



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio electroquímico de Magnesio en medio fisiológico simulado (Kokubo) para su aplicación como biomaterial y uso de tratamientos de modificación superficial anticorrosivos”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA

P R E S E N T A :

VIOLETA VALENCIA GOUJON



México, D.F.,

Octubre 2013



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: IQM. LEOPOLDO ABELARDO RODRÍGUEZ REYES.

Vocal: DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ.

Secretario: DR. CARLOS ROSENDO ARGANIS JUÁREZ.

1^{er}. Suplente: M. EN I. JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ.

2^{do}. Suplente: M. EN C. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

_____.

FIRMA

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. EN I. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA

_____.

FIRMA

SUSTENTANTE:

VIOLETA VALENCIA GOUJON

_____.

FIRMA

Agradecimientos

A mi familia:

A mi padre, Javier Valencia González, la persona cuya única ambición en la vida después de 1997 ha sido verme a mí y a mis hermanos prosperar. Gracias a tu apoyo he terminado una carrera universitaria y con el carácter que forjé bajo tu amparo seguiré buscando el éxito (y el retorno de la inversión) en todos los proyectos de mi vida. No obstante, por fin he entendido que todo lo que has hecho ha sido por verme triunfar en la vida. Tu esfuerzo nunca será en vano. Te quiero papá.

A mi madre, Erika Goujon Olvera, quien ha sido siempre (y secretamente) mi mejor amiga. Gracias por dudar de mí durante una buena temporada, eso me volvió segura y prudente. Finalmente entiendo que no eran dudas sino temores los que te albergaban. Temores de que esta crisálida desgarrase inoportunamente su capullo, pero veme ahora, ya soy fuerte y con estas alas cubiertas de sueños escamados puedo finalmente emprender el vuelo.

Al güero, Javier Valencia Peña, por siempre quererme y procurarme. Por despertar cada mañana con la visión clara, propositiva y nunca dejar de lado una grata oportunidad para demostrarme la sabiduría que un abuelo es capaz de brindar.

A 'mamá Peta', por regañarme incansablemente, (como ella dice) por mi bien. Y aunque sé que muchas de las cosas que aquí se han escrito es probable que no las llegue a entender, ella entenderá lo esencial, y sé que para ella es una gran satisfacción verme, cual mariposa convertida en una profesional.

A mi abuela materna, Rosa María Olvera Limas, quien ha sido el mejor ejemplo de vida que un nieto en el área científica (y *cotidianis familiaris*) puede tener. Esa mujer de cabello blanco y sonrisa de una línea que ha sido mi influencia constante de superación, ambición y equilibrio. Gracias por inspirarme siempre.

A mi tía Chepis, Josefina Rodríguez Serrato, por ser como una madre, por ser siempre una persona cuerda, madura e incansable hacia mi bienestar, por brindarme los mejores consejos de mi vida. A mi tío Canito, por ser siempre un sostén perpendicular, que sin llevar mi sangre siempre, junto con Chepis, se ha preocupado por mí y me ha ayudado en lo que he necesitado.

A Rafael, Rafael Ledesma Carrión; porque a pesar de los años sigue compartiendo conmigo risas y alegrías, y a pesar de los contratiempos, sigue siendo mi mejor amigo, de esos que no aspiran a ser algún día tus novios ni amantes, simplemente un amigo que ha sido como un padre y que me ha dado a mi hermana favorita.

A mis hermanos, Javier y Darío Valencia Goujon; Nani y Gacko, por ser siempre un par de cuates pillos que me han hecho sufrir, llorar, reír y me han enseñado el significado de ser hermana mayor... (Nunca se puede uno dormir en sus laureles). A quienes siempre voy a querer y de quienes no espero nada en la vida más que verlos triunfar en sus aspiraciones. Sean rubias polacas, o morenas árabes.

A Javier Enrique Esquivel Guerrero, mi mejor equipo, mi mejor en todo. Te amo.

Espero la vida me permita compartir contigo muchos capítulos venideros, y podamos seguir creciendo juntos.

A mis amigos:

Antes de comenzar con nombres, debo agradecer como si fuese el Óscar, a todas y cada una de las personas que he conocido en la vida, porque de cada uno de ustedes señores y señoras he aprendido jugosas lecciones e inimaginables trucos, he aprendido lo que debo y no debo de hacer, y sin embargo, he aprendido también a mantener y construir mi propia esencia.

A mis mujeres, sin un orden en particular:

A Ariana (Ariana Ordóñez Hernández), esa cara de Pai fiada por 60 pesos; a Liss, mi mancuerna favorita, amante de la música oldie, genes en su vasto esplendor y fenotipos de excelencia; a Mimi, mi mimi inigualable como sólo un copo de nieve resulta ser; a Alleister Mort, mi sensual, genial y loca alemana con quien espero algún día casarme; a Karime, esa mujer que hace 10 años me enseñó el valor que tiene conocer a una verdadera amiga; a Mariela, quien me resulta familiar en todo, hasta en la forma de soñar; a Is, mi IQM favorita que sin ella (ni Javier) los últimos años de carrera habrían sido solitarios y amargos, te quiero amiga; a Anto, my moonlight, que descubrí un día en el último año de prepa y hasta la fecha su estela sigue resplandeciendo; a Yulene, mi eterna poetisa con quien espero reunirme algún día próximo de la vida; a mi mami Chelo, por cuidarme y valorarme, por abrirme tu casa y tu corazón cuando más lo necesité; a Sam, por brindarme una cofradía en donde siempre seré comprendida y donde sé que nuestra complicidad no tiene fecha de caducidad; a Viula y a Chessiah, mis Ángeles de Charlie, que durante la prepa dieron rienda suelta al desarrollo del humor negro que nunca había concebido; a Jocelyn Deneb, esa chica que acostumbra cambiarse el color de cabello como la ropa interior, sin embargo su interior es inalterable y bello; a Gloria y su locura; a Moni, mi hadita feliz que ya en un bouquet de vida profesional, me llenó de buena vibra, cual torre de energética que es; a Marja, mi prima que debió ser mi hermana; a Gaby, mi prima y lidereza de antaño; a Adriana Lozoya, esa prima perdida que en mis primeros

años de Facultad me hizo compañía; a Irma Hernández Casco, mi profesora favorita y una entrañable dama de la metalurgia.

A mis hombres, sin un orden en particular:

A B., mi Bruno anfótero, prestado y de bolsillo, aunque generalmente viene en tamaños jumbo por parecer leñador de los Alpes, gracias por brindarme tu amistad al punto de enseñarme que en compartir alegrías está el secreto y no en ser avaros con el tiempo y las estaciones de la vida; a Edgar Avendaño, ese eterno filósofo de la vida que al punto de cíclicos y cínicos reencuentros hace florecer todavía y siempre esta grandiosa e idealista amistad; a Fer, mi caballero templario de la actualidad, porque son pocas las ocasiones que uno puede meditar qué tan conveniente resulta tener un amigo tan fiel, inteligente y retador, que estuvo ahí cuando estuve a punto de abandonar este camino y cuando las decepciones del corazón se presentaron; a Bola, mi bolillo, mi alien veracruzano que nunca ha dejado de recalcar que padezco de una locura crónica y delirante de humor que le alegra los días, espero que algún día leas que causas las mismas reacciones en mi hipotálamo; a Baño, my Little padawan who has become recently a Jedi, porque aunque nos conocemos desde hace 10 años cuando yo no era una recién nacida, fuiste de los primeros en ser un amigo al que recordara; a Torbe, mi Rober, que has estado conmigo en momentos tan difíciles como felices y que siempre, no importa que tan lejos me lleve la vida, estaremos en contacto: cambio y fuera; a Pepe, ese dude de Guadalajara que fuiste mi amigo por semanas inolvidables cuando debrayábamos juntos varias noches de invierno cálido en Manzanillo, y que con los años ese retoño de invierno floreció y permaneció en mis recuerdos; a Irving, mi punto amarillo, ¿qué se puede decir del hombre que vive por Dios, las matemáticas, los comics y los burritos con mayonesa que no se haya dicho ya?; a Hugo Mosh, ese Hugo que fue un fiel acompañante de los últimos meses preparatorianos con sesiones de francas charlas y

gustosos pasatiempos; a Roberto Ávila, ese QFB-Biomédico que parece cometa, pero que siempre que necesité charlar de manera objetiva se apareció a tiempo; a Miguel Cervera, de quien al final recuerdo lo bueno y maravilloso como Gianna, pues fuiste clave para que tanto aprendizaje pasara por mis manos; a Kike Lenin, mi primo-tío que con sus vampiros y sus astralidades trastornó mi mundo; a JP Ahumada, ese doctor que conoció mis más oscuros secretos y aun así me tendió la mano cuando la locura invadió mi vida, sin tu ayuda habría terminado precipitadamente este viaje hace tiempo; a Manuel, si tú, Manuel Ramírez Herrera, por esas tardes de laboratorio en donde me explicaste y me ayudaste a recabar toda clase de razonamientos para dar forma a esta tesis, sabes bien que a pesar de las descolgadas, te has convertido en mi amigo; ¡gracias!

A mis profesores:

A mi asesor el Dr. Francisco, Francisco Javier Rodríguez Gómez, una persona extraordinaria y verosímil, con un sentido del humor para todos los momentos y una pasión por la docencia, gracias por aceptar dirigirme y estar siempre al pendiente de mis avances, por su paciencia y dedicación a lo largo de los años y durante la tesis, porque aprendí de usted mucho más que Corrosión; a Carlitos, Carlos Rodríguez Rivera, porque siempre me tendió el pie para lo que necesitase en el laboratorio; a Myriam Rodríguez, Secretaria del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, quien me dio amplias lecciones de secretaría eficiente y gentil, porque siempre me apoyó desde el más mínimo detalle hasta los más irreverentes problemas; a Polo, Leopoldo A. Rodríguez Reyes por hacer de esto algo memorable, desde Pirometalurgia, Hidrometalurgia y Electrometalurgia; a Arganis, Dr. Carlos R. Arganis Juárez, mi tripulante favorito de Star Trek que me dio las últimas notas de Electrometalurgia y los últimos alientos para terminar la tesis; a José Hernández Espinoza, alias el SIPI, porque gracias a su genial talante de profesor y peculiar manera de explicar encontré a la electroquímica como la ciencia más bella; a Salas (en

mi diario lo apodé el Dr. Fausto irónicamente), Guillermo Fausto Salas Banuet, por su sabiduría en cotidianas cuestiones, definitivamente una de mis personas favoritas en la vida; a Ciro Márquez Herrera; a Antonio Huerta Cerdán; a Gaby, Ma. Gabriela Flores González; a Charly, Carlos González Rivera; a Marco Aurelio Ramírez Argáez; a Eudoxio Ramos Gómez; a Vieyra, José Guadalupe Ramírez Vieyra; a Balbina Ojeda Ramírez; a Sergio García Galán; a Bernardo Campillo Illanes; a Bernardo Hernández Morales; al Agus, Agustín Ruiz Tamayo; a Perlita, Arturo Sánchez Santiago; a Atlatenco, Cándido Eusebio Atlatenco Tlapanco; a Rendón, Óscar Jesús Rendón Gómez; a Talavera, Marco Antonio Talavera Rosales; a Octavio Vázquez Gómez; a Osvaldo Flores Cedillo; a Gerardo Arámburo Pérez; a Sergio López León; de nuevo a Irma Hernández Casco; a mis profesores del tronco común, porque me enseñaron la clase de alumno que uno debe convertirse en la Facultad de Química: a Antonio Díaz; a Salvador Granados; a Pilar Bernal Ortega; a Armando Marín Becerra; a Jesús González Pérez; a César Rincón Orta; a Milton Medeiros; a Ana Laura Maldonado Hermenegildo; a Patricia Acosta Guadarrama; especialmente a José Landeros Valdepeña y a Arturo Zentella Dehesa por aceptarme cuando nadie más lo hizo; finalmente de mis profesores, a Alejandro Íñiguez, el maestro más grande de relaciones humanas en la práctica, a ese gran artista de las conexiones que confió en mí para grandes proyectos y me auguró un futuro brillante. ¡Gracias profesores!

También quiero agradecer a una persona que a pesar de no ser mi profesor de asignatura, me brindó la oportunidad de conocerlo más de cerca, que sabe tanto de metabolismo, como de mazorcas, como de ateísmo, que sabe relacionar el equilibrio de la vida con los equilibrios bioquímicos del cuerpo y entre sus menesteres sabe llevar las riendas de una institución como la Facultad de Química, Jorge Vázquez, gracias por todo lo que me apoyaste cuando estuve en SIQMA, por hacer bien tu trabajo y por demostrarme que siempre debe ser la persona quien debe optar por ser competente.

¡Abrazo de oso!

Últimamente

Correspondo con gratitud:

A la vida... por enseñarme que siempre es una sutil lucha por la supervivencia, y una constante sucesión de momentos efímeros, muchos que pueden servir para mejorar.

Cuando mi visión se nubló por los problemas, fue un azar de circunstancias y voluntades ajenas a mi misma las que despejaron las brumas y dudas de la vocación que ahora decido ejercer.

En algún momento alguien me dijo que era un extraño don aquel de visualizar en paralelo todos los caminos posibles de la vida, lo que esa persona no sabía es que eso también ha sido mi maldición.

¿Mencioné alguna vez que quería ser artista? ¿O diplomática? ¿O tal vez diseñadora de modas? ¿Definitivamente no mencioné que quiero escribir acerca de detalles inocuos y nimios que atrapen a los incautos en delirantes sesiones de anécdotas imaginarias?

Entendí que todo eso es posible cuando se tienen bases sólidas de formación y herramientas concretas para abordar lo que esta sucesión de momentos efímeros te ponga delante.

Como ingeniero, como químico, como mujer, como persona... todo es posible y es asequible si el propósito en esta vida es danzar entre los obstáculos y vicisitudes para vencer la parsimonía y con ello erigir una mejor versión de nosotros mismos, porque no estoy dispuesta a negociar mi muerte en el intento.

Porque quiero ser y hacer todo lo que me he propuesto, amando y respetando el mundo que me vio nacer. Esta metamorfosis continua, apenas inicia, y mis alas cambiarán con el tiempo.

Dedicatoria

A mi hermana, Gaia Lilith Ledesma Goujon, quien espero crezca fuerte, sana, bella y cultivada en el arte del esfuerzo y la dedicación, porque algún día pequeña, escribirás una tesis de licenciatura.

A mi padre, porque como dije, es el mejor padre que he podido tener.

A mi madre, porque siempre luchaste por estar presente.

A mi abuela la bióloga, porque en vida pudiste ver que yo también hice una tesis.

