compara con la solución Ringer. Sin embargo, los valores de potencial para acero inoxidable AISI 316L son más nobles quizá debido a la presencia de lactato en la solución. Actualmente se están realizando estudios para determinar el valor pasivante de las sales del ácido láctico

Como se pudo observar en las gráficas 4.8-4.10 de potencial de corrosión se observa que existe un desplazamiento en los potenciales en las películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ce dopadas con cerio hacia valores más nobles (entre 20-30 mV dependiendo del electrolito) con respecto al acero inoxidable AISI 316L, esto puede deberse a la película de dióxido de titanio que evita el contacto directo del electrolito con el sustrato, pero también a la presencia del cerio como inhibidor ya que actúa reduciendo la velocidad de reacción catódica (reducción del O<sub>2</sub>). No hay que olvidar que la sal de cerio empleada en este trabajo es el nitrato, por lo que un cierto efecto anódico por parte de este



anión ( $\text{NO}_3^-$ ) podría presentarse. De hecho, en algunos resultados el efecto inhibitor pareciera ser mixto.

De ser cierto lo antes dicho, cabría pensar que el contenido de oxígeno será determinante del mecanismo de corrosión. La salinidad de cada medio varía de acuerdo con el contenido de sales (no solo pensando en cloruros, donde la mayor concentración se encuentra en la solución isotónica, sino salinidad total), y la fuerza iónica es casi igual en la solución de Ringer que de Hartmann (1.6 y 1.8, respectivamente), mientras que la fuerza iónica para la solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl es de (0.9). Cuando se tiene mayor salinidad, la solubilidad del oxígeno disminuye si se mide a temperatura constante, de donde cabe esperar que dado que se trata de sistemas controlados catódicamente, la velocidad de corrosión de piezas evaluadas en solución de Ringer y Hartmann será comparable, mientras que para la solución isotónica la velocidad de corrosión debería ser menor que las de las otras dos. En este punto es necesario mencionar que si bien la salinidad y la fuerza iónica son menores, en la isotónica se cuenta solamente con cloruro de sodio y su efecto despolarizante sobre las reacciones involucradas no debe ser despreciado.

En resumen, en las soluciones de Ringer y Hartmann se cuenta con iones agresivos en baja concentración, alta fuerza iónica debida a la presencia de iones no necesariamente agresivos, alta conductividad, y bajo contenido de oxígeno; y por otra parte, en la solución isotónica se cuenta con iones agresivos en alta concentración, baja fuerza iónica debida a la presencia de iones no necesariamente agresivos, baja conductividad, y alto contenido de oxígeno. En otras palabras, la solución más agresiva tendría que ser la solución isotónica de 0.9% de NaCl.

La finalidad de realizar las pruebas de OCP para cada una de las muestras (acero inoxidable AISI 316L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) es dejar que las superficies expuestas en los tres medios (solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl, Ringer y Hartmann) alcancen su estado estacionario y saber cuál es el tiempo necesario para realizar un ensayo electroquímico en condiciones cercanas al equilibrio en este trabajo el tiempo optimo para llevar a cabo estas pruebas fueron 10 minutos de inmersión.

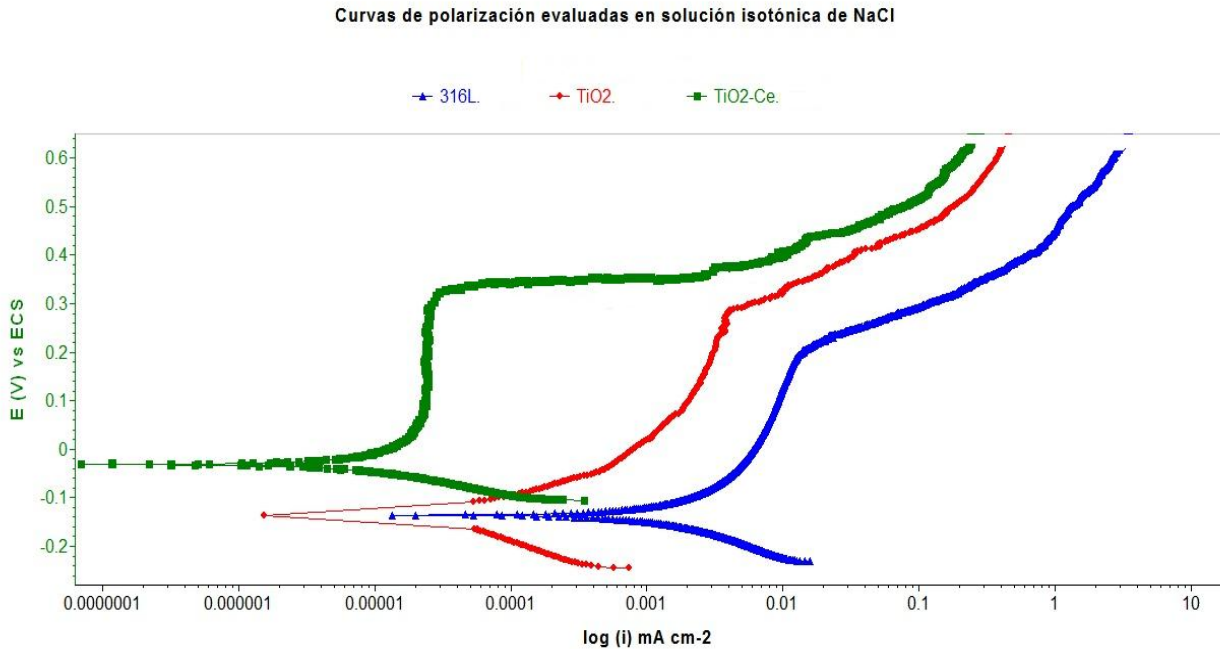
### 4.3.2.- Curvas de Polarización (CP)

Esta prueba se llevó a cabo para establecer el comportamiento pasivo del acero inoxidable AISI 316L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  y observar la influencia que tiene la concentración de cloruros y el pH de las soluciones electrolíticas sobre el comportamiento de las diferentes superficies, se determinaron curvas de polarización potenciodinámicas en un intervalo de -100 mV a + 1500 mV con respecto al potencial de corrosión y una velocidad de barrido de 60 mV/min, estas condiciones se establecieron con la finalidad de mantener constantes estos parámetros en todas las evaluaciones electroquímicas.

Algunos autores como D. Siva, J. Gallardo, E. Marin [96, 97,98], han realizado estudios en soluciones que simulan fluidos corporales y reportan valores de potencial de corrosión, alrededor de -200 mV. Siva trabajó con una solución de 3%  $\text{Cl}^-$ , Gallardo trabajó con una solución simuladora de plasma y Marin con una solución isotónica de 0.9% wt.NaCl. Las curvas presentes en este trabajo presentan potenciales menores a los -200mV lo cual podría ser un indicio de efecto protector de las películas al presentar valores más nobles.

#### 4.3.2.1.- Curvas de Polarización solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl

En la figura 4.11 se muestran las curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  obtenidas y evaluadas en solución de 0.9% wt. de NaCl. Se observa en primera instancia que las densidades de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) disminuye en un orden de magnitud entre el acero inoxidable AISI 316L y las películas de  $\text{TiO}_2$ , y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  por lo que se espera que el acero inoxidable AISI 316L se corroerán a mayor velocidad que un acero cubierto con alguna de las películas ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ).



**Figura 4.11. Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ce evaluadas en una solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl.**

En el caso del acero inoxidable AISI 316L, se observa una estabilidad de 100 mV, esta pasivación se atribuye a la película de óxido de cromo que se forma sobre la superficie del metal y a la presencia de elementos nobles en su aleación como el níquel y el molibdeno, los cuales realzan el proceso de pasivación por sí mismos, sin embargo presenta una mayor densidad de corriente (hasta de 2 órdenes de magnitud con respecto a las películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ce), la cual puede atribuirse a posibles picaduras causadas por los iones Cl<sup>-</sup> presentes en la solución, el cual por ser un ion relativamente pequeño pero con una alta difusión interfiere con la película pasiva y penetra dentro de ella causando el deterioro de la misma.

La película de TiO<sub>2</sub> que presenta una zona de pasivación de 200 mV lo que indica una buena protección por parte de la película. En el caso particular del E<sub>corr</sub> presentan valores muy cercanos a los obtenidos en las pruebas de OCP, los valores de E<sub>corr</sub> que se leen en las curvas de polarización son el reflejo de la modificación que se ha realizado por la polarización desde -100 mV, por lo que no es extraño que la superficie del acero inoxidable presente un potencial más noble que la película de TiO<sub>2</sub> como se observa en la figura 4.7, lo que es resaltarse es la coincidencia entre los valores de E<sub>corr</sub> en presencia de la película de TiO<sub>2</sub> (-136.90 mV) y el valor obtenido en de la

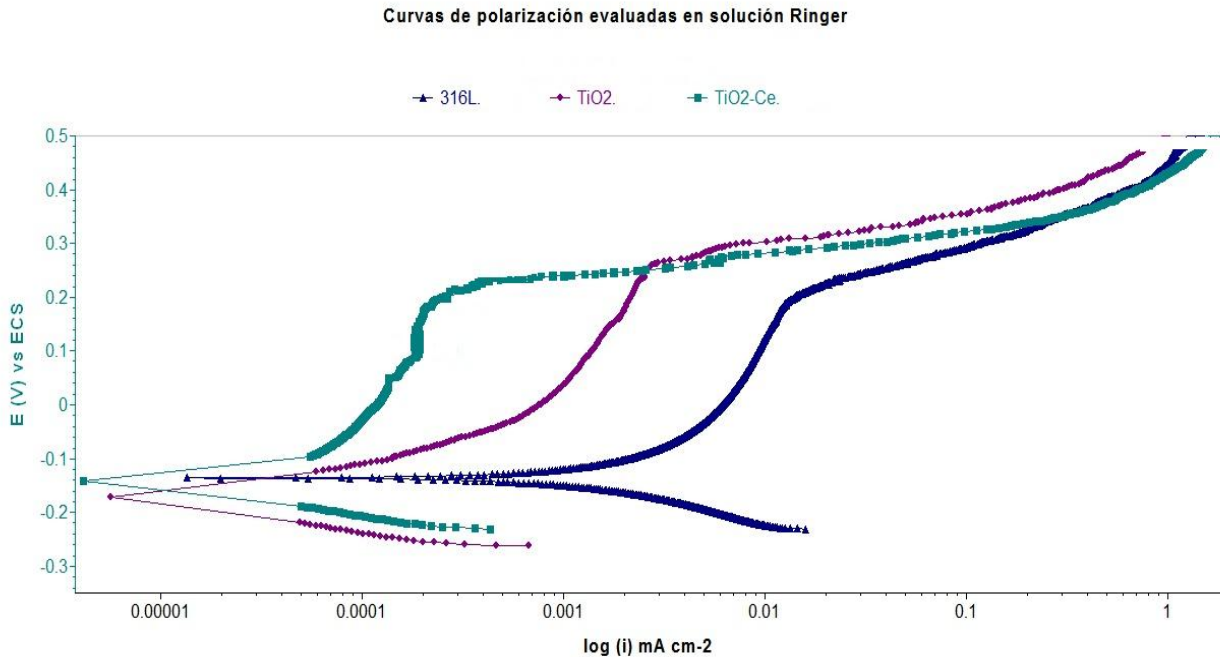
película en OCP (-173.330 mV), lo cual refleja una estabilidad por parte de la película, la cual muestra un comportamiento de material aislante o cerámico. Algunos autores establecen que este comportamiento puede ser causa del espesor de la película, por lo que si aumenta el espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato puede aumentar el número de aplicaciones del biomaterial, por lo tanto, la acción protectora del recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  se verá incrementada.

Mientras la película de  $\text{TiO}_2$ -Ce presentan una zona de pasivación de 300 mV que está en el intervalo de pasivación de la películas de óxido de titanio, esto como consecuencia de la formación de la capa de óxido y del efecto inhibidor del cerio, que también influye para que presente un potencial más noble (-60.385 mV) con respecto a las películas de  $\text{TiO}_2$  (-136.90 mV) y del acero inoxidable AISI 316L (-136.20 mV). También presenta una menor densidad de corriente de corrosión con respecto al acero inoxidable AISI 316L (dos órdenes de magnitud), pero muy similar a la mostrada por las películas de  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.3.2.2.- Curvas de Polarización solución Ringer

En la figura 4.12 se presentan las curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ -Ce, donde se observa que el acero inoxidable AISI 316L presenta una zona de pasivación de 150 mV, que se atribuye a la película de óxido de cromo y a sus elementos aleantes también se aprecia para el acero inoxidable AISI 316L presenta una densidad de corriente de corrosión de casi un orden de magnitud mayor con respecto a las películas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2$ -Ce.

La película de  $\text{TiO}_2$  presenta una zona de pasivación de 250 mV aproximadamente lo cual demuestra la estabilidad de la película obtenida. Lo que es de notarse es como el valor del  $E_{\text{corr}}$  de la película de  $\text{TiO}_2$  (-146.652 mV) es muy cercano al obtenido por OCP (-174.659 mV), esto se debe al efecto barrera que presenta la película frente al electrolito. Este comportamiento por parte de la película de  $\text{TiO}_2$  sobre el sustrato metálico puede ser comparado al de un material aislante, lo cual indica una  $V_{\text{corr}}$  más baja por parte de la película de  $\text{TiO}_2$  (0.0258 mpy) que el acero inoxidable AISI 316L (0.1420 mpy).



**Figura 4.12. Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  evaluadas en una solución Ringer.**

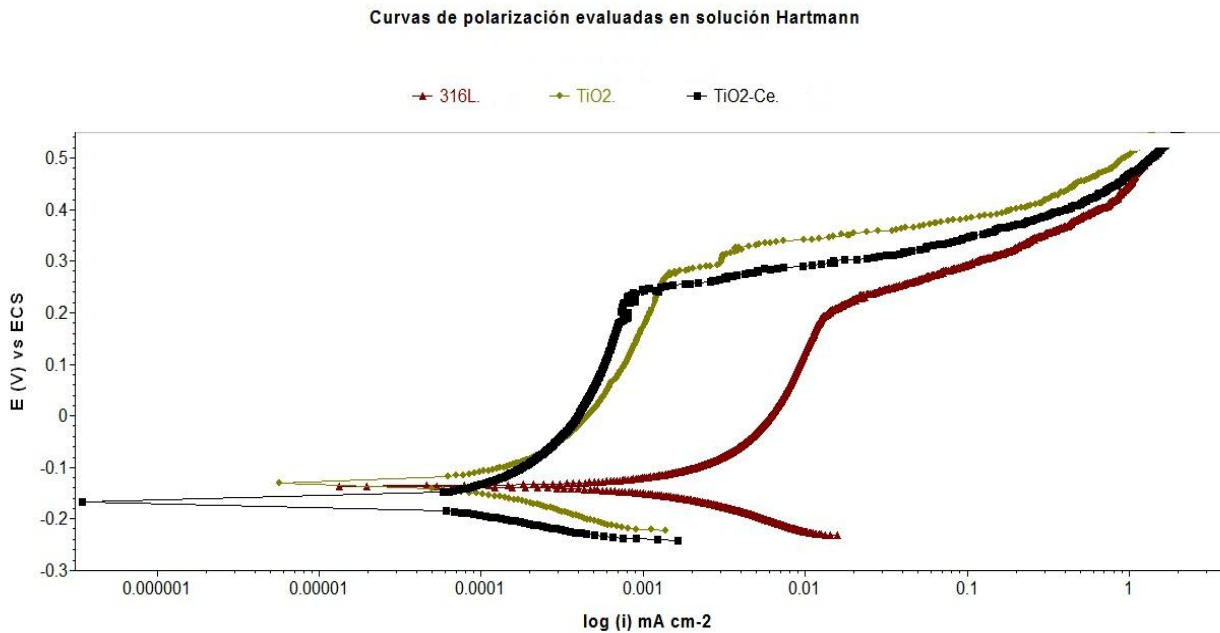
Las películas de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  presentan una zona de pasivación muy similar a la obtenida en la película de  $\text{TiO}_2$  de aproximadamente 250 mV que es un indicativo del intervalo de pasivación que pueden presentar las películas de dióxido de titanio, al igual que una menor densidad de corriente de corrosión con respecto al acero inoxidable AISI 316L (dos órdenes de magnitud), pero muy similar a la mostrada por las películas de  $\text{TiO}_2$ , al igual que el  $E_{\text{corr}}$ , este comportamiento puede ser debido a los poros que presenta la película y que el efecto inhibitor por parte del cerio no es tan visible.

#### 4.3.2.3.- Curvas de Polarización solución Hartmann

La figura 4.13 presenta las curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ; se aprecia que el acero inoxidable AISI 316L muestra una zona de pasivación de 150 mV, la cual se atribuye a la formación de óxido de cromo sobre la superficie del metal y a la presencia de elementos como el níquel, y molibdeno, los cuales acentúan el proceso de pasivación. Pero presenta una densidad de corriente de corrosión menor a la esperada, y esto puede atribuirse a que este medio fisiológico contiene menor cantidad de iones  $\text{Cl}^-$  (0.11 g/L) con

respecto a la solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl (0.34 g/L) y Hartmann (0.15 g/L), por lo que la interacción entre el sustrato y el electrolito es menor.

La película de  $\text{TiO}_2$  presenta una zona de pasivación de 200 mV. En el caso particular del  $E_{\text{corr}}$  la película de  $\text{TiO}_2$  (-131.261 mV) presentan valores muy cercanos a los obtenidos en la prueba de OCP (-122.470 mV), por lo que no es extraño que la superficie del acero inoxidable presente un potencial más noble que la película de  $\text{TiO}_2$  como se observa en la gráfica 4.9, sin embargo presenta una densidad de corriente menor a la del acero inoxidable AISI 316L desnudo, este comportamiento pudiese deberse a la presencia de poros como defectos en la obtención de la película protectora, y estos al entrar en contacto con el electrolito modifican el potencial volviéndolo más activo que el mismo acero inoxidable AISI 316L, pero aun así, la película cumple con su función de proteger al acero, lo cual se ve en el valor de densidad de corriente de corrosión que es de dos órdenes de magnitud menor que el acero inoxidable AISI 316L y por ende una  $V_{\text{corr}}$  más baja.



**Figura 4.13. Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  evaluadas en una solución Hartmann.**

Las películas de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  presenta una zona de pasivación de 300 mV que es un indicativo del intervalo de pasivación que pueden presentar las películas de dióxido de titanio, así como una menor densidad de corriente de corrosión (dos órdenes de magnitud) con respecto al acero inoxidable AISI 316L y con respecto a las películas de  $\text{TiO}_2$ , esto puede atribuirse al efecto del cerio que actúa como inhibidor de la corrosión. En el caso particular del  $E_{\text{corr}}$  (-166.38 mV) presenta valores muy cercanos a los obtenidos en las pruebas de OCP (-159 mV), los valores de  $E_{\text{corr}}$  son el reflejo del barrido realizado desde -100 mV con respecto al potencial de reposo, así como de la homogeneidad de la película y de los poros presentes en la película, lo cual modifico la superficie y por tanto hace que la superficie del acero inoxidable presente un potencial más noble que las películas de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ .

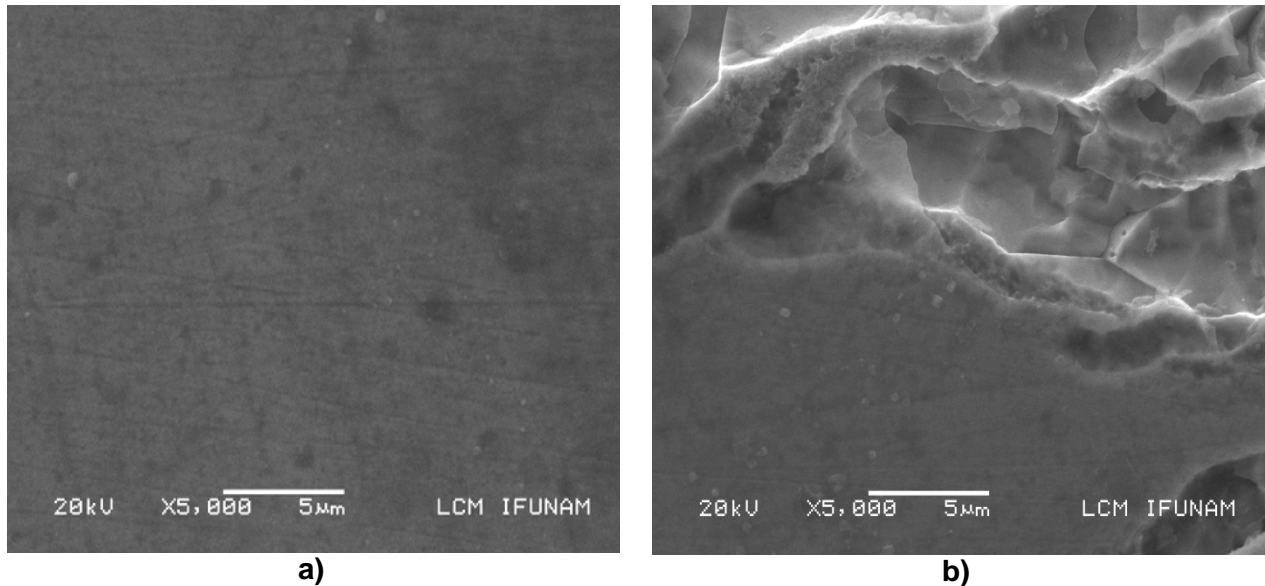
Algunos autores como E. Marin, J. Haitao [98,99] presentan resultados de películas de dióxido de titanio evaluadas mediante curvas de polarización en soluciones que simulan fluidos corporales, y presentan potenciales negativos que abarcan el rango de predominio del dióxido de titanio (300 a 500 mV). Las curvas de polarización presentadas por J. Haitao, presentan el mismo comportamiento, pero no presentan una zona de pasivación bien definida, en cambio E. Marin, exhiben un comportamiento de pasivación bien definido en un rango aproximado de 300mV, para el sistema  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Como se pudo observar en las figuras de CP 4.11-4.13 se observa como existe un cierto desplazamiento en la rama catódica en las películas dopadas con cerio hacia valores de densidad de corriente más bajos (dos órdenes de magnitud) con respecto al acero inoxidable AISI 316L, este desplazamiento puede indicar que el cerio actúa con cierto carácter inhibidor de la reacción catódica. Por otra parte la rama anódica sufre un desplazamiento hacia valores de densidad de corriente superiores, lo que implica que el nitrato podría estar acelerando la reacción de oxidación.

Comparando ambos casos (rama anódica y catódica), se puede concluir que el nitrato de cerio puede actuar como inhibidor mixto ya que de manera simultánea inhibe la reacción catódica y acelera la reacción de oxidación. El mecanismo que se atribuye al cerio para explicar este comportamiento es su adsorción sobre la superficie del acero inoxidable debido a la afinidad que presenta por el cromo. Por otra parte, el cerio adsorbido sobre la superficie del material impide el acceso del oxígeno a la superficie del sustrato retardando la reacción de reducción (efecto inhibidor catódico) de aquí la importancia de estudio de estas películas así como de sus propiedades protectoras del dióxido de titanio.

De acuerdo a los valores de densidad de corriente de corrosión obtenidos y a la cantidad de cloruros presentes en cada una de la solución se puede concluir que el medio más agresivo para estas muestras (acero inoxidable AISI 316L, película de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) es en el siguiente orden, solución Hartmann, Ringer e isotónica del 0.9% w de NaCl.

En la figura 4.14.a. Se muestra la película obtenida por la técnica de *rocío pirolítico*, se observa una superficie homogénea que es parte de las características visuales de las películas obtenidas por *rocío pirolítico*, en la figura 4.14.b. se muestra la fractura de la película después de que el material es polarizado 1500 mV en sentido anódico, con lo que corrobora los resultados obtenidos y presentados en las curvas de polarización donde se observa claramente una zona de pasivación y su posterior al ataque por parte de electrolito.



**Figura 4.14. Imagen de MEB antes y después de las pruebas electroquímicas.**

#### **4.3.2.4.- Influencia de la concentración de oxígeno y de la salinidad de las soluciones**

Para establecer este parámetro con la respuesta electroquímica de las curvas de polarización experimentales en estos medios, hay que tener en cuenta que son soluciones moderadamente neutras,  $\text{pH}_{0.9\% \text{ w de NaCl.}} = 7.78$ ,  $\text{pH}_{\text{Ringer.}} = 6.65$ ,  $\text{pH}_{\text{Hartmann.}} = 6.85$ .



Las reacciones de reducción de oxígeno que se llevan a cabo en la zona catódica corresponden al fenómeno de polarización de activación que se muestran en las figuras 4.10-4.12, conforme cambia la concentración de oxígeno aumenta el OCP para que se lleve a cabo la reacción de reducción, de tal forma que la curva de polarización catódica resultante sería paralela, teniendo en cuenta que la pendiente de Tafel se mantiene constante a 120 mV a estas condiciones de trabajo, lo cual influiría en un aumento en la salida de corriente al disminuir el pH del electrolito en contacto con el metal. Por otra parte la solubilidad del oxígeno en agua depende del tipo de sales presentes en la solución, por lo que se sabe que la solubilidad del O<sub>2</sub> alcanza un máximo para una concentración de 0.9% wt.de NaCl, cuando este electrolito alcanza este valor, las curvas de polarización presentarán una región de activación más larga en la curva de polarización catódica, y por lo tanto, los valores de  $i_{corr}$  se incrementaran considerando solamente esta variable (ver Anexo B para las posibles reacciones propuestas para los tres medios empleados).

Por lo que cabría pensar que el contenido de oxígeno será determinante en el mecanismo de corrosión. Sin embargo la salinidad de cada medio varía de acuerdo al contenido de sales (no solo pensando en cloruros, donde la mayor concentración se encuentra en la solución isotónica, sino salinidad total), por lo que cuando existe una mayor salinidad, la solubilidad del oxígeno disminuye si se mide a temperatura constante, de donde cabe esperar que dado que se trata de sistemas controlados catódicamente, la velocidad de corrosión de piezas evaluadas en solución de Ringer y Hartmann será comparable, mientras que para la solución isotónica la velocidad de corrosión debería ser menor que las de las otras dos.

#### **4.3.2.5.- Cálculo de la velocidad de corrosión en los medios empleados**

Para determinar la velocidad de corrosión de los diferentes materiales inmersos en cada uno de los medios electrolíticos empleados (Isotónica de 0.9% wt.de NaCl, Ringer y Hartmann) se trazaron las pendientes de Tafel y su extrapolación de cada una de las curvas de polarización realizadas para encontrar la intersección y determinar la  $i_{corr}$  y el  $E_{corr}$ .

Una vez determinado el valor de la densidad de corriente de corrosión de las curvas de polarización experimentales, se aplicaron las leyes de Faraday para obtener la conversión y así obtener la velocidad de corrosión. Para fines prácticos se obtuvo un factor equivalente, mediante el uso de las siguientes conversiones, evaluando el acero inoxidable que es el material que se corroe

en cualquiera de las tres situaciones (acero inoxidable AISI 316L desnudo, acero inoxidable AISI 316L con películas de  $TiO_2$  y  $TiO_2-Ce$ .)

### Calculó del peso ponderado del acero inoxidable AISI 316L

$$\% Cr = ((0.17) \times (51.99)) = 8.84$$

$$\% Ni = ((0.13) \times (58.69)) = 7.62$$

$$\% Fe = ((0.70) \times (55.85)) = 39.15$$

**Peso ponderado del Acero inoxidable AISI 316L = 55.61g/mol**

**Densidad del Acero inoxidable AISI 316L = 7.96 g/cm<sup>3</sup>**

### Leyes de Faraday

#### Velocidad de corrosión expresada en mpy

$$V_{corr} = \frac{(icorr)mA}{cm^2} \times \frac{1 A}{1000 mA} \times \frac{1 C}{A s} \times \frac{1 eq}{96500 C} \times \frac{1 mol}{2 eq} \times \frac{55.61 g}{1 mol} \times \frac{1 cm^3}{7.96 g} \times \frac{3600 s}{1 hr} \times \frac{24 hr}{1 dia} \times \frac{365 dias}{1 año} \times \frac{1 in}{2.54 cm} \times \frac{1000 miles}{in} = 449.42 mpy$$

$$V_{corr} = \left( \frac{(icorr)mA}{cm^2} \right) (449.42) mpy$$

#### Velocidad de corrosión expresada en mm/año

$$V_{corr} = \frac{(icorr)mA}{cm^2} \times \frac{1 A}{1000 mA} \times \frac{1 C}{A s} \times \frac{1 eq}{96500 C} \times \frac{1 mol}{2 eq} \times \frac{55.61 g}{1 mol} \times \frac{1 cm^3}{7.96 g} \times \frac{3600 s}{1 hr} \times \frac{24 hr}{1 dia} \times \frac{365 dias}{1 año} \times \frac{10 mm}{1 cm} = 11.415 \frac{cm}{año}$$

$$V_{corr} = \left( \frac{(icorr)mA}{cm^2} \right) (11.415) \frac{mm}{año}$$

Tabla 10. Valores de  $V_{corr}$  obtenidos de las curvas de polarización experimentales.

Muestra	$E_{corr}$ (mV) vs ECS	$I_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{corr}$ (mm/año)	$V_{corr}$ (mpy)
<b>Solución de 0.9% wt.NaCl.</b>				
Acero inoxidable 316 L	-136.206	4.62E-4	5.271E-3	0.2076
Película de TiO <sub>2</sub>	-136.905	6.31E-5	7.203E-4	0.0283
Película de TiO <sub>2</sub> -Ce	-60.385	3.98E-5	4.543E-4	0.0178
<b>Solución Ringer</b>				
Acero inoxidable 316 L	-138.606	3.16E-4	3.607E-3	0.1420
Película de TiO <sub>2</sub>	-146.652	5.75E-5	6.656E-4	0.0258
Película de TiO <sub>2</sub> -Ce	-176.263	4.89E-5	5.587E-4	0.0219
<b>Solución Hartmann</b>				
Acero inoxidable 316 L	-136.261	1.42E-3	0.01621	0.6381
Película de TiO <sub>2</sub>	-131.511	2.51E-4	2.865E-3	0.1128
Película de TiO <sub>2</sub> -Ce	-166.389	1.30E-4	1.483E-3	0.0584

En la tabla 10 se muestran los valores obtenidos de velocidad de corrosión para las distintas superficies evaluadas en las tres soluciones empleadas expresadas en (mm/año) y en (mpy).