A todos los que cuando se subieron a un tren, no sabían cuál sería su última estación, a los arriesgados y valerosos, a los indecisos y frágiles; porque como ustedes, yo comencé un camino sin mucha reflexión objetiva y tuve que ajustar tuercas y provisiones para alcanzar mis objetivos.

La química no es fácil, pero es maravillosa; la ingeniería es un arte abstracto que no es para cualquiera y la metalurgia es el compendio de sabiduría del potencial más noble.

RESUMEN

Recientemente se propuso la aplicación de biomateriales metálicos con propiedades de degradación controlables en prótesis temporales de soporte y sujeción para fragmentos de piezas óseas en proceso de regeneración y recuperación. La intención de proponer piezas degradables es evitar segundas operaciones para retirarlas. En el presente trabajo se abordan los estudios electroquímicos para evaluar Mg puro, sistemas de Mg recubierto con solgel de TiO_2 y solgel de TiO_2 dopado con NbCl_5 a dos diferentes concentraciones de agente dopante y sistemas de Mg modificado superficialmente con fosfatos a 3 diferentes pH: 8, 9 y 11. El sustrato de Mg y sus modificaciones se ensayan en medio fisiológico simulado Kokubo. Los ensayos se realizaron a través de técnicas electroquímicas de alto campo como curvas de polarización para extrapolación de Tafel y técnicas de bajo campo como resistencia a la polarización e impedancia electroquímica. Las pruebas de bajo campo se establecieron en función del tiempo, proponiendo un set de corridas potenciodinámicas de 0 a 16h que funcionan como reproducción experimental acelerada del proceso que sufre el implante desde que se inserta dentro de un cuerpo hasta que éste presenta degradación evidente por acción de los fluidos corporales, con el objetivo de conocer el comportamiento electroquímico de los sistemas (mecanismos de transporte, etapas controlantes de transporte, mecanismo de corrosión), parámetros de corrosión (velocidad de corrosión, eficiencia relativa frente al sistema Mg puro), cual de los sistemas propuestos es el más afin para la aplicación propuesta e información adicional del resto de los sistemas que permita plantear mejores modificaciones.

ÍNDICE

Página

<i>Datos de la tesis.</i>	1
<i>Agradecimientos.</i>	2
<i>Dedicatorias.</i>	8
<i>Resumen.</i>	9
<i>Índice.</i>	10
Introducción.	
<i>Aplicación del Mg para biomateriales.</i>	16
Capítulo 1: Marco Teórico	
Parte I. 1.1 Detalles de la introducción	
1.1.1 Prótesis para osteosíntesis.	19
1.1.2 Materiales para osteosíntesis.	19
1.1.3 Propiedades generales y aplicaciones del Magnesio en biomateriales.	20
1.1.4 Datos de regeneración ósea	21
1.1.5 Medios fisiológicos simulados: SBF Kokubo.	24
Parte II. 1.2 Electroquímica	
1.2.1 Termodinámica de la corrosión y serie de fuerza electromotriz general (actividad del Mg).	25
1.2.2 Diagrama de Pourbaix de Mg en componentes de Kokubo.	28
1.2.3 Cinética electroquímica de un sistema de corrosión.	28
1.2.4 Teoría del potencial mixto.	29
1.2.5 Mecanismos de corrosión en medios salinos.	30
1.2.6 Efecto catódico del potencial.	31
1.2.7 Efecto de cloruros en sistema de estudio.	31
1.2.8 Efecto del pH y de cloruros en corrosión de Mg.	31
1.2.9 Reacciones entre electrolito y iones liberados del sustrato.	32
1.2.10 Productos de corrosión formados en Mg, expuesto a soluciones fisiológicas simuladas.	33

Parte III. 1.3 Corrosión y protección

1.3.1 Recubrimientos protectores.	33
1.3.1.1 <i>Tratamientos de modificación química.</i>	35
1.3.1.1.1 <i>Fosfatos.</i>	35
1.3.1.2 <i>Recubrimientos base Solgel.</i>	37
1.3.1.2.1 Parámetros que influyen en las películas de solgel.	40
1.3.1.2.2 <i>Dióxido de titanio.</i>	41
1.3.1.2.3 Propiedades de barrera y fisicoquímicas del dióxido de titanio.	41
1.3.1.2.4 Elemento dopante: sales de Niobio (Nb).	42
1.3.1.2.5 Propiedades de inhibición del Niobio.	43

Capítulo 2. Técnicas electroquímicas y de identificación química

Parte I. 2.1 Técnicas electroquímicas de corriente directa 45

2.1.1 Curvas de polarización para extrapolación de pendientes de Tafel.	46
2.1.1.1 Obtención de una curva de Tafel.	46
2.1.1.2 Ramal anódico y mecanismos electroquímicos presentes.	47
2.1.1.3 Ramal catódico y mecanismos electroquímicos presentes.	47
2.1.1.4 Parámetros extraíbles para obtención de velocidades de corrosión.	47
2.1.1.5 Transformación de densidad de corriente a velocidad de corrosión.	47
2.1.1.6 Limitaciones y alcances de la técnica.	48
2.1.2 <i>Resistencia a la polarización (R_p).</i>	48
2.1.2.1 Parámetros para obtención de velocidades de corrosión.	49
2.1.2.2 Proveniencia de la ecuación de Stern-Geary.	51
2.1.2.3 Limitaciones y alcances de la técnica.	51

Parte II. 2.2 Técnicas electroquímicas de corriente alterna

2.2.1 Impedancia electroquímica.	52
2.2.1.1 Fasores: Impedancia y admitancia.	53
2.2.1.2 Contribuciones de reactancia.	54
2.2.1.3 Análisis mediante circuitos equivalentes.	55
2.2.1.4 Diagramas de Nyquist.	56
2.2.1.5 Sistema controlado por transferencia de carga.	57

2.2.1.6 Sistema controlado por transferencia de carga y difusión.	57
2.2.1.7 Sistema controlado por transferencia de carga y adsorción de especies.	58
2.2.1.8 Parámetros útiles para la estimación de la velocidad de corrosión.	58
2.2.1.9 Limitaciones de la técnica.	58

Parte III. 2.3 Técnicas de caracterización química en las probetas

2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).	59
2.3.1.1 Interpretación de resultados.	59

Capítulo 3. Método Científico para obtención de Resultados

Parte I. 3.1 Hipótesis	61
Parte II. 3.2 Objetivos	62
Parte III. 3.3 Metodología Experimental	63
3.3.1 Material y Equipo	64
3.3.1.1 Preparación de solución Kokubo.	65
3.3.1.2 Preparación de soluciones Fosfatantes.	66
3.3.1.3 Preparación de Solgel.	66
3.3.1.4 Preparación de Probetas para Pruebas.	68
3.3.1.4.1 Blancos.	68
3.3.1.4.2 Fosfatos.	68
3.3.1.4.3 Solgel.	69
3.3.1.4.4 Solgel con Niobio.	70
3.3.1.5 Acondicionamiento de Celda para Pruebas Electroquímicas.	71
3.3.1.6 Equipo Potenciodinámico para Polarizaciones, GillAC y Biologic.	71
3.3.2 Experimentos a partir de técnicas electroquímicas	71
3.3.2.1 Procedimiento para realizar Pruebas de E vs t (Ruido electroquímico).	71
3.3.2.1.1 Extracción y manejo de datos del Biologic.	72
3.3.2.2 Procedimiento para realizar Pruebas de polarización de alto Campo (CP).	72
3.3.2.2.1 Extracción y manejo de datos del GillAC.	72
3.3.2.3 Procedimiento para realizar Pruebas de Resistencia a la Polarización (Rp).	72
3.3.2.3.1 Extracción y manejo de datos del GillAC.	73
3.3.2.4 Procedimiento para realizar Pruebas de Impedancia electroquímica (EIS).	73

3.3.2.4.1 Extracción y manejo de datos del GillAC.	75
3.3.2.5 Realización de análisis químico por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).	75

Capítulo 4. Resultados de Caracterización Electroquímica y Química

Parte I. 4.1 Resultados de Pruebas de Bajo campo por Impedancia electroquímica en función del tiempo

4.1.1 Principales Tendencias de Nyquist, para sistemas estudiados.	76
4.1.1.1 Magnesio desnudo.	76
4.1.1.2 Magnesio con tratamiento de c.q. fosfatos a pH 11.	77
4.1.1.3 Magnesio con tratamiento de c.q. fosfatos a pH 9.	79
4.1.1.4 Magnesio con tratamiento de c.q. fosfatos a pH 8.	80
4.1.1.5 Magnesio con recubrimiento de solgel de TiO ₂ puro.	81
4.1.1.6 Magnesio con recubrimiento de solgel de TiO ₂ + Nb.	82
4.1.1.6.1 Nyquist para variantes de concentración y tiempo de Nb.	82
4.1.2 Resultados de Cdl vs t, Rtc vs t y Constante de tiempo (RC) para Sistemas estudiados.	84

Parte II. 4.2 Resultados de pruebas de bajo campo por resistencia a la polarización (Rp) en función del tiempo

4.2.1 Resultados de Rp vs t para cada sistema.	86
4.2.2 Resultados de velocidades de corrosión para cada sistema.	92

Parte III. 4.3 Resultados pruebas de alto campo por Curvas de Polarización (CP) 95

4.3.1 Presentación de Curvas de Polarización como 'Ecorr vs log i' para cada sistema.	95
4.3.2 Presentación de Curvas de Polarización como 'η vs log i' para cada sistema.	96
4.3.3. Resultados de pendientes de Tafel obtenidas y velocidades de corrosión para cada sistema.	97

Parte IV. 4.4 Comparación de Vel corrosión con vel.de regeneración ósea 104

4.4.1 Resultados de resistencia a la Polarización (Rp): Comparaciones y eficiencias relativas.	104
4.4.2 Resultados de Aproximaciones de Tafel (CP): Comparaciones y eficiencias relativas.	108

Parte V. 4.5 Resultados de Caracterización Química por Técnicas de Microscopía electrónica de Barrido (MEB)	
4.5.1. Caracterización Superficial de especies para probetas de Fosfatos.	110
4.5.1.1 pH 11	111
4.5.1.2 pH 9	112
4.5.1.3 pH 8	114
Parte VI. 4.6 Resultados de Caracterización Metalográfica ó Morfológica según sea el caso de Apariencia Superficial	
4.6.1 Magnesio Puro.	115
4.6.2 Magnesio modificado con fosfatos.	115
4.6.2.1 Magnesio modificado con fosfatos pH 11	116
4.6.2.2 Magnesio modificado con fosfatos pH 9.	116
4.6.2.3 Magnesio modificado con fosfatos pH 8.	117
Capítulo 5. Discusión y análisis de Resultados	
Parte I. 5.1 Impedancia Electroquímica	
5.1.1 Elementos de circuito que simulan mejor las etapas de los sistemas e Interpretación del comportamiento electroquímico como parte de fenómenos físicos.	119
5.1.2 Mecanismos de Transporte de Carga o Masa controlantes en cada sistema.	120
Parte II. 5.2 Resistencia a la Polarización (Rp)	
5.2.1 Análisis y comparación de la evolución de los valores Vcorr obtenidos de Rp entre los sistemas y respecto al tiempo.	132
5.2.2. Interpretación del comportamiento electroquímico como parte de fenómenos físicos.	133
Parte III. 5.3 Curvas de Polarización	
5.3.1 Comparación de valores de Vcorr obtenidos de CP respecto a los obtenidos de Rp.	135
5.3.2 Interpretación del comportamiento electroquímico como parte de fenómenos físicos.	136
Parte IV. 5.4 Anomalías e inconvenientes con la aplicación deseada (biomaterial)	
	137

Capítulo 6. Conclusiones

Parte I. 6.1 Conclusiones 138

Parte II. 6.2 Recomendaciones 140

Bibliografía 141

Anexos 144

A1. Gráficas Completas de Resultados de Impedancia a través del tiempo: 145

Diagramas de Nyquist, Bode y Theta para cada sistema y prueba

A2. Resultados de Gráficas y tablas de datos obtenidos por: Aproximaciones 168

de semicírculo en Diagrama de Nyquist para las curvas de cada sistema

A3. Gráficas de R_p para cada sistema: $E(V)$ vs $i (A/cm^2)$ 188

A5. Ampliación de Gráficas de Curvas de Polarización 193

$E(V)$ vs $\log i (A/cm^2)$

A6. Resultados complementarios de análisis químico por Microscopía 197

Electrónica de Barrido (MEB).

INTRODUCCIÓN

APLICACIÓN DEL Mg PARA BIOMATERIALES

El Magnesio y las aleaciones base magnesio se han empleado recientemente para la fabricación de prótesis de soporte mecánico y sujeción temporal como parte del proceso de recuperación y fijación de tejido, es decir la osteosíntesis^[3].

El objetivo principal que se busca con las prótesis temporales es que puedan degradarse dentro del cuerpo del receptor a una tasa o velocidad de corrosión controlada y específica, para con ello prescindir de la necesidad de volver a intervenir quirúrgicamente al paciente para retirar estas piezas. Una vez especificada la aplicación, los materiales que se proponen para conformar piezas de implantes deben pasar por un amplio proceso de estudio y caracterización química, electroquímica, mecánica y finalmente compatibilidad biológica ó biocompatibilidad. Estas últimas son pruebas estrictas y restrictivas que involucran el contacto del material en medio biológico celular, tisular y sistémico, que deben superarse con éxito en las diferentes fases de análisis: in vitro, in vivo, preclínicas y clínicas.

Todo esto se procura para que las piezas que se inserten en un organismo vivo cumplan con todas las características para no ser rechazadas por problemas de biocompatibilidad y evitar provocar padecimientos derivados de su descomposición o reacción con agentes bioquímicos del cuerpo huésped.

El área de acotación del presente trabajo consiste únicamente en la etapa electroquímica^[25]. En dicha etapa se somete el material a pruebas electroquímicas de corriente directa (como Resistencia a la Polarización^[29], Curvas electroquímicas en zona catódica y anódica para extrapolación de Tafel^[28] y barridos cíclicos para interpretación del comportamiento de histéresis frente a un mecanismo de corrosión libre, localizada o uniforme) y

de corriente alterna^[30] (pruebas de impedancia electroquímica) para determinar la velocidad de corrosión de un material propuesto en un medio electrolítico que simule con la mayor semejanza las propiedades y componentes de los fluidos en los cuales estaría inmerso el material en el cuerpo humano. Sin embargo, el tipo de fluidos corporales que entran en contacto con una prótesis temporal de soporte óseo son especialmente agresivos y el magnesio y las aleaciones base Mg sufren corrosión muy rápida en el cuerpo^[24]. Es por ello que además de la determinación del parámetro de tasa de corrosión, la determinación del mecanismo de corrosión de los materiales propuestos debe identificarse e investigarse, partiendo del estudio de un sustrato simple a través de la vía experimental. El sustrato seleccionado es Mg puro obtenido a través de fundición.

Se plantea la solución de Kokubo^[20,27] como electrolito de pruebas, desarrollada por el profesor Tadashi Kokubo, que se ha empleado recientemente de manera amplia en estudios de biocompatibilidad pues incluye componentes orgánicos e inorgánicos que simulan aceptablemente los fluidos corporales.

Como se hizo mención previa, el ajuste de la tasa de degradación (vía corrosión) de las partes de un implante se debe principalmente al empleo de modificaciones superficiales, que van desde modificación química hasta la producción de películas delgadas de recubrimiento, siendo las últimas propuestas para mantener un nivel controlado de corrosión en aleaciones en los distintos medios en donde se coloquen. Es de reciente conocimiento que el TiO_2 ^[15,16,18,23] empleado puro o bien mezclado con algún agente dopante^[10] como son sales de tierras raras de Ce, La o Nb^[21] parece ser de bajo impacto en el ser humano, de modo que pudiera ser una buena solución aplicar una capa delgada que permita que el Magnesio y las aleaciones de Mg sufran corrosión controlada^[19] para que se degrade el material en los términos médicos necesarios. Otra opción interesante a evaluar es la vía de modificación química superficial, al

lograr una pasivación química con soluciones fosfatantes^[13,26] y observar el efecto que se tiene en las propiedades de la pasivación a diferentes pH.

Es por ello que para lograr la caracterización electroquímica, que resulta el objeto de esta tesis, se propone la evaluación de Mg puro como sustrato y Mg tratado a través de la vía de conversión química superficial (pasivación electroquímica a través de sales de fosfatos a diferentes pH) y Mg tratado con recubrimientos por medio de la técnica solgel^[15,17,18], utilizando como precursor de Óxido de Titanio (TiO_2) a diferentes tiempos de inmersión en ausencia de agentes dopantes y también recubrimientos via solgel de Óxido de Titanio en presencia de sales de Nb a dos diferentes concentraciones y dos diferentes tiempos de inmersión, esperando que dichas sales funcionen como inhibidores de la corrosión del sustrato. Todo lo anterior en solución fisiológica simulada Kokubo a través del uso de técnicas electroquímicas de corriente directa y alterna y el análisis de los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO

Parte I.

1.1 Detalles de la Introducción

La osteosíntesis ^[1] es el proceso de intervención de fracturas y fisuras que consiste en la realización de procedimientos quirúrgicos de unión y fijación de las partes óseas a través de placas, tornillos, hilos o cualquier otro tipo de pieza de unión; pudiendo promover la posterior recuperación de las uniones naturales óseas, o no.

1.1.1 Prótesis para Osteosíntesis

Cuando el objetivo es promover la recuperación de las uniones naturales óseas, se seleccionan implantes temporales que generalmente se fijan como auxiliares de soporte alrededor del hueso y en los casos de pérdida total de la pieza, se fijan como soporte de piezas protésicas definitivas.

Como se menciona anteriormente, el fin perfecto de las prótesis e implantes temporales es que puedan degradarse dentro del cuerpo del receptor a una tasa o velocidad de corrosión controlada y específica, para con ello prescindir de la necesidad de volver a intervenir quirúrgicamente al paciente para retirar estas piezas que son principalmente placas, clavos y tornillos, ya que como sustitutas de piezas óseas, fungen como un medio de crecimiento del hueso mientras que se van degradando.

1.1.2 Estado del Arte en Materiales para Osteosíntesis

Estudios previos se realizaron con aleaciones base Ti y aceros inoxidable. Lo que se pretende desde estudios reportados desde 1990 ^[2] hasta publicaciones recientes ^[3] es poder controlar la biocompatibilidad y la cinética de degradación de los materiales que conforman un implante temporal al punto de ajustar la velocidad de corrosión a cada caso particular de velocidad de regeneración de pieza ósea del respectivo paciente a través del control de las propiedades mecánicas, eléctricas y de resistencia a la corrosión tanto del sustrato como de la superficie del implante^[4].

Actualmente se emplean polímeros de tipo PLA (ácido poliláctico isómeros D y L), PGA (Ácido poliglicólico), TMS (Carbonato de trimetileno), PSD (Polidioxanona) así como materiales compósitos (fosfato de calcio con combinación de polímeros) [4] sin embargo estos materiales tienen un campo de aplicación limitado por sus bajas propiedades mecánicas que sólo permiten colocarlos en zonas de baja tensión, corte (cerámicos) y compresión (polímeros).

1.1.3 Propiedades generales y aplicaciones en Biomateriales del Magnesio

El magnesio y las aleaciones base Mg sufren corrosión muy rápida en el cuerpo dado que son muy activas y el tipo de fluidos corporales que entran en contacto con una prótesis temporal son especialmente agresivos. Las propiedades pertinentes para las aplicaciones en biomateriales son: biocompatibilidad, de tipo biomecánica, resistencias a la corrosión, cinética-mecanismos de biodegradación, resistencias mecánicas, como el módulo de Young cercano a valores óseos, resistencias al corte, compresión, tensión, desgaste y fatiga. A la vez, el desempeño de un implante depende de los procesos de diseño, modificación de la pieza, como lo muestra la figura 1.1:

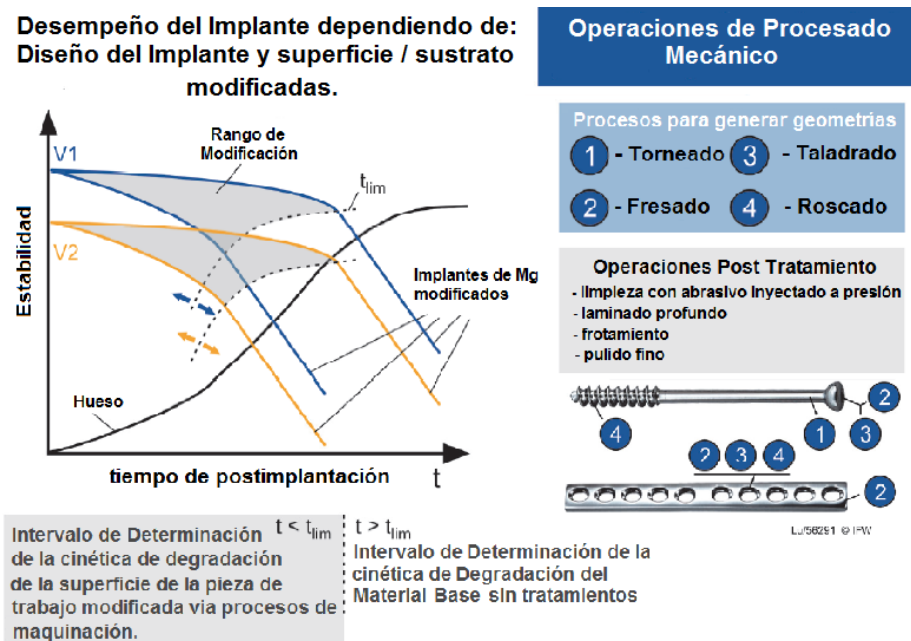


Figura 1.1 Esquema de relación de desempeño de implantes modificados vs. recuperación del hueso y procesos de maquinado de implantes para propiedades mecánicas.

1.1.4 Regeneración ósea: procesos y datos de cinética

El proceso de incorporación biológica de injertos, prótesis u otro sustituto óseo se lleva a cabo en cinco fases, como se menciona en la tesis doctoral referida en [31]:

- Fase I: Corresponde a una fase de inflamación y proliferación celular en el lecho receptor, proceso que involucra desde minutos hasta horas.
- Fase II: Se produce la osteoinducción, hecho que transcurre entre uno y cuatro días.
- Fase III: Comienzan a aparecer los osteoblastos que se encargan de la síntesis de matriz ósea, este proceso se produce entre los cuatro y siete días.
- Fase IV: Se desarrollan los fenómenos de osteoconducción que generan la revascularización y la neoformación ósea, hecho que involucra meses.
- Fase V: Se produce la remodelación del hueso neoformado influenciada por diferentes factores mecánicos, proceso que puede tardar desde uno a diez años.

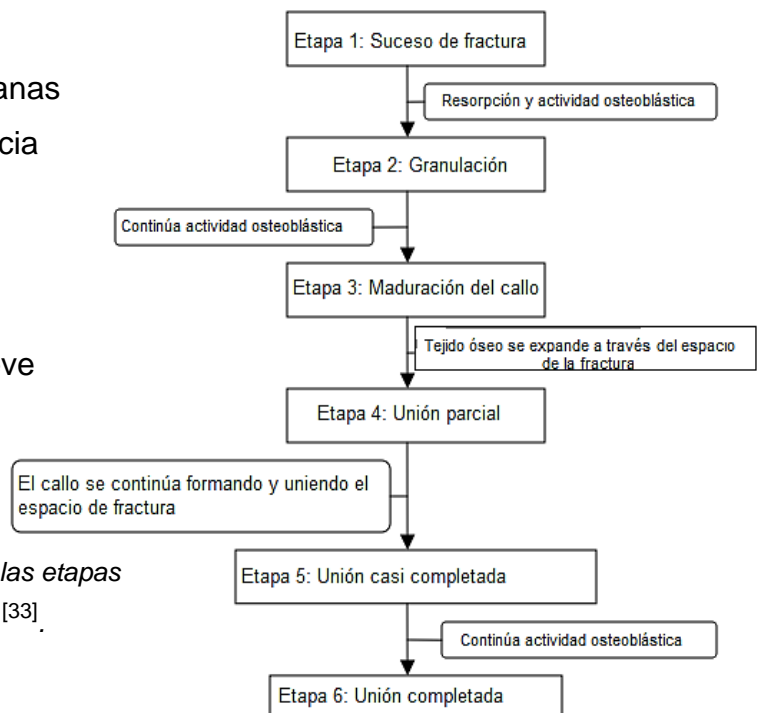
Sin embargo, el proceso de reparación ósea (después de fracturas, fisuras, remoción de secciones) se lleva a cabo un poco diferente:

La reparación del tejido mineralizado comienza a partir a la fase III, sin embargo la síntesis de matriz ósea no es necesaria, dado que el tejido ya ha sido estabilizado. La regeneración de hueso o curación comienza cuando los vasos sanguíneos y el tejido conectivo llenan la herida.

Después de un periodo de 2 semanas el proceso de celularización se inicia con células mesenquimáticas que derivan a células productoras de hueso llamadas osteoblastos.

En la figura 1.2 se muestra un breve resumen del proceso de sanación de una fractura.

Figura 1.2 Diagrama de flujo señalando las etapas del proceso de sanación de una fractura [33].



1) Cuando se trata de secciones de hueso completamente separadas y que han sido previamente alineadas externamente por férulas o unidas internamente por piezas metálicas como tornillos o placas, la curación continúa de la manera siguiente:

Los osteoblastos llenan los huecos o secciones separadas con osteoides que componen la matriz biológica del hueso, **a una tasa de llenado de 1 a 2 $\mu\text{m}/\text{día}$** que se mineraliza después de 10 días. El tejido se mineraliza para formar uniones entre secciones separadas menores a 0.5mm de hueso estabilizado o bien para unir secciones subsecuentes, en directa aposición.

Algunos osteoblastos se quedan atrapados en la matriz biológica que se mineraliza y se convierten en los osteocitos, responsables de la osteoconducción y la traducción mecánica a través del tejido. El nuevo hueso aun así es frágil y poroso. No está completamente reforzado, por lo que sólo funge como un andamio para la proliferación de más cuerpos celulares como osteoblastos y osteoclastos que incrementarán su grosor, propiedades de resistencia y remodelarán su forma. Se puede apreciar todo este proceso, así como el proceso siguiente en la figura 1.3:

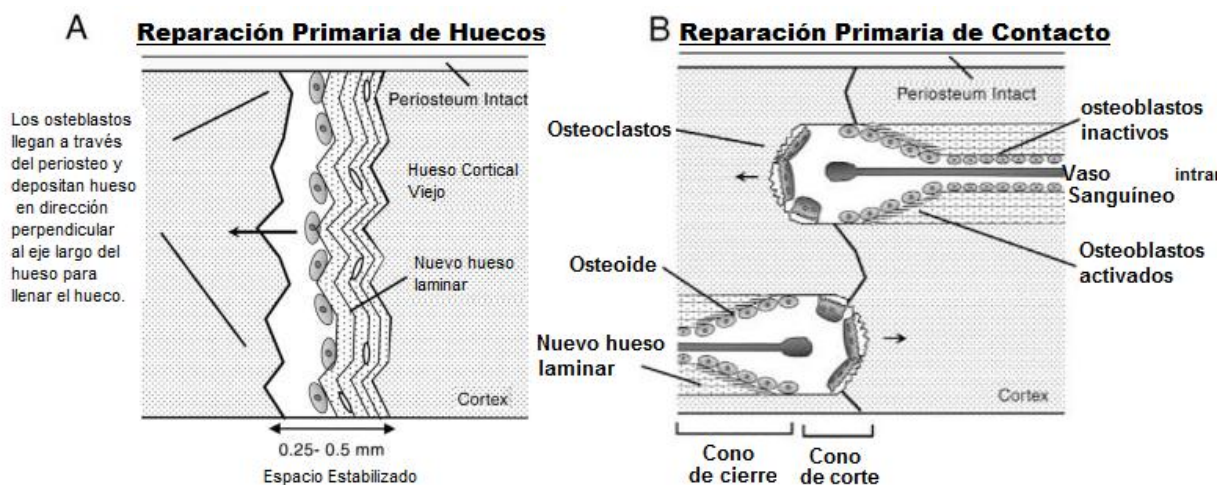


Figura 1.3 Tipos de reparación de hueso. A) Proceso correspondiente al punto 1 (reparación de huecos). B) Proceso correspondiente al punto 2 (reparación de secciones con unión directa).