De acuerdo a los resultados obtenidos se determina que las superficies que presentan una mayor velocidad de corrosión son las placas de acero inoxidable AISI 316L en las tres soluciones. Los que presentan valores intermedios son los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> en las diferentes soluciones, mientras que las películas de TiO<sub>2</sub>-Ce presentan velocidades de corrosión menores en los tres medio empleados. De acuerdo a los valores obtenidos para las películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>-Ce se puede asegurar que este material es apto para ser considerado como implante en el organismo humano, también se podría trabajar con concentraciones mayores de cerio para ver un mayor efecto inhibitor.

#### 4.3.3.- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica utilizada para evaluar la conducta electroquímica de recubrimientos sobre sustratos metálicos ya que puede medir simultáneamente dos fenómenos: el deterioro de los recubrimientos por acción del medio electrolítico y el incremento de la velocidad de corrosión del sustrato, esto de manera implícita debido al deterioro del recubrimiento y al ataque producido por el electrolito. Esta fue una de las

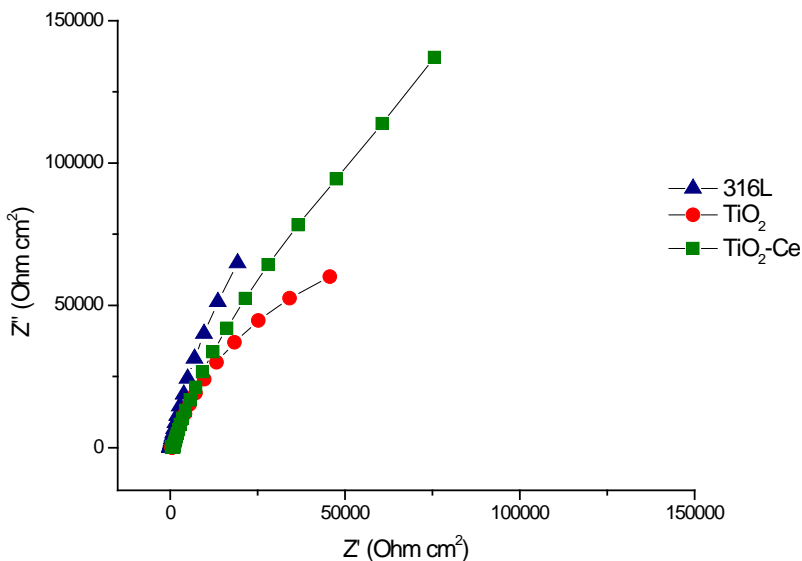
razones por las cuales se empleó esta técnica de CA para la evaluación de los diferentes sustratos empleados (acero inoxidable AISI 316L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) en tres soluciones electrolíticas diferentes (Isotónica de 0.9% wt.de NaCl, Ringer y Hartmann).

#### 4.3.3.1.- Superficies evaluadas en solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl

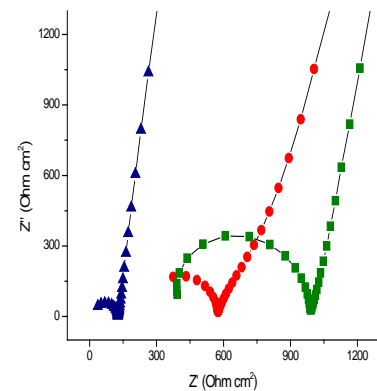
La figura 4.15.a) corresponde al diagrama de Nyquist completo para los tres materiales en el cual se observa una tendencia a formar semicírculos a baja frecuencia con altos ángulos de fase, este comportamiento lo presentan sistemas capacitivos, lo cual indica una diferencia en el efecto barrera por parte de las películas o de la influencia por parte del electrolito con el acero inoxidable AISI 316L y en las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , se muestran valores de impedancia del orden de  $1 \times 10^5$  para las películas mientras que el acero presenta valores de  $6 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  es decir un orden de magnitud menos que las películas protectoras, lo que indica un buen efecto protector por parte de las películas.

**a**

Diagrama de Nyquist de superficies evaluadas en solución isotónica de NaCl



**b**

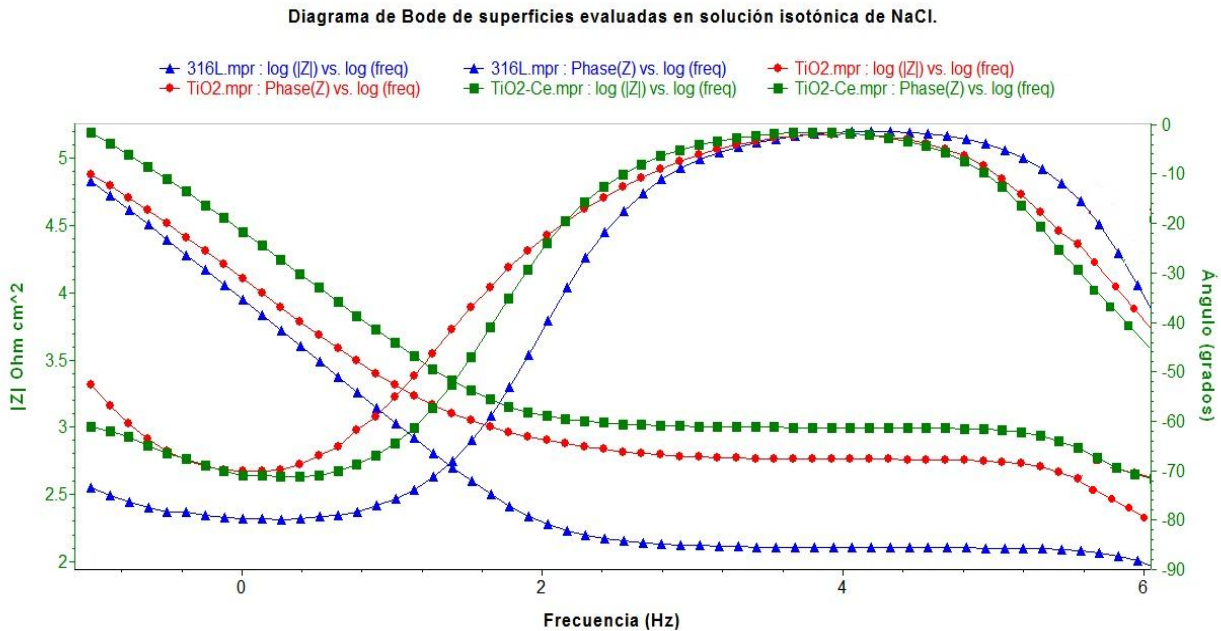


**Figura 4.15. a) Diagrama de Nyquist para los tres materiales evaluados en una solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl b) acercamiento en altas frecuencias de los diagrama de Nyquist**

En la figura 4.15.b se muestra un acercamiento a altas frecuencias donde se observa la formación de semicírculos parciales en los sistemas estudiados, lo cual indica que existe una barrera entre el electrolito y el sustrato, este comportamiento lo presentan los tres materiales con la diferencia que las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  presentan una mayor resistencia al electrolito, que en un recubrimiento se atribuye a la relación RC (resistencia-capacitancia) grande, lo cual indicaría una mayor protección por parte de las películas o una menor agresividad por parte del electrolito.

En la figura 4.16 se presenta el diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia del comportamiento del acero inoxidable AISI 316L, y las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  muestran el mismo comportamiento, una sola constante de tiempo en altas frecuencias que está asociada a la capa pasiva y una segunda en bajas frecuencias donde se aprecia un comportamiento capacitivo con valores de modulo de impedancias del orden de  $4.8 \times 10^4$ ,  $4.9 \times 10^4$  y  $5.2 \times 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente, lo que indica un efecto protector por parte de las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ .

Así mismo se observa a altas frecuencias una constante de tiempo que está asociada a las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , y una disminución en el ángulo de fase, lo cual puede ser relacionado con la penetración del electrolito a través de la película debido a una capa porosa o a los defectos que presentan las películas, mientras que la segunda constante de tiempo está relacionada con la doble capa electroquímica.

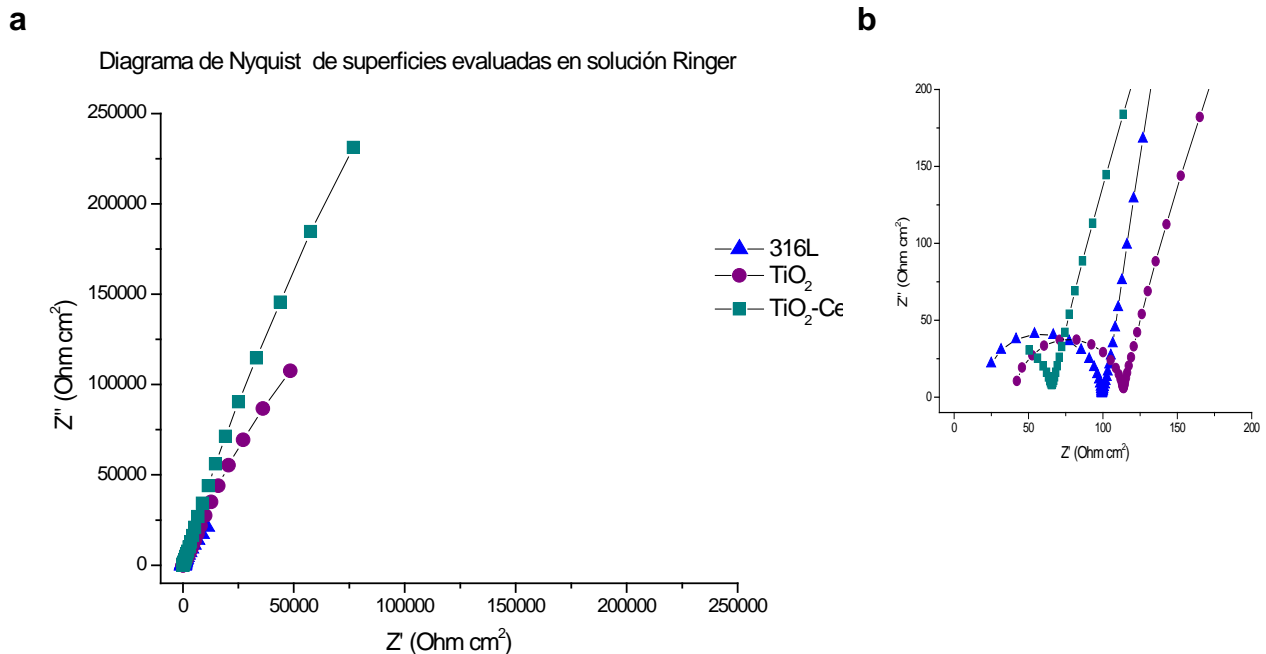


**Figura 4.16. Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para los tres materiales en solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl.**

#### 4.3.3.2.- Superficies evaluadas en solución Ringer

La figura 4.17.a corresponde al diagrama de Nyquist completo para los tres materiales en el cual se observa una tendencia a formar semicírculos a baja frecuencia con altos ángulos de fase característico de un sistema meramente capacitivo, lo que indica una diferencia en el efecto protector por parte de las películas o del efecto por parte del electrolito en contacto con el acero inoxidable AISI 316L, las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , se muestran valores de impedancia del orden de  $2 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  para el acero inoxidable AISI 316L hasta  $2 \times 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$  para las películas protectoras, lo que indica un buen efecto barrera por parte de las películas.

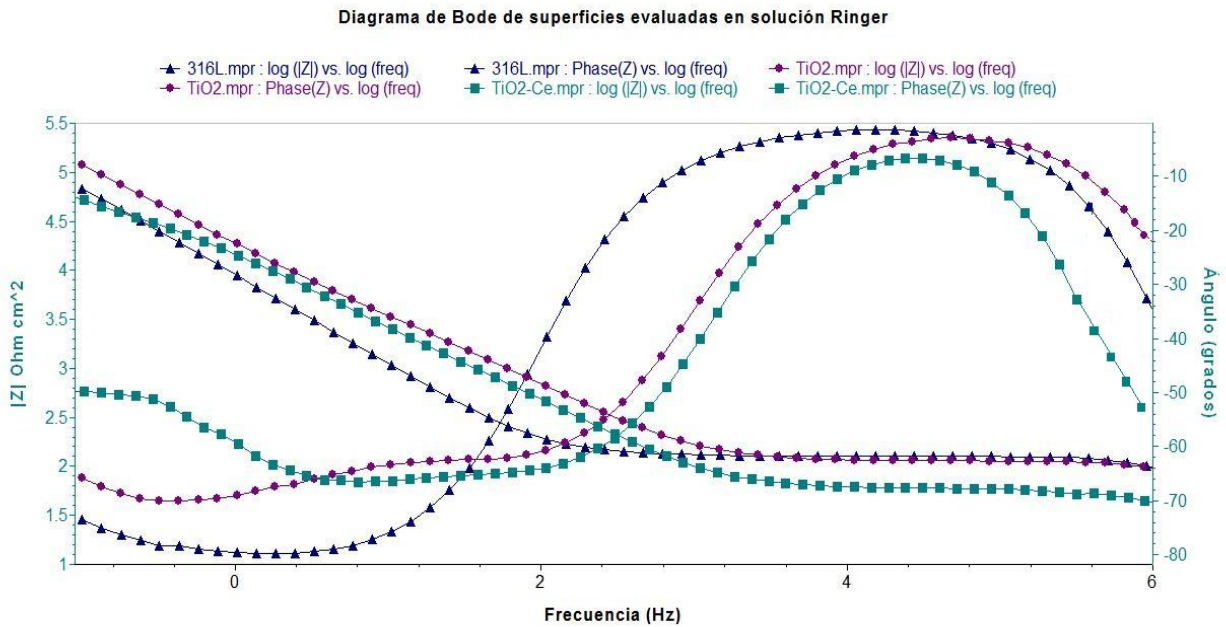
En la figura 4.17.b se muestra un acercamiento a altas frecuencias donde se observa la formación de semicírculos parciales en cada uno de los sistemas, que es indicativo del efecto protector de las películas frente al electrolito este comportamiento lo presentan los tres sistemas con la diferencia que las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  presentan una mayor resistencia al electrolito por lo que el sustrato tendrá una mayor protección.



**Figura 4.17. a) Diagrama de Nyquist para los tres materiales evaluados en una solución Ringer, b) acercamiento en altas frecuencias de los diagramas de Nyquist.**

En la figura 4.18 se presenta el diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia del comportamiento del acero inoxidable AISI 316L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  en las que se observa un mismo comportamiento, una constante de tiempo que puede estar relacionada con la capa pasiva y una segunda constante de tiempo a bajas frecuencias con valores de modulo de impedancia que van desde  $4.5 \times 10^4$ ,  $4.8 \times 10^5$  y  $5.2 \times 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ , lo cual demuestra el efecto barrera por parte de las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  al electrolito.

Así mismo se observa a altas frecuencias una constante de tiempo, y una disminución en el ángulo de fase, lo cual indica que el electrolito pudiese estar entrando a través de los poros que presenta la película y por tanto la resistencia total del sistema cae, mientras que la segunda constante de tiempo a bajas frecuencias esta relacionada con la doble capa electroquímica.



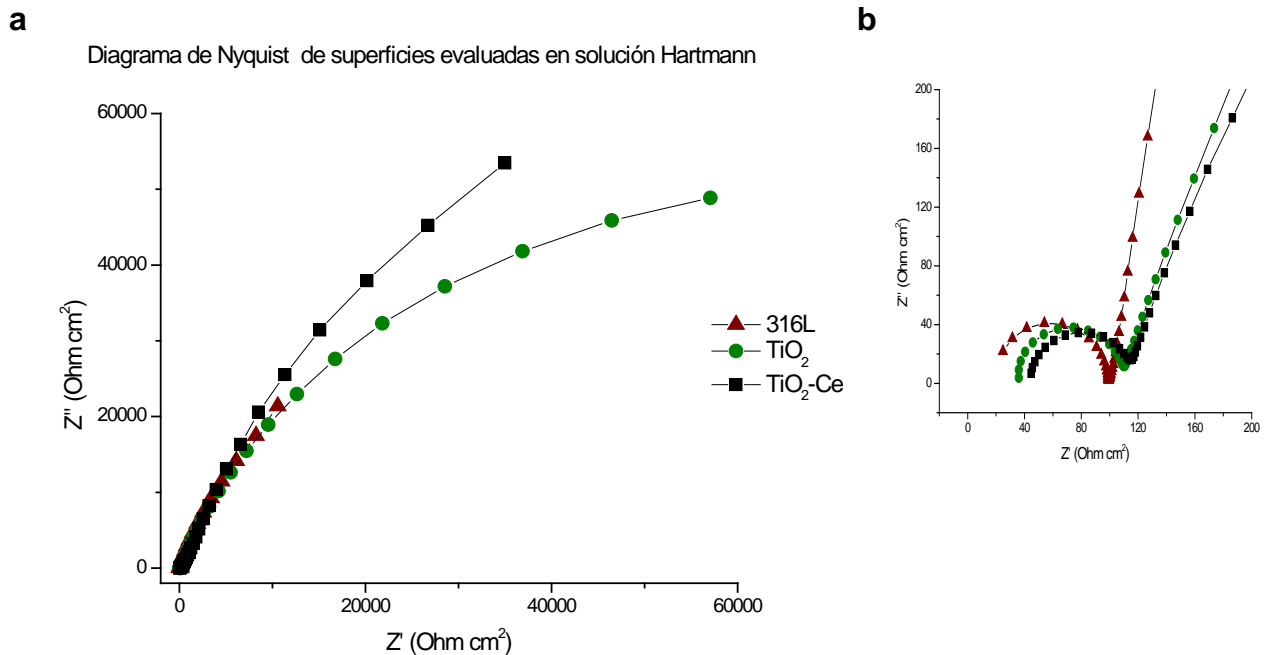
**Figura 4.18. Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para los tres materiales en solución Ringer.**

#### 4.3.3.3.- Superficies evaluadas en solución Hartmann

La figura 4.19.a corresponde al diagrama de Nyquist completo para los tres sistemas estudiados en el cual se observa una tendencia a formar semicírculos a baja frecuencia con altos ángulos de fase, lo cual indica una diferencia en el efecto protector por parte de las películas o de la influencia que tiene el electrolito con el acero inoxidable AISI 316L y en las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , se

muestran valores de impedancia del orden de 2 hasta  $6 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ , siendo el acero inoxidable AISI 316L quien brinda una menor efecto protector comparado con las películas.

En la figura 4.19.b se muestra un acercamiento a altas frecuencias donde se observa la formación de semicírculos parciales en los sistemas, como se mencionó anteriormente este comportamiento puede presentarse en metales pasivos y está relacionado con la capa de oxido que se forma en su superficie, pero con la diferencia que las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  presentan una resistencia mayor al electrolítico y este comportamiento se atribuye a la relación RC (resistencia-capacitancia) grande y por ende el sustrato tendrá una mayor protección frente al electrolito.



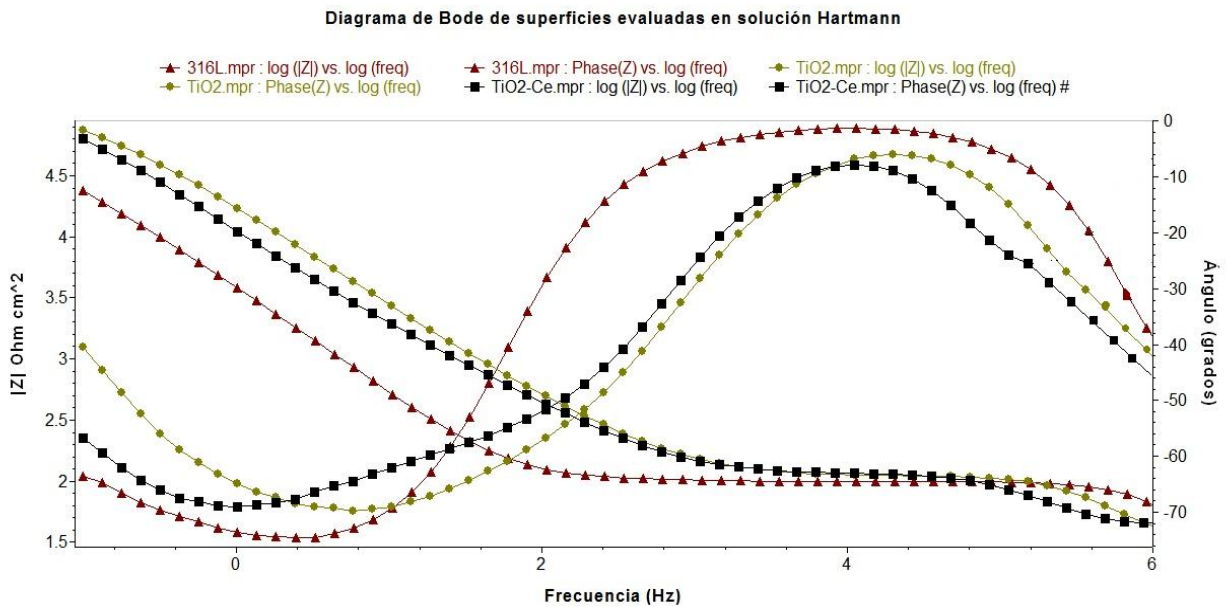
**Figura 4.19. a) Diagrama de Nyquist para los tres materiales evaluados en una solución Hartmann, b) acercamiento en altas frecuencias de los diagramas de Nyquist.**

En la figura 4.20 se presenta el diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia del comportamiento del acero inoxidable AISI 316L, y de las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  en las que se observa una constante de tiempo a altas frecuencias que se debe a la capa pasiva por parte de las películas y una segunda constante de tiempo a bajas frecuencias propia de un comportamiento



capacitivo con valores de modulo de impedancias del orden de  $4.4$ ,  $4.9$  y  $5.0 \times 10^4 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ , respectivamente, siendo el acero inoxidable AISI 316L el que ofrece menor protección que las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  frente al medio corrosivo.

Así mismo se observa a altas frecuencias una disminución en el ángulo de fase, lo cual indica que el electrolito pudiese estar entrando a través de los poros que presenta la película y su efecto capacitivo se ve disminuido, mientras que la segunda constante de tiempo está relacionada con la doble capa electroquímica.

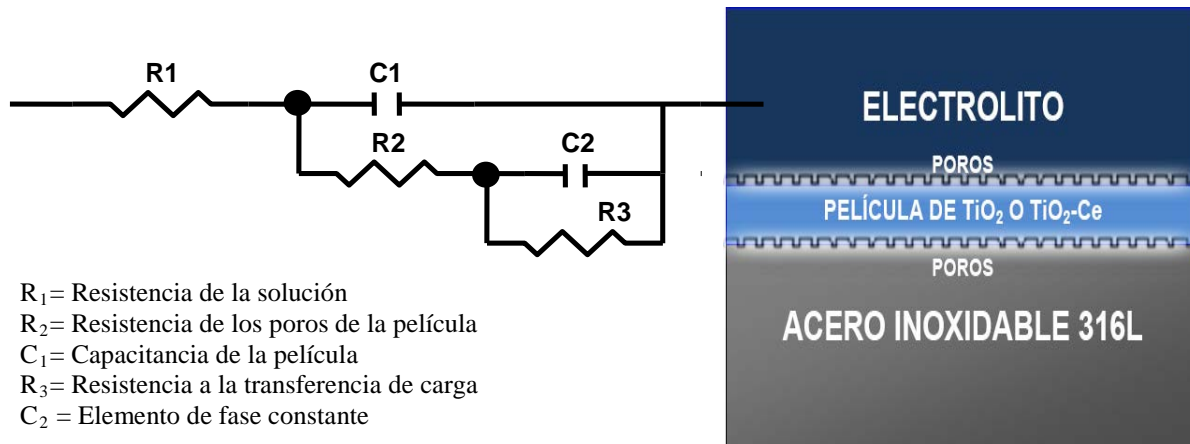


**Figura 4.20. Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para los tres materiales en solución Hartmann.**

De acuerdo a los resultados obtenidos el acero inoxidable muestra valores muy similares a los de un recubrimiento cerámico en los diagramas de impedancia, esto se debe a la capa de óxido de cromo que se forma en la superficie, sin embargo ésta deja de proteger al acero cuando se rompe o presenta picaduras. El efecto protector que presentan las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  limita el contacto entre el sustrato y el electrolito manteniendo la integridad del sustrato y por lo tanto presenta valores de impedancia altos.

#### 4.3.4.- Simulación de circuitos equivalentes para los tres sistemas (Acero inoxidable AISI 316L, películas de $\text{TiO}_2$ o de $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ .)

En general los resultados obtenidos por impedancia muestran en el diagrama de Nyquist un solo semicírculo, el cual puede asociarse con la película de  $\text{TiO}_2$  o de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , que se formó sobre el sustrato y que podría ser representado con un circuito equivalente.



**Figura 4.21. Circuito equivalente utilizado para la simulación del sistema electroquímico.**

La figura 4.21 se presenta el circuito equivalente de estado pasivo y de carácter capacitivo, además de que a bajas frecuencias se le atribuye el proceso de adsorción, esto de acuerdo a De Assis [100], por lo que las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  presentan un comportamiento capacitivo muy similar, debido a que los valores de la doble capa son pequeños, lo cual indica el efecto aislante por parte de las películas.

Como se sabe todo recubrimiento presenta defectos o poros en su superficie en mayor o menor cantidad, por lo que es importante estudiar estos defectos que pueda presentar el material en estudio, existen varias formas de caracterizar los defectos de la superficie de los recubrimientos a partir de los parámetros del circuito eléctrico propuesto.

Este comportamiento se podría explicar si se considera que la película de  $\text{TiO}_2$  o  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  formada es porosa y que cuenta con una red de poros uniforme a lo largo de la superficie de la película, los cuales se interconectan y que dependiendo del tamaño de los poros, será más fácil o no que los

iones presentes en el electrolito penetren a través de esta red y lleguen al sustrato para iniciar las reacciones óxido-reducción o el proceso de corrosión del sustrato, sin embargo Gallardo [97] establece que la resistencia  $R_2$  del circuito equivalente considerado es inversamente proporcional al área de poros  $A_{\text{poros}}$ , por lo que a partir de  $R_2$  de acuerdo a la siguiente expresión:

$$R_2 = \frac{\rho * d}{A_{\text{poros}}} \quad (23)$$

Donde  $\rho$  es la resistividad del electrolito y  $d$  es el espesor del recubrimiento, aplicando esto se tiene:

**Tabla 11. Valores del Área de poros**

Electrolito	$d$ (nm)	$\rho$ del electrolito ( $\mu\text{S}$ )	$A_{\text{poros}}$ ( $\text{cm}^2$ )
0.9% NaCl	120	6.78	2.753E-7
Ringer	120	109.6	8.844E-7
Hartmann	120	92.7	7.736E-7

En la tabla 11 se presentan los resultados obtenidos del área de poros para las películas de  $\text{TiO}_2$  evaluadas en tres medios fisiológicos, los valores obtenidos son muy pequeños lo cual indica la alta resistencia por parte de las películas, lo cual coincide con el circuito eléctrico propuesto, en el que la película de  $\text{TiO}_2$  presenta un comportamiento pasivo-capacitivo.

En la tabla 12 se muestran los valores obtenidos a partir de la simulación de circuitos eléctricos equivalentes de las películas de  $\text{TiO}_2$  evaluadas en solución isotónica de NaCl al 0.9% w/w, Ringer y Hartmann (ver ANEXO A). Los valores son presentados como un punto de referencia para posteriores estimaciones experimentales de circuitos eléctricos equivalentes, sin embargo hay que considerar que cada sistema tiene una respuesta diferente y no necesariamente estos valores corresponderían al circuito en estudio.

**Tabla 12. Valores de los componentes del circuito equivalente de películas de TiO<sub>2</sub>.**

Electrolito	R1( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	C1 ( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	R2 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	R3 ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	C2( $\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	EFC-a
<b>0.9%wt.NaCl</b>	19.47	1.55E-9	338.4	226.2	20.18E-6	0.7827
<b>Ringer</b>	39.14	1.79E-9	67.25	78.84	12.61E-6	0.7571
<b>Hartmann</b>	28.72	3.32E-9	69.55	11.88	10.24E-6	0.7576

Se observa que los valores de **EFC-a** (elemento de fase constante) se encuentran aproximados a 0.8 por lo que de acuerdo a la literatura [74] se confirma el comportamiento capacitivo de las superficies estudiadas. Con el uso de este tipo de circuitos se obtiene una ligera desviación del comportamiento real del sistema, sin embargo se obtienen valores con una buena aproximación del comportamiento del sistema y con la ventaja de que la mayoría los elementos del circuito tienen una interpretación física, también cabe señalar que conforme se agreguen elementos al circuito equivalente ésta tendrá una respuesta más cercana al comportamiento real.

De acuerdo a las simulaciones realizadas se observa que las películas de TiO<sub>2</sub> muestran valores de capacitancias pequeñas (**C<sub>2</sub>**) y que se atribuyen a la conducta de la doble capa, sin embargo debido a que la doble capa eléctrica es muy delgada, su capacitancia puede llegar a ser muy alta (de 10 a 100  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ) por lo que se podría pensar que las películas de TiO<sub>2</sub> no tiene una barrera tan protectora como pudiese tenerlo un recubrimiento orgánico.

Mansfeld [74] establece que en los casos en que se presenta corrosión localizada en este tipo de películas es debido a los cambios característicos que ocurren en la parte capacitiva y a bajas frecuencias, sin embargo también establece un incremento de la impedancia en la región capacitiva y con pendiente constante en los diagramas a bajas frecuencias. Pero como esto no se cumple no se puede referir a este comportamiento a la presencia de corrosión localizada, por lo que otra causa probable es a la formación de poros en la superficie de la película.