2) Cuando se trata de reparación por contacto, ésta ocurre cuando existe unión directa entre terminaciones de hueso fracturado. A veces se colocan prótesis de sujeción como placas. En estos casos el hueso laminar se forma a lo largo de la línea de fractura. Las secciones de hueso necrótico se remueven por osteoclastos (el tipo óseo de células macrófagas) al liberar éstos enzimas proteasas lisosomales; posteriormente iones H^+ se

bombean a lo largo de la membrana osteoclástica para que al crear un microambiente ácido sea más fácil digerir las secciones mineralizadas del hueso necrótico, previo a la incorporación de nuevo hueso para realizar la reparación ósea. **Los osteoclastos son capaces de cortar hueso en función de la orientación del tejido óseo: a una tasa de 20 a 40 μ /día cuando se trata de tejido paralelo a la sección ósea longitudinal, y de 5 a 10 μ /día con secciones perpendiculares al eje longitudinal del hueso.** Capilaridades se forman alrededor de las secciones osteoclásticas, proveyendo nutrientes al tejido que está siendo reparado. Detrás de estas secciones, filas de osteoblastos se alinean depositando capas de osteoides, que se conocen como conos de cierre de tejido. Posteriormente las filas de osteoides se mineralizan como se describe en el proceso de formación de andamios, descrito en los párrafos anteriores.

Cuando el hueso no ha sido estabilizado, se debe realizar una estabilización previa a la proliferación de tejido y a la mineralización, como se muestra en la figura 1.4:

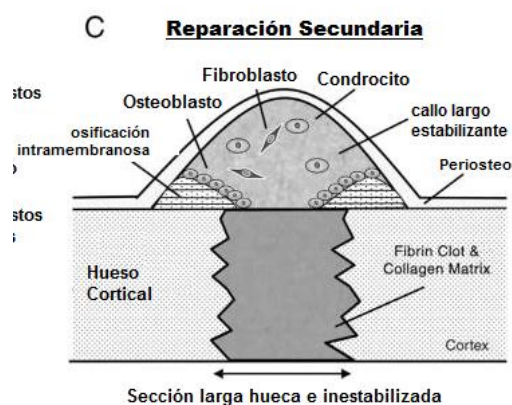


Figura 1.4 Reparación secundaria. Ocurre cuando la sección hueca es larga (>5mm)

Un estudio se realizó para conocer el tiempo de regeneración ósea promedio de los huesos a través de la observación de radiografías^[33], se estudiaron diferentes huesos de una muestra de personas de diferente sexo, edad y raza, datos estadísticos generales se pudieron obtener, los cuales permiten la visualización de un panorama para comparar la velocidad de regeneración de hueso con la velocidad de degradación de implantes, se muestran en la

Tabla 1. Estadística básica para duración de cada etapa de sanamiento de fractura^[33].

Etapas	No. fracturas	Media (días)	Desviación Estándar	coeficiente de variación
1	74	.22	1.317	5.97
2	130	22.37	17.195	.77
3	110	79.42	64.887	.82
4	107	116.96	78.919	.67
5	40	124.20	74.048	.60
6	28	260.86	114.570	.44

1.1.5 Medios Fisiológicos Simulados : SBF Kokubo

Como se mencionó, la solución de Kokubo fue desarrollada por el profesor Tadashi Kokubo et.al. [20], una solución acelular con concentraciones de iones inorgánicos similares a aquellas encontradas en los líquidos o fluidos extracelulares humanos, también llamados líquidos intersticiales en pro de reproducir la formación de apatita en materiales bioactivos en la etapa de pruebas de biocompatibilidad in vitro. Su empleo reciente es amplio, no sólo en la etapa in vitro sino también en etapas previas o posteriores para la formación de apatita (hueso) en varios materiales bajo condiciones biomiméticas. Esta solución comúnmente se llama SBF (synthetic/simulated body fluid) o solución Kokubo. (J. Non-crystalline Solids, 120, 138-151, 1990). Recientemente se le ha considerado que es escasa en contenido de bicarbonato en relación al plasma humano. Dicha solución se empleará en este trabajo.

Los componentes de dicha solución se enlistan a continuación en la tabla 2:

Tabla 2. Componentes, cantidades y orden de adición para preparar solución Kokubo.

Orden	Reactivo	Especificaciones	Cantidad
#1	NaCl	Pureza min. 99.5%	7.996 g
#2	NaHCO ₃	Pureza (después de secado) min. 99.5-100.3%	0.350 g
#3	KCl	Pureza min. 99.5%	0.224 g
#4	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	Pureza min. 99.0%	0.1764g (s/hidrat.)
#5	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Pureza min. 98.0%	0.305 g
#6	1 kmol/m ³ HCl	87.28 mL a 35,4% de HCl se diluyen en 1000 mL con uso de pipeta volumétrica.	40 cm ³
#7	CaCl ₂	Pureza min. 95.0% Usar después de secado a 120 °C por más de 12h	0.278 g
#8	Na ₂ SO ₄	Pureza min. 99.0%	0.071 g
#9	(CH ₂ OH) ₃ CNH ₂	Pureza (después de secado) min. 99.9%	6.057 g
#10	1 kmol/m ³ HCl	(Ver arriba)	Ajuste del pH con solución HCl previamente utilizada

Esta solución fisiológica simulada no es la única que se emplea, sin embargo y a pesar de la cantidad de bicarbonatos, simula bastante bien a nivel de medio corrosivo las condiciones corporales. A continuación en la tabla 3 se muestran otras soluciones fisiológicas simuladas a partir de la Kokubo.

Tabla 3. Modificación de la concentración de especies para preparar versiones de SBF.

Modificación de la concentración de iones.

Solución	Concentraciones (mol/m ³)								pH	Agente Buffer
	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻		
1.5SBF	213.0	7.5	2.3	3.8	221.7	6.3	1.5	0.8	7.25	A
SBF(7.5)	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5	7.50	B
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5	7.25	B

Buffer A: (CH₂OH)₃(CNH)₂ 75 mol/m³, cantidad apropiada (app. 67.5 mol/m³) of HCl.

Buffer B: (CH₂OH)₃(CNH)₂ 50 mol/m³, cantidad apropiada (app. 45 mol/m³) of HCl.

Parte II.

1.1 Electroquímica

Los procesos químicos que involucran la pérdida o ganancia de electrones conforman se conocen como procesos electroquímicos. Al fabricar aleaciones (o metales puros en su estado reducido) es necesario invertir grandes cantidades de energía para extraer los metales (elementos de estado de oxidación 0) de sus estados combinados: menas (conglomeraciones de minerales) y minerales (compuestos neutros tales como óxidos, carbonatos, nitratos, fosfatos, sulfuros). Los metales no son termodinámicamente estables y buscan retornar a su estado más estable.

1.1.1 Termodinámica de la corrosión y serie de fuerza electromotriz general (actividad del Mg).

La corrosión por ende es el proceso de transformación que sufre un metal cuando está rodeado de una atmósfera electrolítica, buscando el estado de mayor estabilidad termodinámica a través de reacciones electroquímicas (de oxidación) que le confieren carga positiva y lo convierten en un catión (ion con carga positiva) en el medio

electrolítico, o bien lo hacen reaccionar de su estado catiónico hasta formar un compuesto neutro al combinarse con elementos como Oxígeno (O), Nitrógeno (N), Hidrógeno (H) presentes como gases en la atmósfera que los rodea y compuestos como el agua (H₂O).

Para que un sistema electroquímico se convierta en un sistema de corrosión debe existir: **a)** una diferencia de potencial electroquímico entre dos especies; **b)** un ánodo ó área de un material donde una reacción de oxidación electroquímica produzca o ceda electrones, para con ello ganar carga positiva; **c)** un cátodo ó área de un material donde una reacción de reducción electroquímica consuma ó gane electrones, para con ello ganar carga negativa; **d)** conductores de iones o átomos cargados, el medio ó electrolito para conducir iones y los metales de la celda para conducir electrones. Estos son los elementos de una celda electroquímica de corrosión.

La corrosión no es un fenómeno deseable, en realidad se busca impedirla. Si uno de los anteriores elementos falta en un sistema electroquímico, no existirá corrosión.

Una vez que un metal entra en contacto con un ambiente electrolítico que contenga (iones), se presenta un fenómeno de solvatación y un posterior reordenamiento de estos iones en una región de la interfase metal-electrolito. Esta región es conocida como “doble capa eléctrica” o “doble capa de Nerst” y tiene propiedades y magnitud que la caracterizan. Lo que produce la *diferencia de potencial eléctrico* a través de la interfase metal-electrolito, que es la fuerza impulsora necesaria para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo es precisamente la separación de cargas que ocurre en la doble capa de Nerst.

Con el estudio de la electroquímica, se han identificado las reacciones redox (generadoras de cambios en el estado de oxidación de los metales para formar cationes y aniones pero no los combinan), reacciones de pH (generan cambios al combinar cationes con aniones produciendo cambios de carácter ácido-base) y reacciones mixtas (produciendo cambios en el estado de oxidación y de carácter ácido-base) que al plasmarlas juntas con otros parámetros como son constantes de equilibrio y productos de solubilidad generan diagramas de equilibrio con ejes de Potencial Electroquímico (E)

como ordenadas y potencial de hidrógeno o carácter ácido-base (pH) como absisas, conocidos como Diagramas de Pourbaix.

El Mg es un metal que en la serie de fuerza electromotriz (SFE) se caracteriza porque en su Potencial de equilibrio (E_0) es de los más electronegativos. Mientras que el E_0 predice si un metal se corroerá, la serie galvánica (ranking de materiales por nobleza ó reactividad) predice si un metal en un cierto electrolito reaccionará presentando corrosión antes que otro. La figura 1.5 presenta la SFE:

Sistema	Semireacción de Reducción			Potencial E° (V) vs ENH a 25°C
Más Activo				
K^+ / K	$K^+ + 1e^-$	\rightleftharpoons	K	-2.92
Na^+ / Na	$Na^+ + 1e^-$	\rightleftharpoons	Na	-2.714
Ca^{2+} / Ca	$Ca^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Ca	-2.87
Na^+ / Na	$Na^+ + 1e^-$	\rightleftharpoons	Na	-2.714
Mg^{2+} / Mg	$Mg^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Mg	-2.38
Al^{3+} / Al	$Al^{3+} + 3e^-$	\rightleftharpoons	Al	-1.66
H^+ / H_2	$2H^+ + 2e^-$	\rightleftharpoons	H_2	0.000
$Hg_2^{2+} / 2Hg$	$Hg_2^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	2Hg	0.798
Pt^{2+} / Pt	$Pt^{2+} + 2e^-$	\rightleftharpoons	Pt	1.19
Au^{3+} / Au	$Au^{3+} + 3e^-$	\rightleftharpoons	Au	1.500
Más Noble				

Figura 1.5 Serie de fuerza electromotriz estándar (fem) a 25°C, en sentido de reducción.^[5]

El agua de mar contiene alrededor de 3.5% NaCl lo que representa alrededor de 35g/L y la SBF Kokubo contiene 7.996g/L, sin embargo los valores de serie galvánica con agua de mar pueden ser buena referencia para lo que se podría presentar en Kokubo. Al ser el Mg el metal más activo, es el primero en liberar sus iones en electrolito con NaCl. La figura 1.6 presenta la serie galvánica:

+ Activo o Anódico	Magnesio y Aleaciones de Magnesio (en ese orden) Zinc Acero Galvanizado Aluminio 1100 y 2024 (en ese orden) Acero Hierro Dulce y Colado (en ese orden) Acero Inoxidable 13% Cr, tipo 410(Activo) Soldaduras Pb – Sn y Plomo (en ese orden) Estaño Cobre Níquel (pasivo) Aleación 76 Ni – 16 Cr 7 Fe (pasiva) Acero Inoxidable 18 – 8. tipo 304 (pasivo) Plata Gráfico Oro y Platino (en ese orden)
+ Noble o Catódico	

Figura 1.6 Serie galvánica en agua de mar de algunos materiales metálicos.^[6]

1.1.2 Diagramas de Pourbaix en componentes de Kokubo.

Los diagramas de Pourbaix son representaciones gráficas de la termodinámica electroquímica de un sistema. Al predecir las reacciones que pueden llevarse a cabo, delimitan regiones de predominancia para las especies resultantes de esas reacciones. Toman en cuenta posibles equilibrios en medio acuoso (reacciones como las comentadas en el subtema anterior) como funciones del pH y del potencial, derivando especies iónicas, sólidas y complejas. Las especies tienen una región de prevalencia dependiendo de su naturaleza: iones (zona de corrosión), compuestos (zona de pasividad) y metales (zonas de inmunidad), como se muestra en figura 1.7:

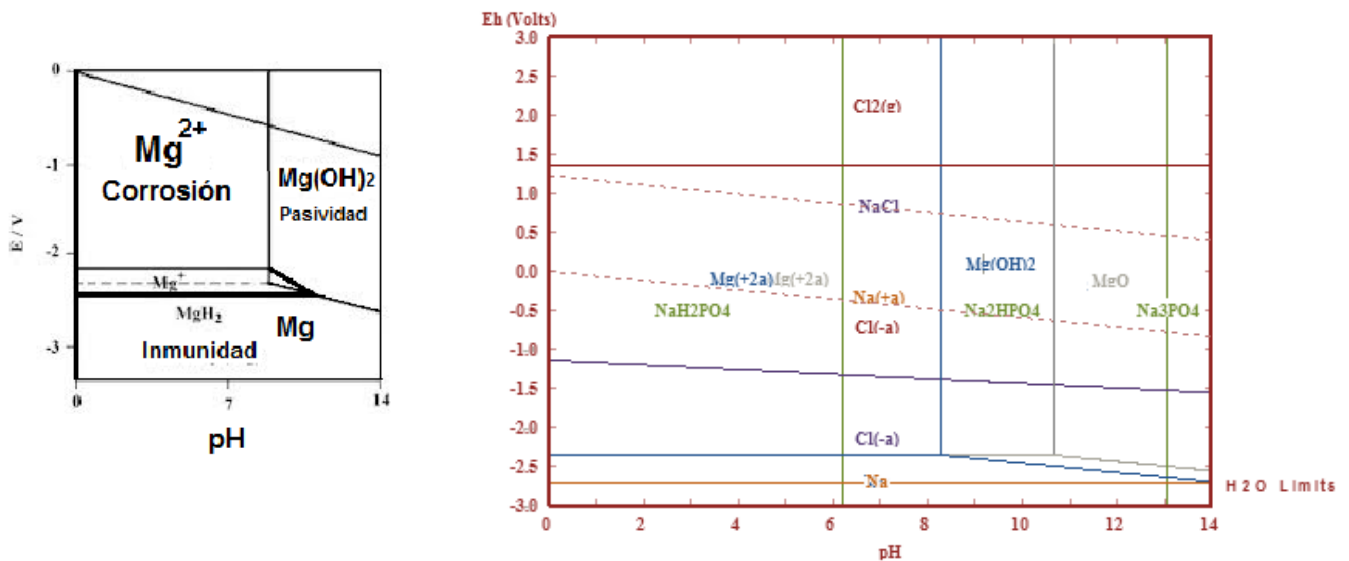


Figura 1.7 Diagramas de Pourbaix a) Zonas de Predominancia para Mg. b) Diagramas de Pourbaix superpuestos de cada grupo de especies Mg-O-H, Cl-O-H, P-O-H, Na-O-P, que se presentan en un sistema Mg-Electrolito SBF Kokubo. Realizados a partir de software HSC versión 5.11

No se presenta un diagrama de Pourbaix combinado porque el objetivo es mostrar todas las especies compitiendo para combinarse en cada zona.

1.1.3 Cinética Electroquímica de un sistema de corrosión.

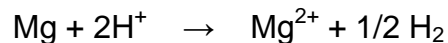
A diferencia de la termodinámica electroquímica (posibilidad de ocurrencia de un fenómeno en un sistema al equilibrio), la cinética electroquímica se centra en las relaciones Potencial (E) – corriente eléctrica (I) ya que a través de conocer los potenciales que alcanza un electrodo cuando una corriente eléctrica pasa a través de la

interfase electrodo-electrolito se describe una polarización o comportamiento fuera del equilibrio, lo que permite determinar la velocidad de ocurrencia del fenómeno.

1.1.4 Teoría del potencial mixto.

La teoría del potencial mixto postula que la reacción neta de corrosión es el resultado de dos o más reacciones electroquímicas de media celda que ocurren simultáneamente en la superficie metálica, usando las relaciones entre densidad de corriente, i (que viene teniendo el significado de 'velocidad de reacción electroquímica') y el sobrepotencial (fuerza electromotriz). Se asume que las reacciones anódicas y catódicas ocurren en cualquier sitio de la superficie y que están cambiando constantemente, distribuyendo estadísticamente las reacciones individuales.

Bajo el ejemplo del caso de la corrosión del Mg en medio ácido, la reacción neta se escribe de la siguiente manera:



En las reacciones electroquímicas los dos sistemas electroquímicos presentes en equilibrio Mg/Mg^{2+} e H^+/H_2 buscan mantener un equilibrio sobre la superficie metálica, sin embargo, el proceso de corrosión que se genera lo impide. Esto se debe a la existencia de un flujo de corriente entre el ánodo y cátodo, y por tanto, ninguno de los sistemas electroquímicos está en equilibrio. De esto se desprende que tanto el sistema anódico como el sistema catódico se desvían de sus potenciales de equilibrio, es decir, se polarizan, alcanzando ambos un potencial común, lo cual significa que la corriente anódica que pasa por el electrodo metálico, definida como i_a , se iguala a la corriente catódica que pasa por el electrodo auxiliar, definida como i_c . El potencial uniforme al que se llega sobre la superficie metálica es el potencial de corrosión E_{corr} .

Y donde se presenta el equilibrio entre la velocidad de oxidación (i_a) y la velocidad de reducción (i_c) dentro del fenómeno de corrosión es la coordenada (i_{corr} , E_{corr}).

Esto se observa de manera gráfica en la relación corriente/potencial para un sistema de electrodos en la figura 1.8. ^[5]

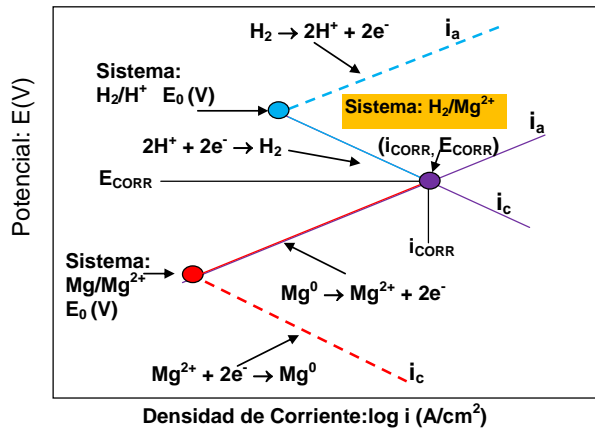


Figura 1.8 Relación de corriente/potencial para una mezcla de sistema de electrodos, consistiendo en dos reacciones electroquímicas.^[6]

1.1.5 Mecanismos de corrosión en medios salinos.

Los mecanismos de corrosión son la serie de reacciones, condiciones del electrolito y factores geométricos, metalúrgicos y ambientales que originan una presentación particular del fenómeno macroscópico de la corrosión. Estos pueden ser de tipo uniforme y localizados como se muestra en fig. 1.9:

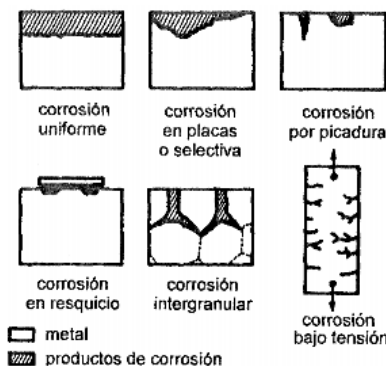


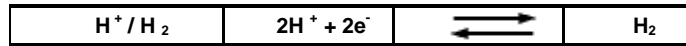
Figura 1.9 Mecanismos de corrosión.^[7]

Bajo este punto de vista la corrosión se puede generar por defectos internos (segregaciones de un elemento aleante, distinta orientación cristalina, bordes de grano con composición distinta, distinto grado de deformación, partículas contaminantes, inclusiones no metálicas) y superficiales (distinta orientación cristalina de los granos de la superficie, defectos de maquinado superficial, ángulos rectos que formen resquicios en la superficie) del material o metal; también por heterogeneidades del electrolito (diferencias de concentración de oxígeno, diferencias de flujo, diferencias de temperatura del medio, de pH y concentración de sales, de potencial) y por simples características del sistema (geometría de cavidades, presencia de iones altamente

agresivos, presencia de tensión ó compresión en el material). En medios salinos, los mecanismos que predominan son de tipo localizado.

1.1.6 Efecto Catódico del Potencial

El $E^0_{\text{Mg-Kokubo}} = (-1.8, -2.2) \text{ V}$. Al establecer celdas electroquímicas a esos valores de potencial tan catódicos, muchas reacciones secundarias de reducción de especies se llevan a cabo, en particular la reacción de reducción de Hidrógeno:



1.1.7 Efecto de Cloruros en el sistema de estudio

Los cloruros son un tipo de aniones especialmente agresivos, que al combinar su efecto con un electrolito en reposo con la alta actividad del Mg en una celda galvánica de constante producción de $\text{H}_2(\text{g})$ y Mg^{2+} que a su vez genera diferencias en la concentración de oxígeno del electrolito, propicia la generación de fenómenos de corrosión localizada como son picaduras (al tener defectos superficiales de las probetas y una $[\text{Cl}^-]$ alta en el seno del electrolito) y crevice (al tener un arreglo de celda que genere resquicios o ángulos rectos en zonas de bajo flujo de electrolito). Sin embargo, la $[\text{Cl}^-]$ influye en la manifestación de la corrosión al afectar la presencia de $\text{O}_2(\text{g})$, acatando la siguiente tendencia presentada en la figura 1.10:

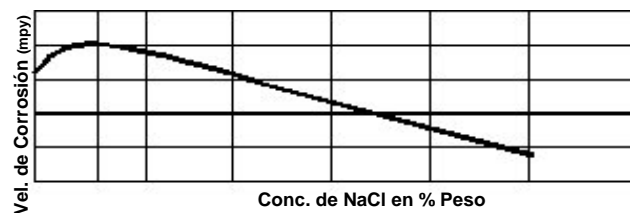


Figura 1.10 Influencia General de la $[\text{NaCl}]$ en la velocidad de corrosión.^[7]

1.1.8 Efecto del pH y de cloruros en corrosión de Mg.

El efecto que se tiene del incremento del pH frente a la velocidad de corrosión depende del sistema y de su facilidad para formar especies pasivas (óxidos e hidróxidos) o corrosivas (iones y gases). Un sistema como Mg-Kokubo presenta menores velocidades de corrosión al incrementar el pH, pues más iones OH^- tienen posibilidad de reaccionar con Mg^{2+} .

Sin embargo, al mezclar la contribución de pH y de efecto de iones $[Cl^-]$ se tiene otro comportamiento. A pH neutro, el efecto de los cloruros hace incrementar la velocidad de corrosión de Mg; a pH ácido muy bajo no se percibe el efecto de $[Cl^-]$ sin embargo el efecto del pH hace incrementar la velocidad de corrosión; finalmente a pH básico alto, el efecto de los cloruros incrementa la velocidad de corrosión, pero ésta misma se ve inhibida por el efecto de pH básico. Como ejemplo en la figura 1.11, una gráfica de vel. de corrosión en presencia de diferentes conc. de $[Cl^-]$ y 3 pH. ^[8]

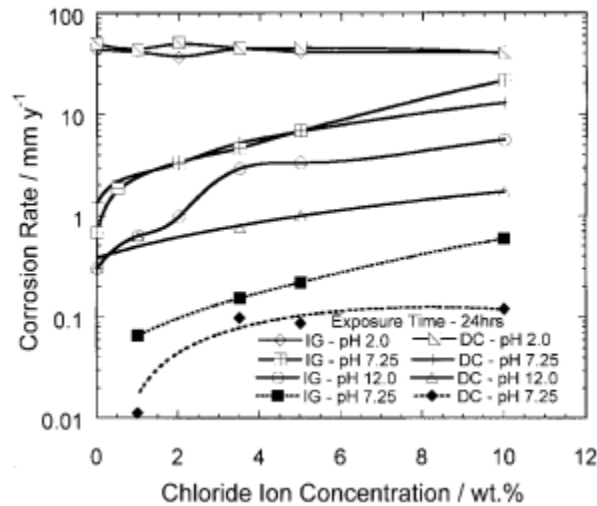
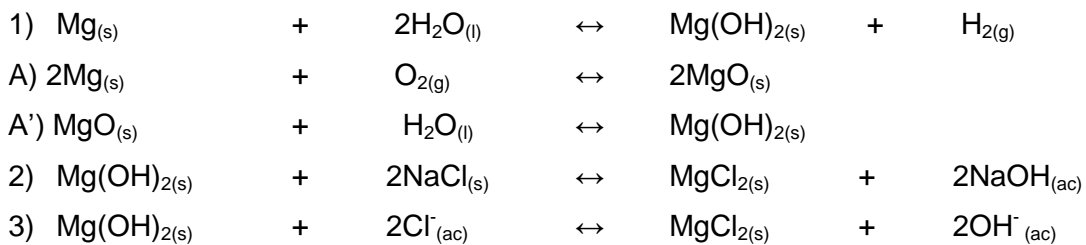


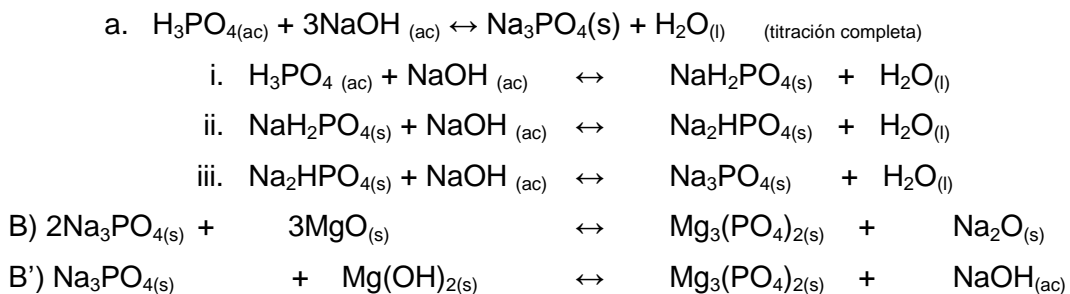
Figura 1.11 Influencia de la $[Cl^-]$ y pH en la velocidad de corrosión de aleaciones de Mg AZ91D. ^[8]

1.1.9 Reacciones entre electrolito y iones liberados del sustrato.

Algunas de las reacciones que se podrían presentar en el sistema Mg-Kokubo.



Y en caso de modificar la superficie de Mg las reacciones serían:



1.1.10 Productos de corrosión formados en Mg sin modificación superficial, expuesto a soluciones fisiológicas simuladas.

Los productos que se pueden formar son principalmente el óxido (MgO), el hidróxido (Mg(OH)₂) y dada la presencia de aniones [Cl⁻], se pueden depositar cloruros de otros cationes (NaCl, CaCl₂) ó formar cloruros de Mg (MgCl₂) al reaccionar con [OH⁻]

Cuando se tienen superficies modificadas de Mg a partir de tratamientos de conversión química con fosfatos, se forman en el electrolito la sal fosfato de magnesio Mg₃(PO₄)₂ y la sal fosfato de sodio Na₃PO₄(s).

Parte III.

1.2 Corrosión y Protección

Hay varias opciones para impedir la corrosión, es decir, proteger al material: 1) A través de desplazar su E_{corr} catódicamente formando un par galvánico o por corriente impresa; 2) promoviéndole un medio de pH en zona de inmunidad; 3) recubriendo su superficie con compuestos inertes como polímeros (sistemas de pinturas); 4) modificándolo superficialmente y con ello evitar el contacto directo del electrolito con el metal; 5) la mezcla de todos o algunos de los anteriores.

Todos los materiales son porosos hasta cierto punto, sin embargo, el proteger a través de películas aislantes (recubrimientos) o películas pasivas (óxidos, hidróxidos) resulta la opción a abordar para el sistema Mg-Kokubo de esta tesis.

1.2.1 Recubrimientos Protectores.

Un recubrimiento es una película o capa de material que utiliza para aislar el metal de interés del medio agresivo. Sus variedades se exponen a continuación:

- *Recubrimientos no-metálicos:* Podemos incluir dentro de éstos las pinturas, barnices, lacas, resinas naturales o sintéticas. Grasas, ceras, aceites, empleados durante el almacenamiento o transporte de materiales metálicos ya manufacturados y que proporcionan una protección temporal.