#### 4.3.5.- Ruido electroquímico

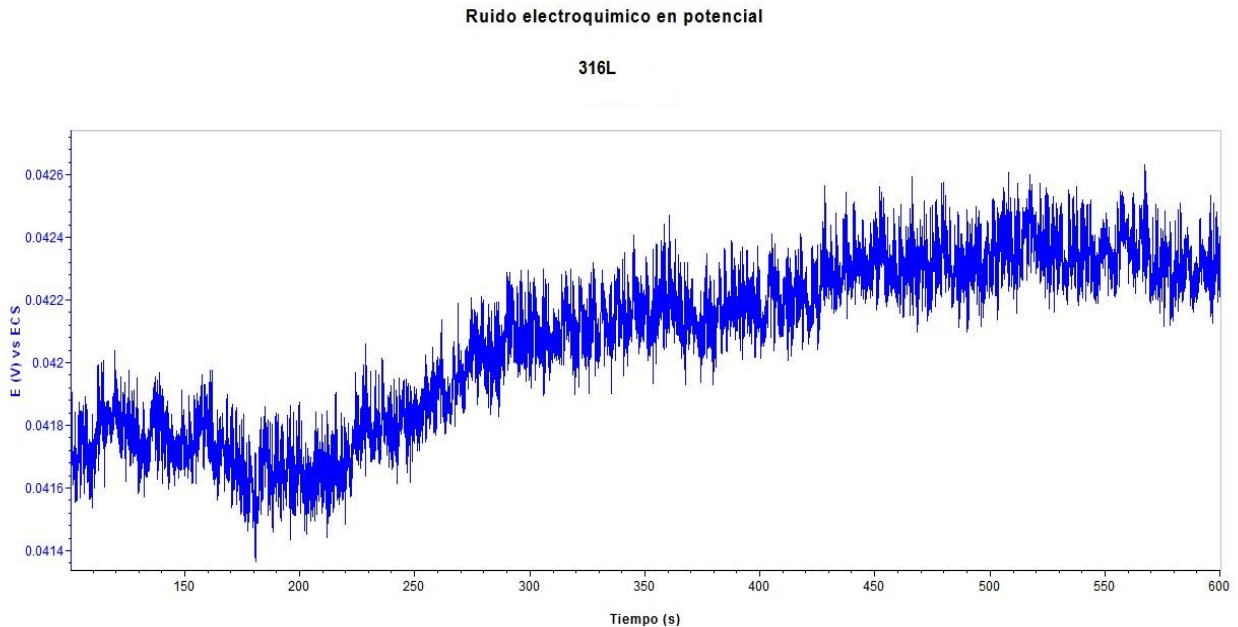
Existe evidencia en la literatura [81-82, 87] de que el valor de la resistencia de ruido es equivalente a la  $R_p$ , lo que permite obtener información acerca de la cinética de reacción, es decir la velocidad de corrosión; siendo posible la identificación del tipo de corrosión que se presente ya sea uniforme, mixta o localizada y ser comparado con el recíproco de  $R_p$ .

Para cada uno de los sistemas estudiados es posible ocupar esta igualdad debido a que el óxido formado por la corrosión es un óxido discontinuo y de poca protección y la corrosión sigue actuando sobre la superficie del metal como un proceso activacional, la resistencia del electrolito es muy baja y por lo tanto despreciable y se comporta de una manera estacionaria y lineal.

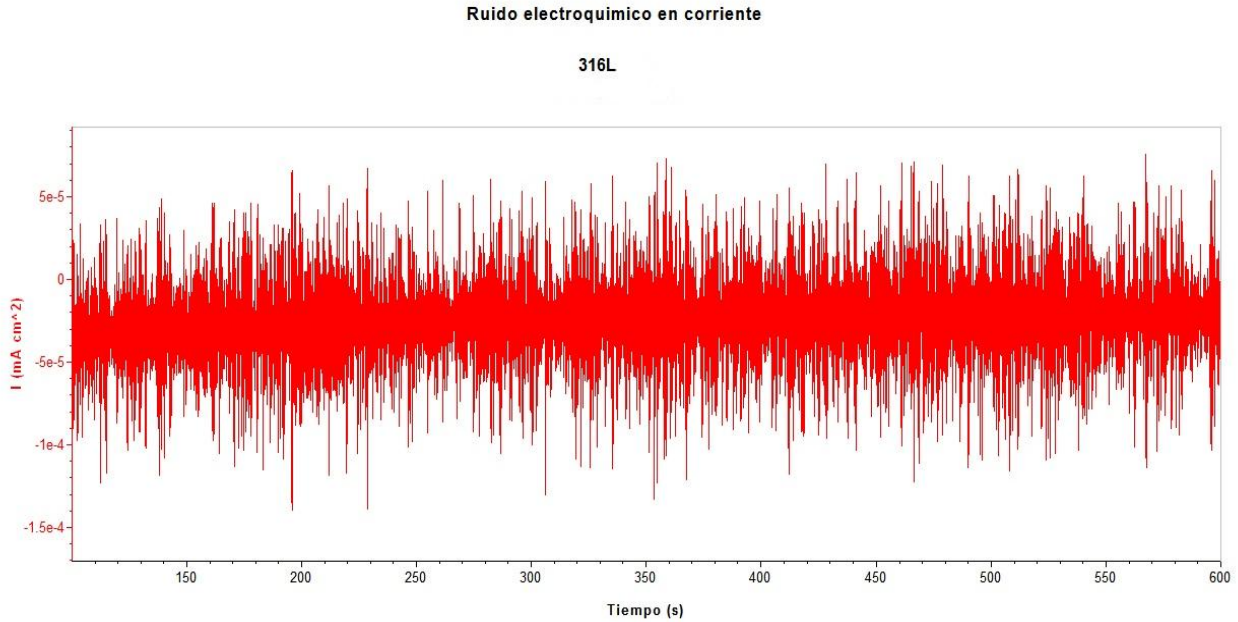
#### 4.3.5.1.- Series de tiempo

En la figura 4.22 se presentan los valores de la serie de tiempo en potencial para el acero inoxidable AISI 316L siendo únicamente de destacar las pequeñas variaciones en función del tiempo.

Estas variaciones en el potencial podrían atribuirse al proceso de formación y disolución local de los productos de corrosión formados sobre el acero inoxidable AISI 316L.



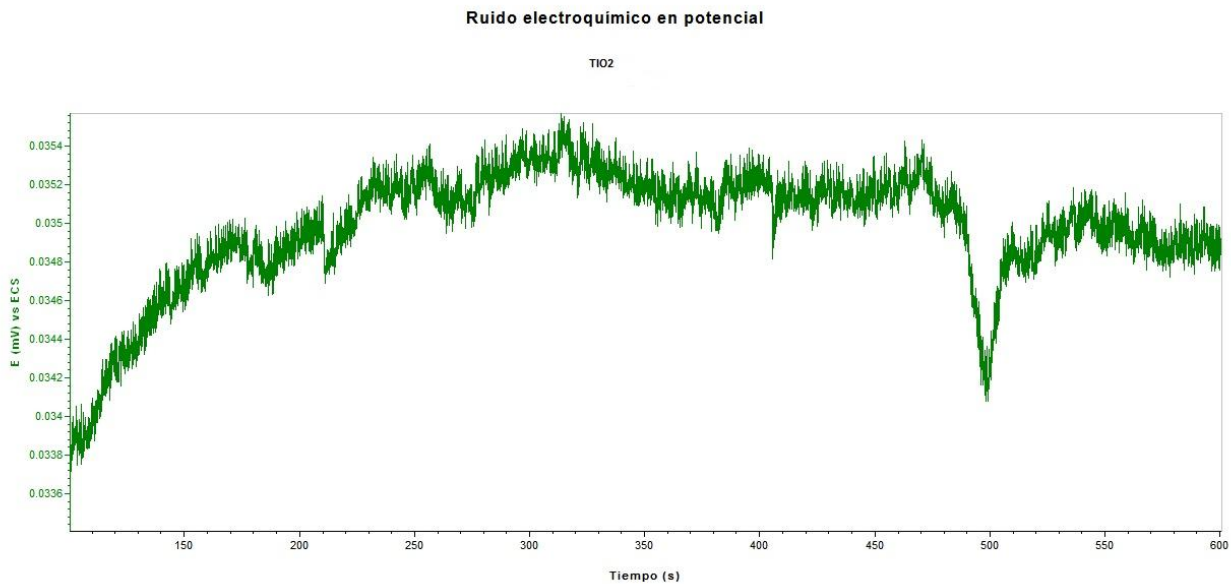
**Figura 4.22. Ruido electroquímico en potencial para un acero inoxidable AISI 316L evaluado en solución Hartmann.**



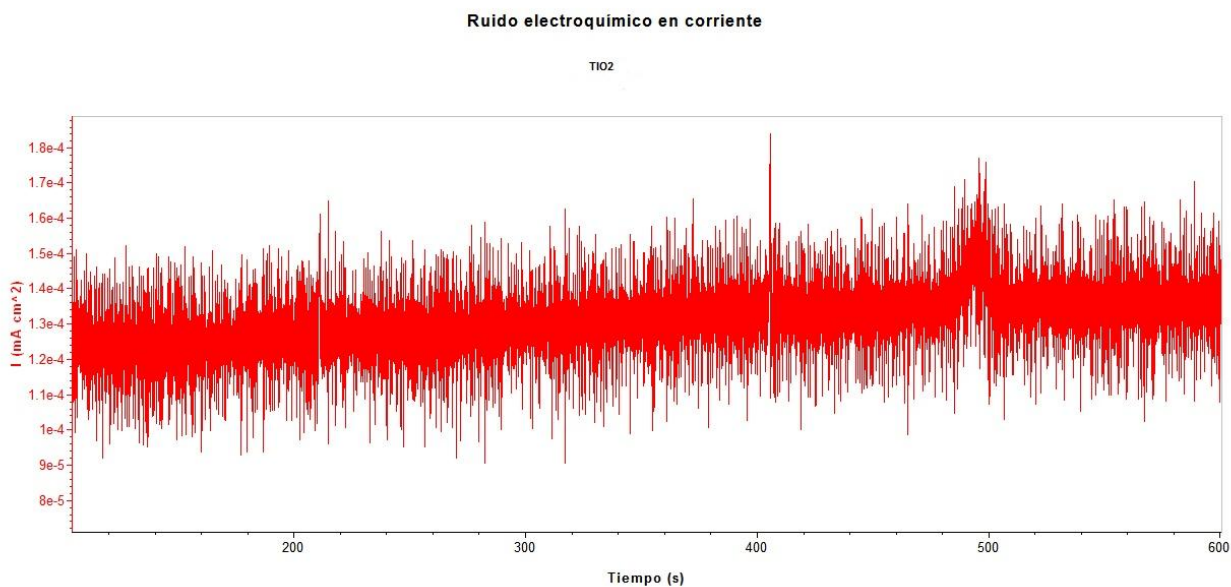
**Figura 4.23. Ruido electroquímico en corriente para un acero inoxidable AISI 316L evaluado en solución Hartmann.**

La figura 4.23 presenta la serie de tiempo para el mismo material, pudiéndose observar una variación en la corriente (0.1 mA) en función del tiempo, lo cual puede asociarse a la formación de picaduras.

En la figura 4.24 se presentan los valores de la serie de tiempo en potencial para la película de  $\text{TiO}_2$  donde se pueden observar variaciones del potencial en función del tiempo, las cuales se atribuyen a la formación y disolución de productos de corrosión formados sobre la película. Se observa claramente como a los 500 s hay una ruptura de la película muy pronunciada lo cual indica que el material sufrió una picadura, y después hay una formación de productos de corrosión de naturaleza protectora.



**Figura 4.24. Ruido electroquímico en potencial para una película de TiO<sub>2</sub> evaluada en solución Hartmann.**



**Figura 4.25. Ruido electroquímico en corriente para una película de TiO<sub>2</sub> evaluada en solución Hartmann.**

La figura 4.25 presenta la serie de tiempo para el mismo material, pudiéndose observar una variación en la corriente se pueden observar algunos picos más pronunciados los cuales pueden asociarse a la formación y disolución de productos de corrosión.

La tabla 13 presenta los valores del análisis estadístico de las pruebas de ruido electroquímico donde se presenta la  $V_{corr}$  de los tres sistemas en estudio, así como el tipo de corrosión que presentan, después de eliminar tendencias.

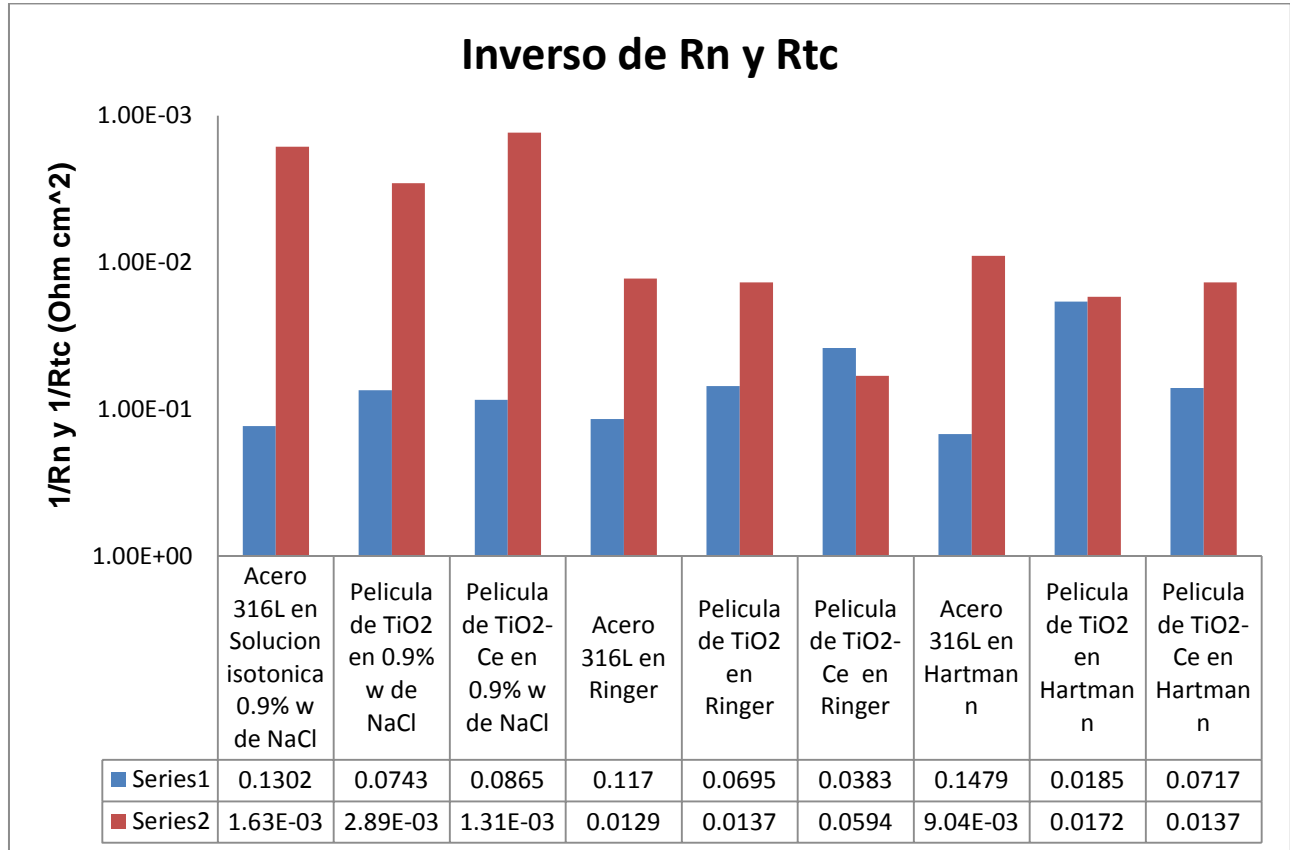
**Tabla 13. Valores de Ruido electroquímico para los tres sistemas.**

Muestra	$\sigma_{potencial}$	$\sigma_{corriente}$	$Rn (\Omega)$	$I_{rms}$	$1/Rn$	$IL$	Tipo de corrosión
<b>Solución de 0.9% wt.de NaCl.</b>							
Acero inoxidable 316 L	1.06E-3	1.39E-4	7.67	1.46E-4	0.1302	0.95	Localizada
Película de $TiO_2$	1.89E-3	1.40E-4	13.44	1.09E-3	0.0743	0.99	Localizada
Película de $TiO_2$ -Ce	3.78E-4	3.27E-5	11.55	4.16E-5	0.0865	0.78	Localizada
<b>Solución Ringer</b>							
Acero inoxidable 316 L	1.61E-4	1.89E-5	8.54	2.34E-5	0.1170	0.80	Localizada
Película de $TiO_2$	1.34E-3	9.38E-5	14.37	1.92E-4	0.0695	0.48	Localizada
Película de $TiO_2$ -Ce	1.66E-3	6.38E-5	26.08	6.96E-4	0.0383	0.1	Localizada
<b>Solución Hartmann</b>							
Acero inoxidable 316 L	1.55E-4	2.30E-5	6.75	3.20E-5	0.1479	0.71	Localizada
Película de $TiO_2$	4.43E-3	8.20E-5	54.05	5.32E-4	0.0185	0.15	Localizada
Película de $TiO_2$ -Ce	1.17E-3	8.41E-5	13.93	3.18E-4	0.0717	0.26	Localizada

En la tabla 13 se presentan los valores del índice de localización para cada uno de los sistemas obteniendo valores superiores a 0.1 lo cual indica que el material sufre corrosión localizada de acuerdo a lo reportado en la literatura [88-90] (ver tabla 3 capítulo II), y es normal en materiales que presentan una capa pasiva y que tienden a sufrir picaduras.