- *Recubrimientos orgánicos de materiales plásticos*: Esmaltes vitrificados resistentes a la intemperie, al calor y a los ácidos.
- *Recubrimientos metálicos*: Pueden lograrse recubrimientos metálicos mediante la electrodeposición de metales como el níquel, cinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etcétera.
- *Inmersión en metales fundidos*: Cinc (galvanización en caliente), aluminio (aluminizado), etc. Proyección del metal fundido mediante una pistola atomizadora. Metalizaciones al cinc, aluminio, estaño, plomo, etc.
- *Reducción química (sin paso de corriente)*: electroles. Por ese procedimiento se pueden lograr depósitos de níquel, cobre, paladio, etc. Recubrimientos formados por modificación química de la superficie del metal. Los llamados recubrimientos de conversión consisten en el tratamiento de la superficie del metal con la consiguiente modificación de la misma. Entre las modificaciones químicas de la superficie del metal podemos distinguir dos tipos principales:
 - *Recubrimientos de sales insolubles*: Consisten en tratar al metal en una solución diluida de la sal o un producto de neutralización de ácido-base. Los recubrimientos de sales insolubles proporcionan una protección limitada, pero en cambio resultan ser una base excelente para posteriores capas como son las pinturas.
 - *Recubrimientos producidos por anodizado*. El anodizado es un proceso electrolítico en el cual el metal a tratar se hace anódico en un electrolito conveniente con el objeto de producir una capa de óxido en su superficie. Este proceso se aplica a varios metales no-ferrosos, pero principalmente al aluminio y a sus aleaciones. Proporciona una buena protección y también resulta un buen tratamiento previo para la pintura posterior.

Se pueden incluir también entre los recubrimientos con modificación de la superficie del metal los procesos de cementación. En este proceso, se convierte la superficie externa de la porción metálica que se quiere proteger, en una aleación de alta resistencia a la corrosión. El proceso consiste en calentar la superficie metálica

en contacto con polvo de cinc (sherardizado), polvo de aluminio (calorizado) o un compuesto gaseoso de cromo (cromizado). Se obtienen capas de considerable espesor.

1.2.1.1 Tratamientos de modificación química.

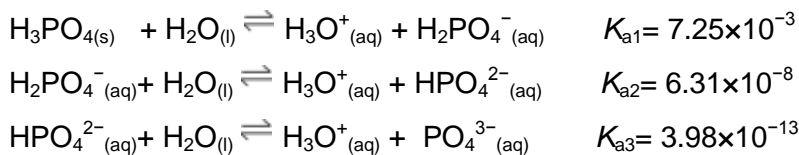
Un tratamiento de modificación ó conversión química se realiza para modificar químicamente la superficie de un sustrato, al grado de tener otro material con un cierto espesor y propiedades diferentes al material base o sustrato y con ello inhibir la tasa de corrosión del sustrato. También son protectores de un posterior fenómeno de oxidación.

1.2.1.1.1 Fosfatos

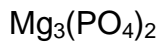
La fosfatación se realiza para modificar químicamente una superficie a partir de soluciones de H_3PO_4 , a partir de sales de fosfatos previamente puras ó a partir de la combinación de algún hidróxido y H_3PO_4 a un pH determinado. Estas soluciones son aplicadas por aspersion, inmersión o incluso anodizado y cuando el metal se sumerge en la solución primero ocurre una reacción de corrosión en la superficie del metal (activación) la que se considera causante de que el pH interfacial sustrato-solución exceda el valor crítico de equilibrio de precipitación del fosfato, entonces los iones metálicos liberados en la interfase reaccionan para formar una película cristalina de fosfato (sal terciaria), producto del sustrato y la solución que generalmente es insoluble, principalmente a pH neutro-alcalinos.

Propiedades Fisicoquímicas de los Fosfatos

La situación con los fosfatos es que parten de un ácido triprótico que funciona como buffer según sus desprotonaciones, por lo que a tres valores de pH equivalentes a sus tres pKa (logaritmo de la constante de acidez) la solución será muy estable.



El pKs (logaritmo de la constante de precipitación) del fosfato es muy alto (muy insoluble) a valores de pH neutro-alcalinos. Al estar trabajando con medio SBF, el pH mínimo necesario que debe soportar esta película es neutro, alrededor de 7.2-7.4



$$K_s = 1.04 \times 10^{-24}$$

$$pK_s = 23.98297$$

La composición de la solución para fosfato es el factor determinante para que la película resultante adquiera una morfología y características específicas.

Si se observa la termodinámica de las reacciones fosfatantes se puede acudir a los diagramas de Pourbaix del sistema P-O-H, y el sistema Mg-O-H en la figura 1.12:

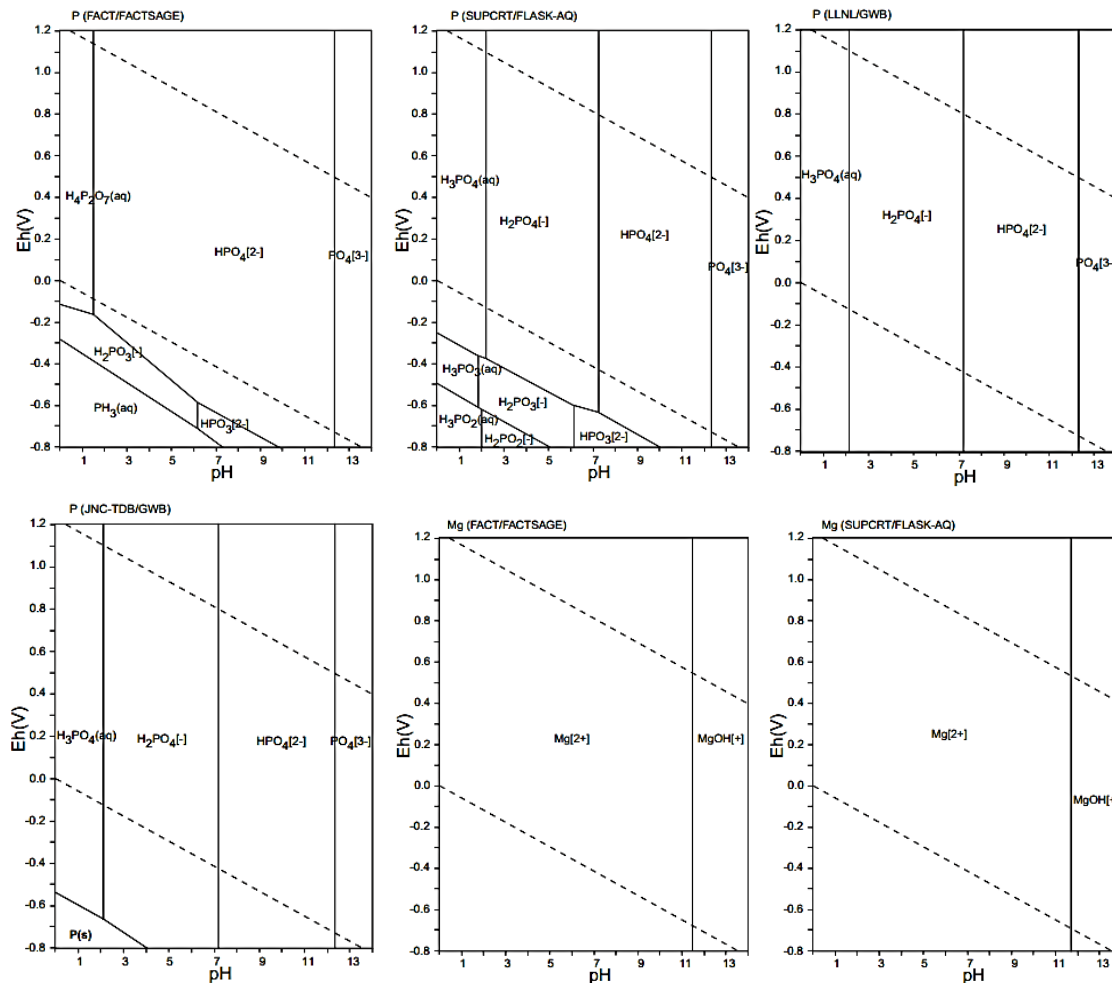


Figura 1.12 Diagramas de Pourbaix – En la primera hilera se encuentran los diagramas para el sistema P-O-H, haciendo evidente la predominancia de especies como H_3PO_4 y sus iones. En la segunda hilera se encuentran los diagramas para el sistema Mg-O-H, haciendo evidente la predominancia del $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

1.2.1.2 Recubrimientos Base Solgel

El solgel es una técnica química de vía húmeda para la formación de recubrimientos superficiales que junta tres clases de materiales completamente diferentes: los polímeros, los cerámicos y los metales.

Se emplea para formar óxidos metálicos, principalmente TiO_2 y SiO_2 y se convierten monómeros de moléculas orgánicas e inorgánicas en fases continuas a partir de reacciones de hidrólisis que permiten que interacciones intermoleculares unan las moléculas orgánicas y partículas como son interacciones de Van der Waals, fuerzas dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno para formar soluciones coloidales que forman un arreglo de gel conforme se les deja reposar o bien al entrar en contacto con humedad en abundancia.

En la primera fase de formación del solgel se emplean alcóxidos metálicos o cloruros como precursores que formarán los monómeros de hidróxidos a partir de reacciones de hidrólisis (fase sólida).

En la segunda fase de formación del solgel, la fase líquida gelada obtendrá su consistencia a partir de una reacción de policondensación que en forma de cadenas de carga estática, junto con la atracción hacia la fase sólida en suspensión y en movimiento Browniano irán otorgándole la consistencia a una reciente y formalizada red inorgánica con una fase líquida conocida como gel.

Finalmente cuando la carga estática incrementa, el movimiento Browniano disminuye y la etapa de policondensación domina, se produce un fenómeno de floculación que genera el crecimiento de fases geladas de la solución a forma de retículos; para que esto ocurra el gel necesita de una sustancia catalizadora.

Generalmente se emplean ácidos muy diluidos para catalizar la hidrólisis e incrementar las fuerzas intermoleculares, y a la vez se tienen sustancias que funcionan como buffers para evitar cambios inesperados de pH.

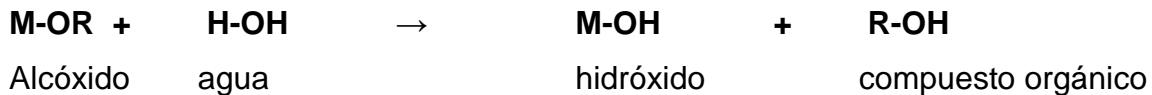
Mientras el arreglo molecular orgánico genere polímeros de menor densidad, las propiedades físicas de la película resultante se incrementarán.

Las etapas de preparación de un solgel son las siguientes:

- Hidrólisis del precursor (formación de la suspensión coloidal de la fase sólida o formación del 'sol')

El precursor es una solución acuosa que contiene al metal de interés para formación del óxido combinado con un radical de tipo alquilo, lo cual lo convierte en un alcóxido metálico. Por ejemplo el radical **R** es el grupo alquilo (v.g., C₂H₅).

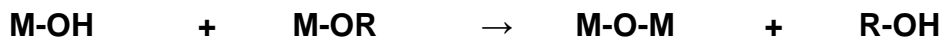
El alcóxido metálico reacciona con el agua que lo rodea y forma una suspensión coloidal (conocida como sol) de un ahora hidróxido metálico de acuerdo a la siguiente reacción de hidrólisis:



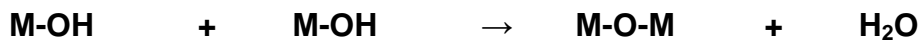
- Reacción de policondensación (gelación)

Una vez que el precursor ha sido hidrolizado, la reacción de policondensación se presenta en el siguiente orden y en presencia del siguiente contexto químico:

Reacción del hidróxido con el alcóxido restante resultando en la formación de un alcohol:



Reacción del hidróxido con el alcóxido restante resultando en la formación de agua:



La policondensación resulta en la formación del gel, un arreglo tridimensional de moléculas poliméricas rodeadas de solvente orgánico. Mientras más agua exista, previamente o posteriormente, más hidrólisis se habrá llevado a cabo por lo que la solución tendrá mayor consistencia de gel.

Se obtienen diferentes estructuras según el valor de pH definido muchas veces por el tipo de catalizador empleado, cuando se usan soluciones ácidas, el arreglo

polimérico es reticulado, por el contrario, cuando se usan catalizadores neutros o básicos, el arreglo molecular es de grupos separados.

- Etapa de envejecimiento

Durante esta etapa, la reacción de policondensación continua llevándose a cabo para la formación del gel. Al haber mayor densidad polimérica, el arreglo reticular se refuerza causando una contracción en la matriz y haciendo expulsión de poros, eliminación de cavidades o densificación de las unidades reticulares.

- Etapa de secado y evaporación

Durante esta etapa, el agua restante y líquidos atrapados en los poros de la estructura de gel se remueven. El secado se lleva a cabo a temperaturas entre los 100°C y los 200°C. Después del secado el gel se convierte en una estructura monolítica microporosa llamada **Xerogel**. El secado a condiciones supercríticas previniendo el colapso de la estructura conlleva a la formación de una estructura macroporosa de baja densidad llamada **Aerogel**.

- Etapa de calcinado, densificación ó formación de óxidos

La calcinación se realiza a mayores temperaturas en un rango de 400°C a 800°C. Durante la calcinación la estructura gelada es deshidratada, produciendo la reacción de paso de hidróxidos a óxidos cerámicos y con ello la densificación de la estructura con una reducción de porosidad resultante. A la vez, en esta etapa, los componentes orgánicos volátiles también son removidos, dejando atrás una estructura porosa.



Esta etapa también se aprovecha como fase de tratamiento térmico, dependiendo de las temperaturas de conversión de los óxidos cerámicos. De no ser el caso, se realiza una posterior etapa de tratamiento térmico con variables de temperatura y tiempo para la obtención de la fase más biocompatible.

1.2.1.2.1 Parámetros que influyen en las películas Solgel

Las propiedades de una película de solgel están en función de:

Parámetros de proceso como son: la fracción de humedad relativa (%HR) ^[9] que afecta directamente las proporciones de óxido-hidróxido que habrá en las películas así como a la porosidad, la temperatura y tiempo de secado de las películas, la temperatura y tiempo de tratamiento térmico de recocido de las películas y la fracción de gases presentes en la atmósfera de secado.

Parámetros de preparación del solgel: tipo de solventes, tamaño de molécula de solventes (pues esto definirá el tamaño de poros en la estructura), concentración y cantidad de agente catalizador (generalmente ácido fuerte), condiciones inertes de preparación (utilización de gases nobles y fracciones), tiempo de reposo bajo condiciones inertes que se le da al solgel antes de ser usado y tiempo de agitación previa a agregar el siguiente reactivo, velocidad de agitación del solgel; estos parámetros afectan la homogeneidad de la estructura que se forme.

Parámetros de formación de la película: tiempo de permanencia de la probeta inmersa en la solución solgel, la velocidad con la que se extrae la probeta de la solución solgel mientras se va formando la película y extracción continua de la probeta durante la formación de la película.

Otros *parámetros* que influyen son los *instrumentos* y el *equipo de preparación* al proveer una diferente técnica de recubrimiento de las probetas. Hay equipo muy sofisticado que permite recubrir una probeta con varias capas simultáneas para incrementar espesor, permite el rápido y eficaz secado de la capa anterior sin afectar con esto la porosidad de la siguiente capa, además de que mantiene funcional y en buen estado la solución solgel.