Con respecto a los valores obtenidos de la velocidad de corrosión que se presentan en la figura 4.26, se hace una comparación entre los tres sistemas en estudio (acero inoxidable AISI 316L, las películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  en los diferentes medios electrolíticos.



**Figura 4.26. Inverso de Rn y Rtc ( $1/\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ), para los tres medios fisiológicos sintéticos.**

La figura 4.26 muestra que existen diferencias en los valores obtenidos entre los tres sistemas, el material que se corroe más rápido es el acero inoxidable AISI 316L, seguido de los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ , siendo la de menor velocidad de corrosión las piezas evaluadas en solución Ringer y para las soluciones isotónica de 0.9% wt. NaCl y Hartmann hay una pequeña variación que puede ser despreciable.

Esta diferencia entre los valores de aproximación de corrosión se debe principalmente a que la técnica de ruido electroquímico mide eventos localizados, mientras que la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica mide eventos generales.

# **CAPÍTULO V**

# **CONCLUSIONES**

---

---

## 5.- CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo y con los resultados obtenidos a partir de la caracterización morfológica, estructural y electroquímica de las superficies estudiadas (acero inoxidable 316 L, películas delgadas de TiO<sub>2</sub> y películas delgadas de TiO<sub>2</sub>-Ce) se puede concluir lo siguiente:

1. A través del rocío pirolítico se pueden obtener películas delgadas de TiO<sub>2</sub> que incluyan cerio como inhibidor de la corrosión, mejorando de manera significativa la protección anticorrosiva. Se obtuvo una mejora de por lo menos un orden de magnitud en la velocidad de corrosión entre el acero inoxidable desnudo y las películas dopadas con cerio.
2. Se desarrolló una metodología óptima de aplicación de películas de TiO<sub>2</sub> mediante rocío pirolítico modificando las formulaciones y condiciones reportadas en la literatura. El parámetro crítico es la preparación de superficies, llegando hasta lija 2000 para tener un máximo de 25 % de desprendimiento de la película mediante el método de tracción.
3. De acuerdo a los análisis por DRX se determinó la presencia de anatasa y rutilo con estructura tetragonal en las películas de TiO<sub>2</sub>, mientras que en las películas de TiO<sub>2</sub>-Ce solo se presenta la fase anatasa. Se demuestra que el titanio superficialmente se oxida a estas dos fases que son las más estables y compatibles con el sistema óseo.
4. Los resultados del MEB muestran que las películas depositadas sobre acero inoxidable AISI 316L presentan una distribución homogénea y en caso de que hubiese imperfecciones o acumulaciones de Titanio metálico, estas no tiene efecto debido a que durante el depósito se consigue oxidar el titanio a TiO<sub>2</sub>.
5. Con base en los resultados electroquímicos obtenidos de las Curvas de Polarización, se muestra que el acero 316 L presenta una mayor velocidad de corrosión (0.2114 mpy en solución isotónica de 0.9% w de NaCl), seguido por las películas de TiO<sub>2</sub> (0.0114 mpy en solución isotónica de 0.9% w de NaCl) y de TiO<sub>2</sub>-Ce (0.0057 mpy en solución isotónica de 0.9% w de NaCl). El comportamiento en las otras dos soluciones fue análogo. La disminución a la velocidad de corrosión no es solo debida al efecto barrera sino que parece existir un efecto inhibidor debido al cerio.

6. Las películas de  $\text{TiO}_2$  y de  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  muestran valores de impedancia del orden de  $1 \times 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ , por lo que actúan como aislante entre el sustrato y el electrolito ya que presentan un comportamiento resistivo-capacitivo lo que demuestra su efecto protector frente a la corrosión. Adicionalmente la presencia del cerio tiene efecto inhibitor.
7. Con base en el análisis estadístico de ruido electroquímico realizado a las superficies estudiadas (acero inoxidable 316 L, películas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ ) estas presentan un índice de localización mayor a 0.1 por lo que presentan corrosión localizada.
8. De acuerdo a los valores de  $V_{\text{corr}}$  de las CP ( $3.66 \times 10^{-3}$ ,  $6.67 \times 10^{-4}$  y  $5.67 \times 10^{-4}$  mm/año) y a los valores de impedancia ( $1 \times 10^5 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ) para los tres sistemas en estudio en los tres medios fisiológicos utilizados se aprecia el efecto inhibitor mixto del nitrato de cerio  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , los resultados son análogos para los tres sistemas en estudio. El cerio parece actuar sobre la rama catódica mientras que el nitrato modifica la rama anódica.
9. Con base en los resultados obtenidos mediante las tres técnicas electroquímicas empleadas, las soluciones más agresivas para materiales que quieran ser implementados como biomateriales, son Ringer y Hartmann y finalmente la solución isotónica de 0.9% w/w de NaCl.

### Recomendaciones

La solución más recomendable desde el punto de vista de proximidad a los fluidos fisiológicos reales sería la solución Hartmann, sin embargo, parece recomendable evaluar en la solución más agresiva que fue Ringer. El efecto del lactato, que parece ayudar a la pasivación no se ha analizado en este estudio pues es tema de una tesis de licenciatura que actualmente se está desarrollando.

En este trabajo se empleó una concentración de cerio (10 ppm) en relación al volumen total de solución de rocío pirolítico, pero otras concentraciones podrían ser estudiadas buscando el óptimo. Estudios realizados dentro del grupo de corrosión de la UNAM han demostrado que las bajas concentraciones (0.1 g/L de  $\text{CeCl}_3$  para una solución ceriatante) parecen ser las más adecuadas.

# **CAPÍTULO VI**

# **BIBLIOGRAFÍA**

- 
- 
- [1] D. Buddy Ratner, J. Stephanie Bryant., *BIOMATERIALS: Where We Have been and Where are Going*. Annual Review of Biomedical Engineering. Vol: 6, 41-75. 2004.
- [2] D. J. Blackwood. *BIOMATERIALS: Past Successes and Future Problems*. Corrosion, Reviews. Vol: 21 (2-3): 97-124. 2003.
- [3] Sandra E. Rodil. *Modificación Superficial de Biomateriales Metálicos*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol: 29 (2): 67-83. 2009
- [4] N. Morimoto, A. Watanabe, Y. Iwasaki, K. Akiyoshi, K. Ishihara. *Biomaterials* 2004; Vol:25 (23): 5353-5361.
- [5] B.D Ratner. *Reducing capsular thickness and enhancing angiogenesis around implant drug release systems*. Journal Control Release. Vol: 78, 211-218. 2002.
- [6] J.A. Hubbell. *Bioactive Biomaterials*. Current Opinion Biotechnology. Vol 10, (2): 123-129. 1999.
- [7] H.W. Kim, J.H. Song, H.E. Kim. *Bioactive glass nonofiber-collagen nanocomposite as a novel bone regeneration matrix*. Journal of Biomedical Materials Research Part A. Vol: 79A: 698-705. 2006
- [8] M. Navarro, A. Michiardi, O. Castano , J.A. Planell. *Biomaterial in orthopaedics*. Journal of the Royal Society Interface. Vol: 5, 1137- 1158. 2008
- [9] J.E. Davies. *Bone bonding at natural and biomaterial surface*. Biomaterials. Vol: 28 (34): 5058- 5067. 2007
- [10] W. Jie, H. Hua, W. Lan, H. Yi, L. Yubao. *Preliminary investigation of bioactivity of nano biocomposite*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine. Vol: 18 (3): 529-533. 2007.
- [11] L. Timbart, B. G. Amsden. *Functionalizable Biodegradable Photocrosslinked Elastomers Based on 2-Oxepane-1-5-dione*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, Vol: 46 (24): 8191-8199. 2008.
- [12] R. Adhikari, P.A. Gunatillake, I. Griffiths, L. Tatai , M. Wickramaratna, S. Houshyar, T. Moore, R.T.M Mayadunne, J. Field, M. Mcgee, T. Carbone. *Biodegradable injectable polyurethanes: synthesis and evaluation for orthopaedic applications*. Biomaterials, Vol: 29 (28): 3762-3770. 2008.
- [13] Y.C. Xin, C.L. Liu, X.M. Zhang, G.Y. Tang, X.B. Tian, P.K. Chu, *Journal Material Research*. Vol: 22 (7): 2004-2011. 2007.

- [14] E.L. Zhang, D.S. Yin, L.P. Xu, L. Yang, K. Yang, *Materials Science and Engineering. C-Materials for Biological Applications*. Vol: 29 (3): 987-993. 2009.
- [15] M. Peuster, P. Wohlsein, M. Bruggmann, M. Ehlerding, K. Seidler, C. Fink, H. Brauer, A. Fischer, G. Hausdorf. A novel approach to temporary stenting: degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal-result 6-18 months after implantation into New Zealand white rabbits. *Heart* Vol: 86 (5): 563-569. 2001.
- [16] M.P. Staiger, A.M. Pietak, J. Huadmai, G. Dias. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*. Vol: 27 (9): 1728-1734. 2006
- [17] D.A. López, A. Durán, S. Ceré. Caracterización superficial de acero inoxidable AISI 316L en contacto con solución fisiológica simulada. CONGRESO CONAMET/SAM. 2004
- [18] Propiedades de corrosão de dois aços inoxidáveis austeníticos utilizados como biomateriais. E. Giordani *et al.* Actas SAM- CONAMET 2003.
- [19] American Iron and Steel institute. <http://www.steel.org/>
- [20] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, Chemical Reviews. Vol: 95, 69-96. 1995.
- [21] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt, Rinehart and Wiston. New York. 1976.
- [22] I. Hemme, H. Mangold, S.U. Geissen, A. Moiseev, *Doped titanium dioxide*, US Vol: 6,627,173. 2003
- [23] Pedro López Fajardo. Preparación de Películas de Óxido de Titanio por CVD y evaluación de sus propiedades fotocatalítica. Tesis de Maestría en ciencias en Ingeniería Metalúrgica. IPN-Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. 2007.
- [24] Roberto J. Candal, Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jiménez González y Miguel A. Blesa. *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis*.
- [25] W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter y K.H. Büchel; "Industrial Inorganic Chemistry", VCH Publisher, N.Y., 1989.
- [26] W. Zhu, S.E. Pratsini, "Nanotechnology (Molecularly Designed Materials)", capítulo. 4, 622, 64-78. G. Moog-Chow y K.E. Gonsalves, Editores; ACS Symposium Series, 1996.
- [27] G.D. Ulrich, *Combustion Science and Technology*. Vol.4, pags. 45-57. 1971.

- 
- 
- [28] G.W. Scherer, C.J. Brinker, D.E. Clark y D.R. Ulrich. "Better Ceramics Through Chemistry", 205-211. North-Holland, New York, 1984.
- [29] D.W. Schaefer, Materials Research Society Bull, Vol. 13, pags. 22-27. 1998.
- [30] C.J. Brinker y G.W. Scherer, "Sol Gel Science", Capítulo 4, 284-291. Academic Press, Boston, New York, 1990.
- [31] M. Visca y E. Matijevic, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 68, pags 308-319. 1979.
- [32] P.C. Hiemenz, "Principles of Colloids and Surface Chemistry", Capítulo 10, 396-453.
- [33] Q. Xu y M.A. Anderson, Journal Material Research. Vol: 6, 1073-1081. 1991.
- [34] B.L. Bischoff y M.A. Anderson, Chemical Matererials, Vol: 7, 1772-1778. 1995.
- [35] L. Saadoun, J.A. Ayllón, J.Jiménez Becerril, J. Peral, X. Domenèch y R. Rodríguez Clemente, Material Research. Bull, 35, 193-200. 2000.
- [36] M.E. Calvo y R.J. Candal, XII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, San Martín de los Andes, Argentina, 23-27. 2001.
- [37] M. C. Andrade, S. Feliu, "Corrosión y protección metálicas vol. 1y 2", Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 1991.
- [38] S. M. Cerrud, V. Jacobo, A. Ortiz, R. Shouwenaars, "Corrosión y protección", Facultad de Ingeniería UNAM, México, 2003.
- [39] V. S. Sastri "Corrosion inhibitors" (principles and applications), Sai Ram Consultants, Ottawa, Ontario, Canada, 1998.
- [40] P. Molera Sola. "Recubrimientos de los metales", Ed. Marcombo. Barcelona 1989.
- [41] A. Decroly and J. P. Petitjean, "Study of the deposition of cerium oxide by conversion on to aluminium alloys", Surface and Coatings Technology, Vol: 194, Issue 1, 1-9. 2005
- [42] B.Y. Johnson, J. Edington, A. Williams and M.J. O'Keefe, "Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods. Materials Characterization", Vol: 54, Issue 1, 41-48. 2005



- [43] Pepe, M. Aparicio, A. Durán, S. Ceré. Recubrimientos sol gel dopados con iones Ce depositados sobre metales de aplicación industrial. Congreso CONAMET/SAM 2004.
- [44] L.S. Kasten, J.T. Grant, N. Grebasch, V. Voevodin, F.E. Arnold, M.S. Donley, *Surface and Coating Technology*, Vol: 140, 11-15. 2001.
- [45] B. R. W. Hinton and L. Wilson, *Corrosion Science*, Vol: 29, 967, 1989.
- [46] B. R. W. Hinton, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol: 180, 15. 1992
- [47] Y. C. Lou and M. B. Ives, *Corrosion Science*. Vol: 34, 11, 1773-1785. 1993
- [48] Y. C. Lou and M. B. Ives, *Corrosion Science*. Vol: 37, 1, 145-155. 1995.
- [49] D. R. Arnott, B. R. W. Hinton and N. E. Ryan, *Materials Performance*, 26, no 8, 42, 1987.
- [50] E. Lichtenberger-Bajza and I. Boczor, "Notes of the planning and research institutes-ungs the aluminum industry", Budapest, 119/137, 1977.
- [51] B. R. W. Hinton, N. E. Ryan, D. R. Arnott, P. N. Trathen, L. Wilson and B. E. Wilson, *Corrosion Australasia*, Vol: 10, no 3, 12, 1985.
- [52] Wagendristel and Wang "An Introduction to Physics and Technology of Thin Films" (World Scientific, 1994).
- [53] K. Chopra, "Thin Film Phenomena", McGraw-Hill Book Co., New York, 1969.
- [54] S. Tiburcio. El método pyrosol. Una nueva técnica para el depósito de películas delgadas. *Superficies y vacío*. Vol. 1, págs. 102-106. 1989.
- [55] L. I. Maissel and R. Glang, eds. "Handbook of Thin Film Technology" McGraw-Hill Book Co., New York, 1970.
- [56] Ranferi Dominguez Dominguez. Diseño y construcción de un robot cartesiano de dos grados de libertad para el proceso de spray pyrolysis y síntesis de películas delgadas de  $Cu_xO$ . Tesis de Maestría. CICATA-IPN. 2007
- [57] K. Okuyama; I. Wuled Lenggoro, "Prepared of nanoparticles via spray route", *Chemical Engineering Science* (58, 537-547), 2003.
- [58] S. Che, O. Sakurai, K. Shinozaki, N. Mizutani, "Particle structure control through intraparticle reacciones by spray pyrolysis", *Journal of Aerosol Science* [3], (271-278), 1998.

- [59] G.L. Messing; Shi-Chang Z.; G.V. Jayanthi, "Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis", *Journal American Society* (76, 2707-26), 1993.
- [60] L.S. Gómez Villaba, "Síntesis y caracterización de óxidos nanoestructurados de Gadolinio e Ytrio dopados con Europio obtenidos mediante el método de spray pyrolysis", 2008.
- [61] O. Hyun-Cheol; K. Sang-Soo, "On the particle size distributions by flame electrospray pyrolysis", *European Aerosol Conference Salzburg* (T09A059), 2007.
- [62] Y.C. Kang; S.B. Park; I.W. Lenggoro; K. Okuyama, "Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphor particles with sphericity, submicron size and non-aggregation characteristics", *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (60, 379-384), 1999.
- [63] Ana Isabel Bárcena Millán. Síntesis y caracterización de partículas nanoestructuradas del sistema Gd<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> con un porcentaje atómico de 1% en Europio y del sistema Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proyecto Fin de Carrera. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Universidad Carlos III de Madrid Escuela Politécnica Superior. 2010.
- [64] C. Wagner, W. Traud, *Z. Elektrochem.* 44 (1938) 39.
- [65] M.G. Fontana. *Corrosion Engineering*, Ed. Mc Graw-Hill, Nueva York, 1986.
- [66] U.R. Evans. *An introduction to metallic Corrosion*. De. Arnold Londres. 1981.
- [67] E.O. Huerta. *Corrosion y degradación de materiales*. Ed. Sintesis, S.A. Madrid 2001.
- [68] Y Meas, J. Uruchurtu, A. Martínez. "Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", Universidad Nacional Autónoma de México, Editor J. Genescá, 2002.
- [69] J. A. González, "Control de la corrosión estudio y medida por técnicas electroquímicas", CSIC, Madrid 1989.
- [70] R. Cottis, S. Turgoose, "Electrochemical impedance and noise", *NACE international*, 1999.
- [71] "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)", *Princeton Applied Research*, pp. 1-13, 1985.
- [72] C. Gabrielli, "Electrochemical Impedance Spectroscopy: Principles, Instrumentation, and Applications", Chapter 6, Paris, France, pp. 243-291.
- [73] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical methods (fundamentals and applications)", 2<sup>nd</sup> edition, 1994.
- [74] F. Mansfeld, "Discussion: Evaluation of Corrosive Degradation in Coated Steel Using Alternating Current Impedance Spectroscopy", *Corrosion Science*, Vol. 52, No. 6, California, USA, pp. 417-418. 1996.

- [75] C. G. Oliveira and M.G.S. Ferreira "Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: Intact coatings", *Corrosion Science* Vol. 45 January, 2003, pp 123-138.
- [76] Edgar Onofre Bustamante. Evaluación de tratamientos de conversión química alternativos (ecológicos) en acero AISI 10101. Tesis Doctoral. UNAM 2008.
- [77] L. Dykmarova, V. Nichoga, P. Dub. "On a possibility of determination of underground pipeline corrosion state by contactless methods". IEEE international Workshop on intelligent Data Acquisition and Advanced Computing System: Technology and Applications September Ukraine. 2003.
- [78] U. Guth, W. Oelßner, W. Vonau. "Investigation of corrosion phenomena on chemical microsensors". *Electrochimica Acta*. Vol. 47. pg. 201–210. 2001.
- [79] S. Bullard, B. Covino. "Electrochemical noise sensors for detection of localized and general corrosion of natural transmission pipelines". Final report for the period. July 2001 – October 2002.
- [80] Tan, Yong-Jun "Interpreting electrochemical noise resistance as a statistical linear polarization resistance". *The Journal of Corrosion Science and Engineering*. Vol. 1, pg. 1-9. New York 1999.
- [81] R. Cottis, S. Turgoose, J. Mendoza-Flores. "The effects of solution resistances on electrochemical noise measurements. A theoretical basis". *Corrosion and Protection Centre*. pg. 1-10. 1994.
- [82] J. Chen, W. Bogaerts. "The physical meaning of noise resistance". *Corrosion science*. Vol. 37 (11), pg. 1839-1842. Oxford, 1995.
- [83] A. Collazo, X. Nóvoa, C. Pérez. "Corrosion behavior of cement coatings in artificial seawater". *Electrochimica acta*. Vol. 44. pg. 4289-4296. 1999.
- [84] P. Broomfield, K. Davies, K. Hladky. "The use of permanent corrosion monitoring in new and existing reinforced concrete structures". *Cement & Concrete Composites*. Vol.24. pg. 27–34. 2002.
- [85] G. Tres, R. Arriaga, J. Malo. "Monitoreo por ruido electroquímico de la corrosión del acero en una atmósfera contaminada". *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*. Vol. 17, 004. 2001.
- [86] X. Zhou, S. Lvov, X. Wei. "Quantitative evaluation of general corrosion of type 304 stainless steel in subcritical and supercritical aqueous solution via electrochemical noise analysis". *Corrosion Science*. Vol. 44. pg. 841-860. 2002.

- 
- 
- [87] Atahualpa Oscar García Delgado. Evaluación de la corrosión en un ducto enterrado mediante un sensor electroquímico. Tesis de Maestría. UNAM 2008
- [88] J.M. Malo Tamayo y J. Uruchurtu Chavarín. La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. Instituto de investigaciones eléctricas. UNAM
- [89] Eden D. A. Electrochemical Noise- The first two octaves, Int. Conf. Corrosion 98, Paper 386, NACE 1989.
- [90] Roberts Cottis, Stephen Turgoose. Electrochemical Noise Measurements a Theoretical Basis, Corrosion and Protection Centre. UMIST, p.p 1-10, 1994.
- [91] M. Aballe, J. López Ruiz, J.M. Badía y P. Adeva, "Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 1996.
- [92] J. Ojeda, "Métodos de Microscopía Electrónica de Barrido en Biología", Universidad de Cantabria, 1997.
- [93] Carlos Raúl Magaña Zavala. Comportamiento de películas delgadas de Níquel obtenidas por diferentes técnicas para la prevención de medios amargos. Tesis de Doctorado. 2006.
- [94] ASTM D 4541-02 "Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers".
- [95] ASTM G1-03 "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens".
- [96] B. Cullity. Elements of X-ray diffraction. Ed. Addison-Wesley Company, Inc., 21 ed., Londres, 1978.
- [97] J. Gallardo. A. Duran. J.J. Damborenea. Electrochemical and in vitro behavior of sol-gel coated 316 L stainless steels. Corrosion Science. 2004.
- [98] E. Marin. A. Lanzutti. Chemical and mechanical characterization of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer deposition on AISI 316 L stainless steels. Surface & Coatings Technology. 2011.
- [99] J. Haitao. S. Zhongcai. Effect of electrolyte composition on photocatalytic activity and corrosion resistance of micro-arc oxidation coating on pure titanium. Procedia Earth and planetary science. 2011.
- [100] S.L. De Assis., S. Wolyneć., I. Costa. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques. Electrochemical Acta, Vol. 51. 2006

## Índice de figuras

Número de Figura	Descripción	Página
Figura 1.1	Prótesis de pierna, de oído y de brazo con mano, que no implican biomateriales ya que no están en contacto con tejidos vivos	3
Figura 1.2	Sistema de rocío pirolítico	14
Figura 1.3	Esquema representativo de la evolución de las gotas de la solución a depositarse sobre el sustrato	17
Figura 1.4	Procesos de agregación de nanopartículas	20
Figura 1.5	Evolución de los estados durante el método de <i>rocío pirolítico</i>	20
Figura 2.1	Diagrama de polarización, en coordenadas logarítmicas, para un electrodo mixto	27
Figura 2.2	Determinación experimental de las pendientes de Tafel	28
Figura 2.3	Diagrama de Evans de polarización anódica	30
Figura 2.4	Diagrama de Evans de polarización catódica	31
Figura 2.5	Curva de polarización anódica característica de un material pasivo	33
Figura 2.6	Modelo de Genshaw-Brusic-Bockris de la formación de la capa pasiva	34
Figura 2.7	Señales de corriente y voltaje senoidales en CA sin desfase	37
Figura 2.8	Señales de corriente y voltaje senoidales en CA con desfase	37
Figura 2.9	Rotación de los vectores (a) en fase y (b) fuera de fase	38
Figura 2.10	Vector impedancia	39
Figura 2.11	Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga simple	40
Figura 2.12	Diagrama de Bode para un sistema electroquímico sencillo	40
Figura 2.13	Circuito equivalente simple tipo Randles	41
Figura 2.14	Montaje experimental para la medición de ruido electroquímico	42

Figura 2.15	Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado	47
Figura 2.16	Esquema de los componentes principales de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)	48
Figura 3.1	Equipo de Rocío pirolítico utilizado para los depósitos de TiO <sub>2</sub>	53
Figura 3.2	Equipo FILMETRIC F20 para medir espesores	54
Figura 3.3	Equipo para ensayos de adherencia Elcometer 106 (método de tracción)	56
Figura 3.4	A la izquierda se ilustra la celda electroquímica de trabajo: a la derecha el esquema de colocación del sistema de electrodos	58
Figura 3.5	Dispositivo empleado para los distintos ensayos electroquímicos	59
Figura 4.1	a) Micrografía a 1000X por microscopia óptica, b) Micrografía a 1000X por MEB	62
Figura 4.2	Análisis de EDS obtenidos para muestras de acero inoxidable AISI 316L	63
Figura 4.3	Micrografías de las películas de TiO <sub>2</sub> a 500X y 5000X obtenidas por MEB	64
Figura 4.4	Análisis de EDS obtenidos para la película de TiO <sub>2</sub> y composición química	65
Figura 4.5	Patrón de polvos de difracción de una película de TiO <sub>2</sub> fase rutilo y anatasa oxidada a 500 °C ± 5 °C depositada en acero inoxidable AISI 316L	66
Figura 4.6	Patrón de polvos de difracción de una película de TiO <sub>2</sub> -Ce fase anatasa oxidada a 500 °C ± 5 °C depositada en acero inoxidable AISI 316L	67
Figura 4.7	Imágenes obtenidas de las superficies evaluadas en la prueba de adherencia <i>Pull-Off</i> de las películas delgadas de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ce	70
Figura 4.8	Variación del potencial de corrosión con el tiempo en solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl: a) de acero inoxidable AISI 316L, b) películas de TiO <sub>2</sub> y c) TiO <sub>2</sub> -Ce	71

Figura 4.9	Variación del potencial de corrosión con el tiempo en solución Ringer: a) de acero inoxidable AISI 316L, b) películas de TiO <sub>2</sub> y c) TiO <sub>2</sub> -Ce	72
Figura 4.10	Variación del potencial de corrosión con el tiempo en solución Hartmann: a) de acero inoxidable AISI 316L, b) películas de TiO <sub>2</sub> y c) TiO <sub>2</sub> -Ce	73
Figura 4.11	Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ce evaluadas en una solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl	76
Figura 4.12	Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ce evaluadas en una solución Ringer	78
Figura 4.13	Curvas de polarización del acero inoxidable AISI 316L, de la película de TiO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> -Ce evaluadas en una solución Hartmann	79
Figura 4.14	Imagen de MEB antes y después de las pruebas electroquímicas	81
Figura 4.15	a) Diagrama de Nyquist para los tres materiales evaluados en una solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl b) acercamiento en altas frecuencias de los diagrama de Nyquist	85
Figura 4.16	Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para los tres materiales en solución isotónica de 0.9% wt.de NaCl	86
Figura 4.17	a) Diagrama de Nyquist para los tres materiales evaluados en una solución Ringer, b) acercamiento en altas frecuencias de los diagramas de Nyquist	87
Figura 4.18	Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para los tres materiales en solución Ringer	88
Figura 4.19	a) Diagrama de Nyquist para los tres materiales evaluados en una solución Hartmann, b) acercamiento en altas frecuencias de los diagramas de Nyquist	89
Figura 4.20	Diagrama de Bode ángulo y módulo de impedancia para los tres materiales en solución Hartmann	90
Figura 4.21	Circuito equivalente utilizado para la simulación del sistema electroquímico	91

Figura 4.22	Ruido electroquímico en potencial para un acero inoxidable AISI 316L evaluado en solución Hartmann	94
Figura 4.23	Ruido electroquímico en corriente para un acero inoxidable AISI 316L evaluado en solución Hartmann	95
Figura 4.24	Ruido electroquímico en potencial para una película de TiO <sub>2</sub> evaluada en solución Hartmann	96
Figura 4.25	Ruido electroquímico en corriente para una película de TiO <sub>2</sub> evaluada en solución Hartmann	96
Figura 4.26	Inverso de R <sub>n</sub> y R <sub>tc</sub> (1/Ohm*cm <sup>2</sup> ), para los tres medios fisiológicos sintéticos	98



## Índice de tablas

Número de Tabla	Descripción	Página
Tabla 1	Composición Química de Aceros Inoxidables	6
Tabla 2	Grado de toxicidad y niveles permisibles de Ce	11
Tabla 3	Factores que influyen en el tamaño de la partícula y en el tamaño de la gota en el proceso de <i>rocío pirolítico</i>	21
Tabla 4	Intervalos de valores de PI propuestos para indicar el tipo de corrosión	45
Tabla 5	Parámetros empleados para la obtención de películas mediante la técnica de <i>rocío pirolítico</i>	53
Tabla 6	Composición química de los medios fisiológicos.	57
Tabla 7	Composición química del acero inoxidable AISI 316L obtenido por EDS  **Composición estándar del acero inoxidable AISI 316L	63
Tabla 8	Medidas de valor de espesores	68
Tabla 9	Resultados de la prueba de adherencia por la técnica de <i>tracción</i>	69
Tabla 10	Valores de $V_{corr}$ obtenidos de las curvas de polarización experimentales	84
Tabla 11	Valores del Área de poros	92
Tabla 12	Valores de los componentes del circuito equivalente.	93
Tabla 13	Valores de Ruido electroquímico para los tres sistemas	97