Finalmente el último grupo de *parámetros* que influyen son los *químicos*: la reactividad del sustrato con la solución solgel, el tipo de agente dopante, la cantidad de agente dopante, la reactividad del agente dopante con las fases de óxido formado en la película o bien su reactividad con el sustrato y por último la cantidad de las fases de óxido presentes en la película.

1.2.1.2.2 Dióxido de titanio (TiO₂)

Actualmente el dióxido de titanio, TiO₂, se ha convertido en un compuesto de gran interés tecnológico. El TiO₂ presenta cuatro fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) y una fase de alta presión del tipo α -PbO₂(menos conocida), ver estructuras en fig. 1.13

Como lo requiere la regla electrostática de valencia, cada átomo de O es compartido por tres (3) octaedros. Para el rutilo y el TiO₂ de alta presión, cada octaedro tiene dos (2) lados comunes con otros octaedros, mientras que en la brookita son tres (3) y en la anatasa cuatro (4) los lados compartidos por octaedros. Por lo anterior, el rutilo y la fase de alta presión son las formas más estables del TiO₂, por ello muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras, mientras que pocos ejemplos se conocen de materiales que presentan estructuras anatasa y brookita.

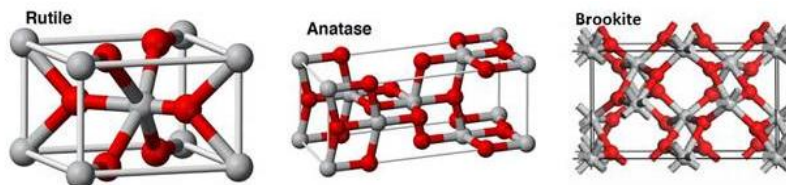


Figura 1.13 - Arreglo de celda de fases del TiO₂ – (a) Fase Rutilo. (b) Fase Anatasa. (c) Brookita

El dióxido de titanio, especialmente en fase anatasa, es ampliamente utilizado como fotocatalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad, principalmente. Además, es utilizado como pigmento blanco por sus propiedades de dispersión, como recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica.

1.2.1.2.3 Propiedades de barrera y fisicoquímicas del Dióxido de Titanio

En general, un cerámico es un material aislante y capacitivo, ya que retiene carga eléctrica en su estructura. Al formar una película de óxido mediante el proceso sol-gel se busca homogeneidad, espesor y poca porosidad para que la película pueda generar un fenómeno de doble capa con el electrolito sin que éste entre en contacto con el sustrato, o bien inhibir la formación de la doble capa de Nerst cuando entre en

contacto con un electrolito por sus bajas propiedades conductivas, con ello evitar o inhibir el paso de corriente por el material y evitar la corrosión del sustrato. Al almacenar carga generará un efecto resistivo (o de barrera) al paso de la corriente conocido como reactancia capacitiva. Esto explica la razón de que el TiO_2 sea un buen anticorrosivo; la otra razón de ser útil y que por ello se explore su empleo para aplicaciones como biomaterial es por su propiedad biocompatible y altamente inerte ante las reacciones con especies bioquímicas. Es tan inerte que los osteocitos pueden propagarse en su red y con ello generar nuevo tejido óseo.

1.2.1.2.4 Elemento Dopante: Sales de Niobio (Nb)

Un elemento dopante altera los parámetros de red cristalina del compuesto o elemento base del solgel. Dependiendo del radio del elemento dopante, al sustituir éste por átomos que encajaban perfecto en las vacantes de la red, la red se deformará abriéndose en estos sitios de sustitución de átomos (radios mayores de elemento dopante (Nb^{5+}) vs elemento de red (Ti^{4+})) ó se contraerá en estos sitios (radios menores de elemento dopante ($r_{\text{Nb}}=69\text{pm}$) vs elemento de red $r_{\text{Ti}}=68\text{pm}$.) Dependiendo el %elemento dopante, se pueden presentar a la vez reacciones de éste con el compuesto de la red.

En el caso del sistema Nb- TiO_2 (fase rutilo) los parámetros de red de celda unitaria son 'a' y 'b' y se observa un incremento de los mismos conforme la concentración de Nb incrementa, como se expone en figura 1.14.^[10]

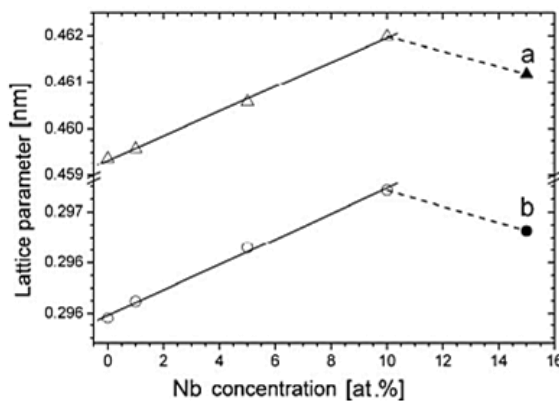


Figura 1.14 – Parámetros de red de celda Nb- TiO_2 en función de la concentración de Nb.^[10]

1.2.1.2.5 Propiedades de Inhibición y del Niobio

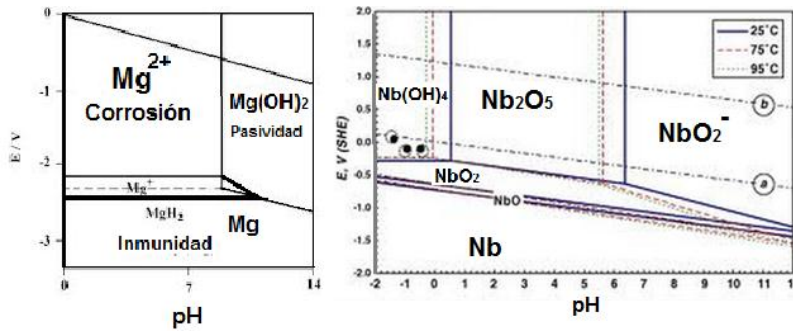
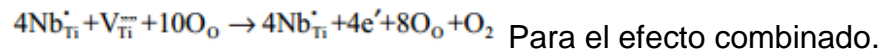
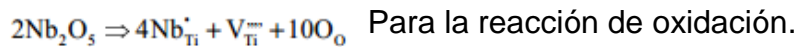


Figura 1.15 – Diagramas de Pourbaix de Mg-O-H y Nb-O-H.

A pesar de que la termodinámica describe un sistema de predominancia de especies de Nb y Ti (como los presentados arriba en la fig. 1.15), el Nb^{5+} reaccionará de dos maneras con el TiO_2 según lo reportado en [10], describiendo reacciones bajo la notación de Kroger & Vink y química de vacancias para la incorporación del Nb a la capa de TiO_2 :



Al sobrepasar los 10% de Nb, se tiende a formar el compuesto TiNb_2O_7 además del rutilo (TiO_2). Si se habla de parámetros de espectros de impedancia como se muestra en la figura 1.16, el comportamiento de la impedancia cambia según sean las condiciones reductoras u oxidantes del medio.

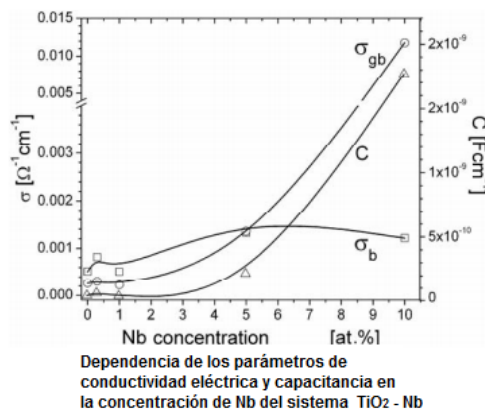
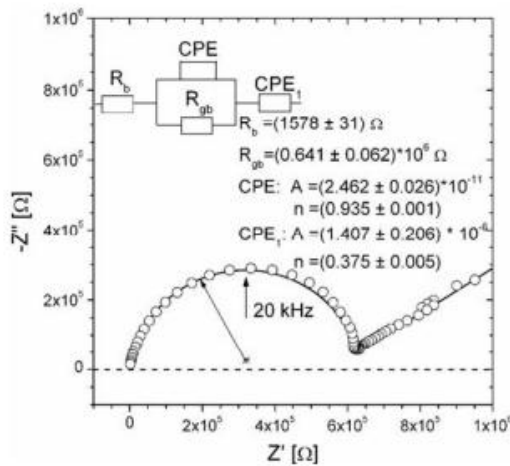
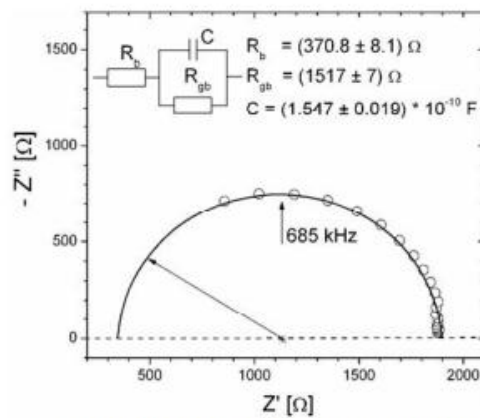


Figura 1.16 – Parámetros de Capacitancia de los límites de grano de la película, σ_b conductividad del electrolito (asociado a la resistividad del mismo), σ_{gb} conductividad de los límites de grano en la película.^[10]

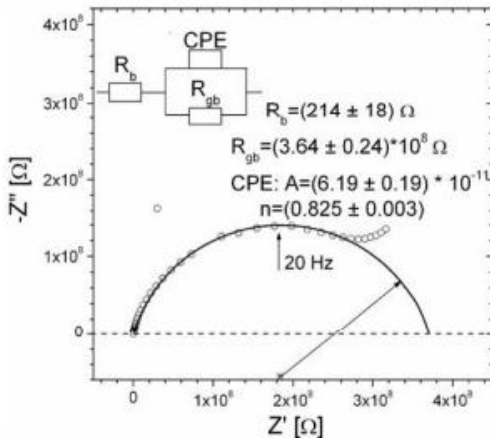
Y esos parámetros vienen dados por los siguientes casos de obtención de espectro de impedancia en condiciones reductoras u oxidantes, además de la variación de la concentración de Nb, lo cual origina comportamientos diferentes y reacciones diferentes del Nb y del Ti. En los casos de sistemas no dopados se tiene la formación de semicírculos completos y en condiciones oxidantes de tiene una sección de carga a bajas frecuencias. En los casos de los sistemas dopados se tienen semicírculos incompletos y con tendencia a abrirse cuando se trata de condiciones oxidantes, y con tendencia a cerrarse sobre si mismo en condiciones reductora, mostrado en figura 1.17:



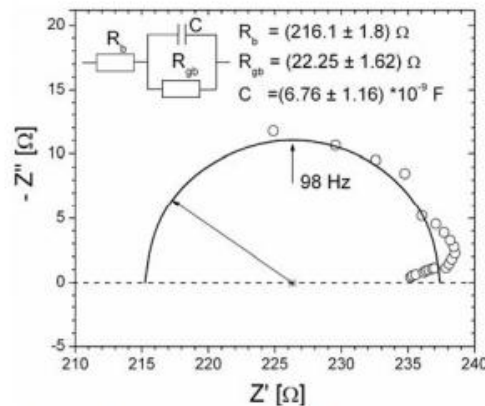
Espectro de impedancia y circuito equivalente de sistema de TiO₂ sin agente dopante en su forma oxidada.



Espectro de impedancia y circuito equivalente de sistema de TiO₂ sin agente dopante, presentado en su forma reducida.



Espectro de impedancia y circuito equivalente para sistema de TiO₂ + 10 at.% Nb, presentado en su forma oxidada.



Espectro de impedancia y circuito equivalente para sistema de TiO₂ + 10 at.% Nb, presentado en su forma reducida.

Figura 1.17 – Espectros de impedancia para cada sistema, dopado con Nb o sin efecto de dopante, bajo condiciones oxidantes o reductoras. Se enlista cada caso debajo de cada espectro de impedancia.^[10]

CAPÍTULO 2: TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y DE IDENTIFICACIÓN QUÍMICA

Parte I.

2.1 Técnicas Electroquímicas de corriente directa.

Como todo universo de estudio, el de la electroquímica se rige por dos parámetros dependientes entre sí: potencial (E) y densidad de corriente (i) que viene siendo la intensidad de corriente drenada de una superficie (I/A). Se pueden considerar señales eléctricas que caracterizan un sistema y brindan información útil de estos parámetros.

Debe primero de diseñarse o elegirse un método experimental adecuado para la obtención de las señales eléctricas y posteriormente debe proponerse un adecuado tratamiento de datos a través de ecuaciones de correlación teóricas o empíricas que permitan la síntesis de otros parámetros útiles, o bien de la develación de mecanismos de evolución del sistema electroquímico que permitan conocer y posteriormente alterar ó controlar su comportamiento.

Es por ello que como métodos experimentales se han desarrollado técnicas electroquímicas que traen detrás un amplio y detallado desarrollo de modelos empíricos, físicos y teóricos que permiten tratar los datos obtenidos y favorecer resultados de los parámetros de tasa de corrosión.

Los sistemas electroquímicos constan de tres electrodos y un medio de transferencia de masa y carga: un electrodo de trabajo (el metal o material de estudio), uno de referencia (un electrodo que sólo contabilizará las señales de los otros electrodos pero no se oxida ni se reduce) y un contraelectrodo (que drena la señal de salida del sistema y en él se genera la reacción inversa a la del electrodo de trabajo); el medio se considera un electrolito sin el cual el sistema electroquímico no puede estudiarse pues no hay forma de transferir carga de un electrodo a otro.

Los sistemas pueden estar al equilibrio termodinámico estático al oxidarse, reducirse sin recibir una señal de polarización o bien estar en un equilibrio cinético, donde alguna

de las señales, ya sea el potencial ó la corriente, genera una perturbación en el electrodo de trabajo y lo polariza para acelerar ó reducir el proceso de oxidación o de reducción y con ello alterar el equilibrio del sistema completo.

2.1.1 Curvas de polarización para extrapolación de pendientes de Tafel

Para estudiar los procesos alterados, polarizados ó como coloquialmente se dice, fuera del equilibrio, se emplean curvas de polarización, en donde la señal de entrada es el potencial y la señal de salida es la corriente del sistema.