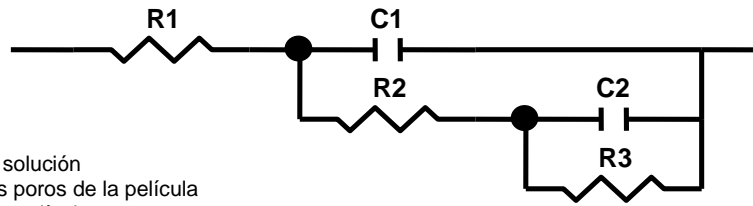
**Abreviaturas y unidades**

<b>Símbolo</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidades</b>
$A_{\text{poros}}$	Área de poros	$\text{cm}^2$
Cg	Concentración de gota	gotas/ $\text{cm}^3$
C	Capacitancia	$\mu\text{F}$
C1	Capacitor 1	F
C2	Capacitor 2	F
CA	Corriente alterna	Ampere
CD	Corriente directa	Ampere
$C_{\text{dl}}$	Capacitancia de doble capa	$\mu\text{F}$
cm	Unidad de longitud	cm
Comp.	Composición	g/L
CP	Curva de Polarización	-----
DRX	Difracción de Rayos X	-----
E	Potencial	mV
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosión	mV
ECS	Electrodo de calomel saturado	-----
EDS	Electrones dispersados secundarios	KeV
EFC-a	Elemento de fase constante	-----
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	-----
EN	Ruido Electroquímico	-----
eV	Unidad de energía	Electrovoltio
F	Fuerza aplicada por unidad de área	$\text{lb/in}^2$ o MPa
FEM	Fuerza electromotriz	Volts
I	Corriente eléctrica	mA
$i_{\text{corr}}$	Densidad de corriente de corrosión	$\text{mA/cm}^2$
$I_{\text{rms}}$	Desviación cuadrática media de la corriente	-----
J	Unidad Imaginaria	$\sqrt{-1}$
L	Inductancia	Henry
LI	Índice de localización	-----
$\log i$	Logaritmo de la densidad de corriente	-----
M	Concentración de una solución	mol/L
$\text{m}^2$	Unidad de superficie	metro

$\mu\text{m}$	Unidad de longitud	Micras
nm	Unidad de longitud	Nanómetros
OCP	Potencial de circuito abierto	Volts
pH	Medida de la acidez o alcalinidad de una disolución	-----
Psi	Unidad de presión	psi
R	Resistencia eléctrica	Ohm
R1	Resistencia eléctrica 1	Ohm
R2	Resistencia eléctrica 2	Ohm
$R_e$ o $R_s$	Resistencia al electrolito o la solución	Ohm
$R_n$	Resistencia al ruido	$\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$
$R_{tc}$	Resistencia a la transferencia de carga	$\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$
t	Tiempo	seg
$V_{\text{corr}}$	Velocidad de corrosión	cm/año o mpy
Z	Impedancia	$\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$
Z'	Componente real de la impedancia	$\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$
Z''	Componente imaginario de la impedancia	$\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$
$\lambda$	Conductividad	mS/cm
°C	Temperatura	Celsius
$\rho$	Resistividad	Ohm/cm
$\varphi$	Angulo	Grados
$\bar{x}$	Media aritmética	-----
$m_{z,n}$	Varianza	-----
$\sigma$	Desviación estándar	-----
$\sigma_{\text{potencial}}$	Desviación estándar del potencial	-----
$\sigma_{\text{corriente}}$	Desviación estándar de la corriente	-----
$\omega$	Angulo de Fase	$2\pi f$

# ANEXO A

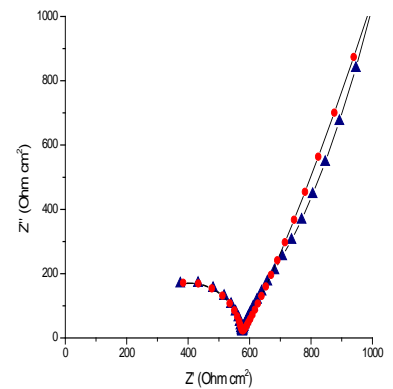
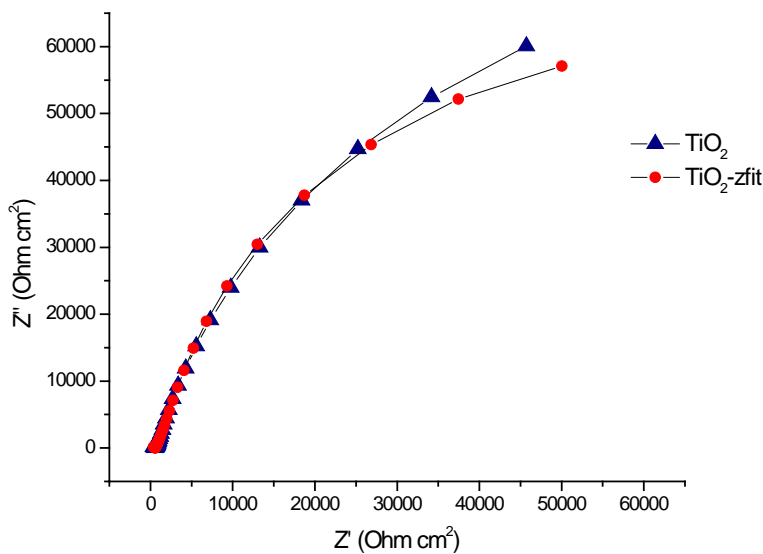
“SIMULACIÓN DE CIRCUITOS EQUIVALENTES”



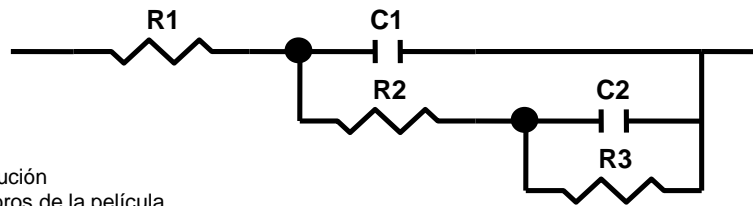
R<sub>1</sub>= Resistencia de la solución  
 R<sub>2</sub>= Resistencia de los poros de la película  
 C<sub>1</sub>= Capacitancia de la película  
 R<sub>3</sub>= Resistencia a la transferencia de carga  
 C<sub>2</sub> = Elemento de fase constante

Electrolito	R <sub>1</sub> (Ω *cm <sup>2</sup> )	C <sub>1</sub> (F*cm <sup>-2</sup> )	R <sub>2</sub> (Ω*cm <sup>2</sup> )	R <sub>3</sub> (Ω*cm <sup>2</sup> )	C <sub>2</sub> (F*cm <sup>-2</sup> )	EFC-a
<b>Acero Inoxidable 316L SS</b>						
<b>0.9% wt. de NaCl</b>	19.97	0.835E-9	645.3	149	6.915E-6	0.8661
<b>Acero Inoxidable 316L + TiO<sub>2</sub></b>						
<b>0.9% wt. de NaCl</b>	19.47	1.55E-9	338.4	226.2	20.18E-6	0.7827
<b>Acero Inoxidable 316L + TiO<sub>2</sub>-Ce</b>						
<b>0.9% wt. de NaCl</b>	24.2	17.19E-9	67.69	31.12	8.09E-6	0.8169

Circuito equivalente de película de TiO<sub>2</sub> en solución isotónica de NaCl



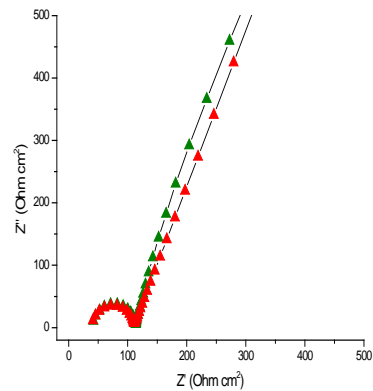
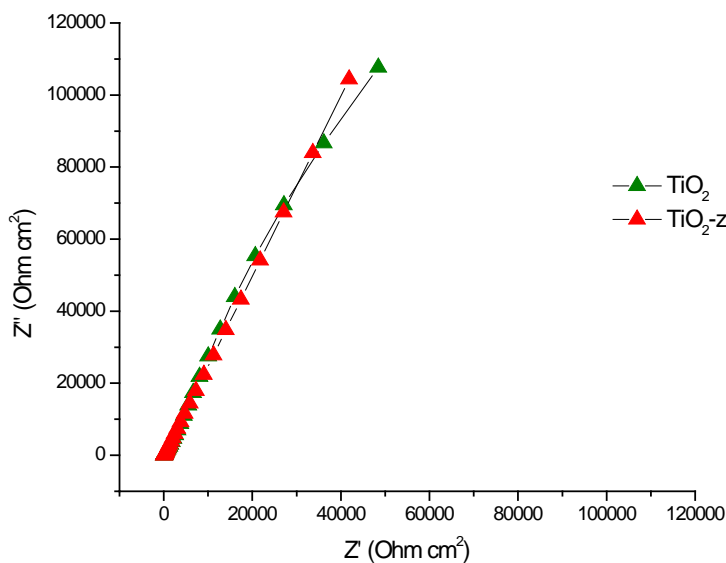
“SIMULACIÓN DE CIRCUITOS EQUIVALENTES”



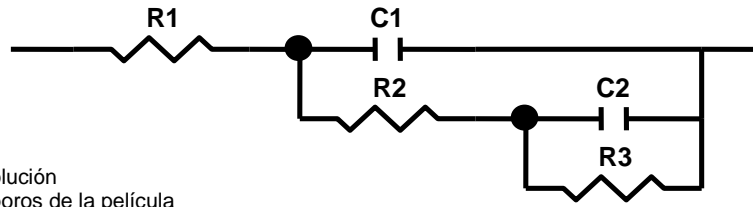
R<sub>1</sub>= Resistencia de la solución  
 R<sub>2</sub>= Resistencia de los poros de la película  
 C<sub>1</sub>= Capacitancia de la película  
 R<sub>3</sub>= Resistencia a la transferencia de carga  
 C<sub>2</sub> = Elemento de fase constante

Electrolito	R1(Ω *cm <sup>2</sup> )	C1 (F*cm <sup>-2</sup> )	R2 (Ω*cm <sup>2</sup> )	R3 (Ω*cm <sup>2</sup> )	C2(F*cm <sup>-2</sup> )	EFC-a
<b>Acero Inoxidable 316L SS</b>						
<b>Ringer</b>	24.96	2.58E-9	80.60	-6.791	53.86E-6	0.8687
<b>Acero Inoxidable 316L + TiO<sub>2</sub></b>						
<b>Ringer</b>	39.14	1.79E-9	69.55	78.84	12.61E-6	0.7571
<b>Acero Inoxidable 316L + TiO<sub>2</sub>-Ce</b>						
<b>Ringer</b>	23.09	15.74E-9	61.95	20.81	20.18E-6	0.7694

Circuito equivalente de película de TiO<sub>2</sub> en solución Ringer



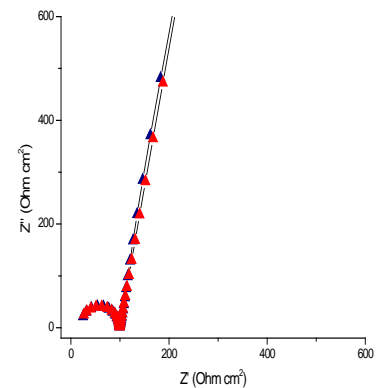
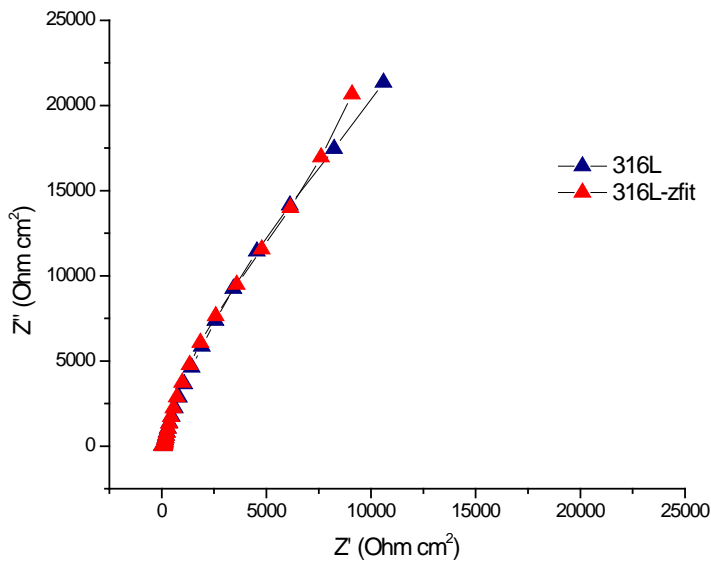
“SIMULACIÓN DE CIRCUITOS EQUIVALENTES”



R<sub>1</sub>= Resistencia de la solución  
 R<sub>2</sub>= Resistencia de los poros de la película  
 C<sub>1</sub>= Capacitancia de la película  
 R<sub>3</sub>= Resistencia a la transferencia de carga  
 C<sub>2</sub> = Elemento de fase constante

Electrolito	R <sub>1</sub> (Ω *cm <sup>2</sup> )	C <sub>1</sub> (F*cm <sup>-2</sup> )	R <sub>2</sub> (Ω*cm <sup>2</sup> )	R <sub>3</sub> (Ω*cm <sup>2</sup> )	C <sub>2</sub> (F*cm <sup>-2</sup> )	EFC-a
<b>Acero Inoxidable 316L SS</b>						
Hartmann	27.496	1.32E-9	111	18.569	20.86E-6	0.9120
<b>Acero Inoxidable 316L + TiO<sub>2</sub></b>						
Hartmann	28.72	3.32E-9	69.55	11.88	10.24E-6	0.7576
<b>Acero Inoxidable 316L + TiO<sub>2</sub>-Ce</b>						
Hartmann	23.80	21.48E-9	64.93	17.16	24.57E-6	0.7279

Circuito equivalente de acero inoxidable 316L en solución Hartmann



# ANEXO B



A continuación se presentan las reacciones anódicas y catódicas para los 3 sistemas en estudio (acero inoxidable AISI 316 L, películas de  $TiO_2$  y  $TiO_2$ -Ce) en los tres medios fisiológicos simulados empleados (solución isotónica de 0.9% wt de NaCl, solución Ringer y solución Hartmann).

En el caso del acero inoxidable AISI 316L y para las películas de  $TiO_2$  las reacciones que se llevan a cabo en soluciones salinas con  $O_2$  disuelto son las siguientes:

Reacción anódica: disolución del metal



Reacción catódica: reducción de oxígeno formando iones  $OH^-$

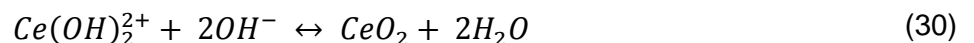


Reacción general cuando entra en contacto el metal con los iones  $OH^-$  se da la precipitación de un hidróxido protector sobre el sustrato.



En el caso de las películas de  $TiO_2$ -Ce las posibles reacciones son las siguientes:

Durante la preparación de las películas dopadas con cerio se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Como se puede ver en la reacción (27) el par redox Ce (III)-Ce (IV) no está involucrado de manera directa en las reacciones electroquímicas con el sustrato.

Como se puede ver en la ecuación (28) se lleva a cabo la reducción de oxígeno molecular disuelto en la solución generando iones  $\text{OH}^-$  que favorece la formación del cerio en forma de  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  en las zonas catódicas, posteriormente se presenta una precipitación de la capa protectora, formando  $\text{CeO}_2$  de acuerdo a la reacción (30).

Las reacciones que se llevan a cabo durante el desempeño de las películas son las siguientes:

Reacción Catódica



Reacción anódica



Para que ocurra la reacción (31) es indispensable que exista el ion  $\text{Ce}^{4+}$  en solución que proviene del ion  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  o de la disolución del  $\text{CeO}_2$ ; la presencia del ion  $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$  se descarta a menos que exista una alta concentración de  $\text{OH}^-$  localmente debido a la reducción del oxígeno y la disolución de  $\text{CeO}_2$  para ser una pobre posibilidad dada la muy baja solubilidad de ese compuesto, por lo que se trata de un sistema que analizando todas sus partes está controlada siempre por la presencia de oxígeno.