Cuando se trabaja en un rango amplio de polarizaciones en donde el electrodo de trabajo sufre una alteración superficial destructiva e irreversible se habla del empleo de una ‘técnica electroquímica de alto campo’. Al polarizar se genera un ‘sobrepotencial’ en el sistema y por arriba de los 25mV se considera ‘alto campo’, por ende se puede resumir que las curvas de polarización para analizar velocidad por aproximación de Tafel corresponden a una aproximación de ‘alto campo’.

2.1.1.1 Obtención de una curva de Tafel.

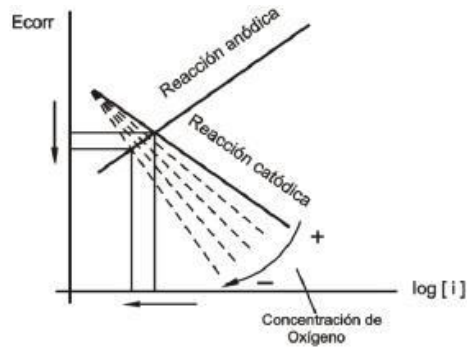
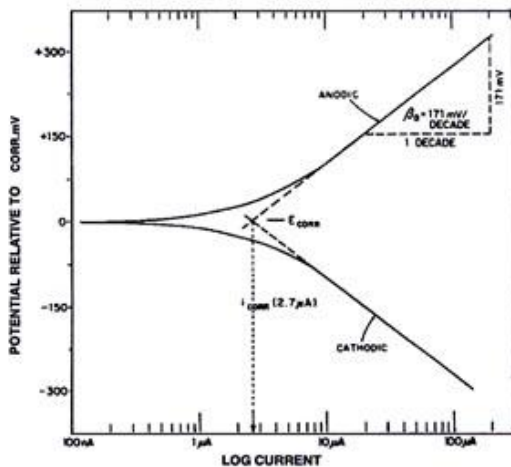


Figura 10. Mecanismo de polarización catódica provocado por una disminución en la concentración de oxígeno

Figura 2.1- Aproximación de rectas en las zonas lineales de la curva de polarización – Se observa cómo en esa zona se pueden trazar rectas y con ello determinar pendientes, abscisas que representan corriente y ordenadas al E_{corr} .

Existe una curva anódica para los procesos de oxidación del sistema, y una curva catódica para los procesos de reducción del sistema y cada proceso se despliega cuando ya no se tiene un potencial de reposo sino un potencial de corrosión.

Estas curvas se expresan en forma semilogarítmica para la señal independiente (densidad de corriente). Sus unidades son potencial E (V) como ordenada y el logaritmo de la densidad de corriente $\log i$ (A/cm^2) como abscisa. De no linealizar el output de la corriente se tendría una recta interminable con una sola pendiente. Cuando el sistema está lo bastante alejado del equilibrio termodinámico las curvas presentan una zona de linealidad en sus ramales. El esquema se muestra en la figura 2.1

2.1.1.2 Ramal anódico y mecanismos electroquímicos presentes.

Potenciales anódicos de polarización llevan a la oxidación, al ramo anódico y los mecanismos que se presentan son: activación, pasivación y transpasivación.

2.1.1.3 Ramal catódico y mecanismos electroquímicos presentes.

Potenciales catódicos de polarización llevan a la reducción, al ramo catódico. Los procesos que se presentan son activación y corriente límite o reducción de especie en superficie.

2.1.1.4 Parámetros extraíbles para obtención de velocidades de corrosión.

La técnica electroquímica es la obtención de una curva de polarización con los ejes mencionados, pero el método de obtención de la i_{corr} es gráfico. Implica trazar las rectas de Tafel considerando puntos en un intervalo de potencial de 120 a 300 mV de polarización, hallar la intersección de las rectas de Tafel y extrapolar el punto verticalmente hasta cruzar el eje de las abscisas, o bien emplear una sola recta y marcar el punto en donde ésta cruza el eje de las abscisas.

2.1.1.5 Transformación de densidad de corriente a velocidad de corrosión.

Para un mismo sistema reversible (donde la reacción anódica es la inversa de la reacción catódica) las dos rectas de Tafel se cruzan en el eje de las abscisas, revelando un valor de corriente que se conoce como densidad de corriente de corrosión y es a esa corriente que el electrodo de trabajo del sistema se oxida sin ser reversible el proceso.

Al decir se oxida no específicamente significa que se forma un óxido, simplemente quiere decir que el electrodo de trabajo pasa de un número de oxidación menor a uno mayor (pierde electrones o dicho de otra manera, transfiere carga negativa) y por ello se origina otra especie química en el sistema, una especie cargada positivamente conocida como catión, esto explica a grandes rasgos el proceso de corrosión.

$$y = mx + b \quad (1) \quad \text{ec. lineal positiva es análoga a (2)}$$

$$\eta = b_a(\log i) + a_a \quad (2) \quad \text{ec. de Tafel para ramal anódico.}$$

$$y = -mx + b \quad (3) \quad \text{ec. lineal negativa es análoga a (4)}$$

$$\eta = -b_c(\log|i|) + a_c \quad (4) \quad \text{ec. de Tafel para ramal catódico.}$$

Si se considera que la recta de una pendiente cruza el eje de las abscisas cuando $E=E_{\text{corr}}$ y que ahí el valor del logaritmo de densidad de corriente 'i' se conoce como 'i_{corr}', entonces el despeje para hayar i_{corr} de cada ec de Tafel es el siguiente:

$$(\log i) = \frac{a_a}{b_a} \quad (5) \quad \text{Despeje para densidad de corriente a partir del ramal anódico.}$$

$$(\log i) = \frac{a_c}{b_c} \quad (6) \quad \text{Despeje para densidad de corriente a partir del ramal catódico.}$$

2.1.1.6 Limitaciones y alcances de la técnica.

Aunque esta técnica permite conocer los parámetros que llevan a la determinación de la velocidad de corrosión y los mecanismos de transferencia de carga y masa de los sistemas estudiados, esta técnica no permite separar las contribuciones de cada capa de material del sistema pues nada relaciona las interpretaciones de las capas con los mecanismos de transporte, por lo que sólo sirve para control activacional.

2.1.2 Resistencia a la polarización (Rp)

Se ha hablado de polarizaciones de la señal de entrada al sistema electroquímico, sin embargo no se ha definido la intensidad o magnitud de estas polarizaciones. Cuando se trabaja en un rango amplio de polarizaciones en donde el electrodo de trabajo sufre una alteración superficial destructiva e irreversible se habla del empleo de una 'técnica electroquímica de alto campo'.

Generalmente las polarizaciones están estandarizadas para las diferentes técnicas considerando al potencial como la señal de entrada, en el caso de la Rp se tiene la norma ASTM G59-91.

Como se mencionó, al polarizar se genera un 'sobrepotencial' en el sistema y por arriba de los 25mV se considera 'alto campo', por ende se puede resumir que las curvas de polarización para analizar velocidad por aproximación de Tafel corresponden a una aproximación de 'alto campo'. Pero, ¿qué hay del rango de polarizaciones por debajo de los 25mV?

Por debajo de los 20mV se manda un sobrepotencial pequeño al sistema y el sistema emite corriente de salida que no modifica severamente las condiciones superficiales del sistema, es por ello que esta técnica se considera menos agresiva y se debe realizar a menores velocidades de barrido para no obtener ruido; con estos datos se realiza una aproximación de 'bajo campo'.

Entonces para llevar a cabo la parte experimental se deben obtener curvas de potencial (E) vs densidad de corriente (A/cm^2) en un rango de $E \pm 20mV$. Posteriormente para el tratamiento de datos la curva generada es una recta pequeña en amplitud y longitud, y por ello no necesita que se le calcule un logaritmo.

2.1.2.1 Parámetros para obtención de velocidades de corrosión.

A esta recta se le calcula una regresión lineal. La pendiente de esa regresión lineal corresponde a la **Rp** del sistema. Este parámetro representa la relación que hay entre la señal de entrada (potencial) y la señal de salida (densidad de corriente); es decir, qué tan difícil es drenar corriente del sistema por cada emisión de potencial que se le imprime.

Si la Rp es muy grande, el sistema es poco polarizable, lo anterior se debe a que la señal continua de sobrepotencial emitida drena muy poca corriente. Si la Rp es muy pequeña, el sistema es altamente polarizable y la señal continua de sobrepotencial emitida drenará mucha corriente. Si un sistema es poco polarizable será resistente a la corrosión; por el contrario, un sistema es muy polarizable será poco resistente a la corrosión.

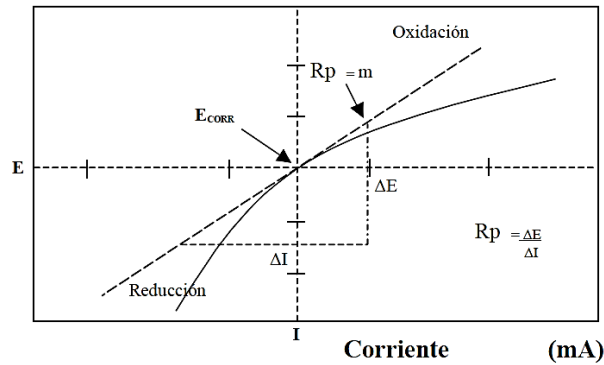


Figura 2.2- Aproximación de una recta en las zonas lineal de bajo campo – Se observa cómo en esa zona se pueden trazar una curva que se aproxima a una recta por regresión lineal y con ello determinar una pendiente, la R_p , de interés en esta técnica.

En la figura 2.2 se muestra un esquema gráfico de la obtención de la R_p . Se debe tener previamente una curva de polarización y sus pendientes de Tafel. Con las pendientes de Tafel se calcula un parámetro de ponderación de los efectos del ramal anódico sobre el catódico y los efectos del ramal catódico sobre el anódico que se conoce como B . Este parámetro data de la simplificación y aproximación de la ecuación de Wagner y Traud (para efectos prácticos no es necesario deducir la obtención de B a partir de ella).

$$B = \frac{b_a |b_c|}{2.303(b_a + |b_c|)} \quad (7) \text{ Ec. de proporcionalidad para las pendientes de Tafel}$$

Con dicho parámetro se emplea una relación empírica obtenida conocida como ecuación de Stern-Geary. La relación descrita se conoce como ecuación de Stern-Geary.

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (8) \quad \text{Ec. de Stern Geary} \quad I = \frac{V}{R} \quad (9) \quad \text{Ley de Ohm}$$

$$10^{\log i_{corr}} \left(\frac{A}{cm^2} \right) \left(\frac{1 eq - mol}{96500 C} \right) \left(\frac{1 C}{1 A * s} \right) \left(\frac{1 mol Mg}{2 eq - mol Mg^{2+}} \right) \left(\frac{24.305 g Mg}{1 mol Mg} \right) \left(\frac{1 cm^3}{1.738 g Mg} \right) \left(\frac{3600 s}{1 h} \right) \left(\frac{24 h}{1 dia} \right) \left(\frac{365 dias}{1 año} \right)$$

$$= V_{corr} \left(\frac{cm}{año} \right) \quad (10) \quad \text{Leyes de Faraday aplicadas}$$

Y la densidad de corrosión se transforma a través de factores de conversión correspondientes a las leyes de Faraday de carga y masa hasta el parámetro Velocidad de corrosión. Al ser la velocidad de corrosión proporcional a la densidad de corriente se

tiene que al ser poco polarizable un sistema, su velocidad de corrosión será pequeña; por el contrario, un sistema muy polarizable tendrá una velocidad de corrosión alta.

2.1.2.2 Providencia de la ecuación de Stern-Geary.

La ecuación de Stern-Geary se obtiene partir de la analogía de los modelos de sistemas eléctricos con los sistemas electroquímicos, al trasladar la Ley de Ohm a la electroquímica para corriente directa. Esta ecuación permite la obtención de la densidad de corriente de corrosión a partir de parámetros experimentales.

2.1.2.3 Limitaciones y alcances de la técnica.

Las técnicas de bajo campo y corriente directa permiten conocer únicamente los parámetros que llevan a la determinación de velocidades de corrosión. Poco se puede determinar de los mecanismos de corrosión a partir de R_p .

Parte II.

2.2 Técnicas electroquímicas de corriente alterna

En las técnicas de corriente directa, al polarizar con potencial los iones transfieren electrones de forma dinámica y hacen fluir el output de corriente (electrones) a través de ellos. La polaridad del sistema o dirección de flujo de esta corriente es siempre la misma. En las técnicas de corriente alterna, a nivel de doble capa de Nerst se invierte la polaridad del flujo de corriente continuamente en un intervalo de frecuencias, de modo que la corriente se interpreta en forma de onda sinusoidal, y en lugar de transferir electrones, se logra que la carga se transfiera de ion a ion de manera continua.

Visto a nivel macro, en la corriente directa para un átomo la polarización es sólo hacia un sentido oxidación ó reducción; en cambio en la corriente alterna la polarización es hacia los dos sentidos: oxidación y reducción, de modo que según la frecuencia de cambio de esta polaridad (altas→rápido) o (bajas→lento) el electrodo pasará de ser cátodo a ánodo continuamente y en teoría, el efecto destructivo de la técnica se vería aminorado. Además cabe destacar que la técnica es funcional también en el bajo campo, y los resultados son comparables con los de la R_p . La corriente y el potencial

ahora se tratan como ondas sinusoidales llamadas fasores, que contienen una parte real y una parte imaginaria. Dichos fasores se exponen en la figura 2.3

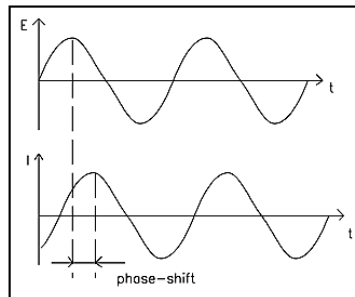


Figura 2.3- Fasores de Corriente y Potencial – Se observa cómo la corriente tiene un ángulo de desfase respecto al potencial.

2.2.1 Impedancia electroquímica.

Esta técnica es la más popular de corriente alterna. Emplea el sistema de tres electrodos, es de bajo campo y posibilita el análisis de reacciones químicas que ocurren en el sistema así como fenómenos de adsorción de productos en la superficie cuando se analiza corrosión. Es una herramienta valiosa para estudiar tanto las propiedades de transporte de las especies del seno de la solución así como también las reacciones electroquímicas en las interfases ^[5].

Los parámetros derivados a partir del espectro de impedancia caen generalmente en dos categorías:

- 1) Aquellos asociados sólo con el material, tales como la conductividad, la constante dieléctrica, la movilidad de cargas y las concentraciones de equilibrio de especies cargadas.
- 2) Aquellos concernientes a la interfase electrodo-electrolito, tales como; la absorción, las constantes de rapidez de reacción, la capacitancia en la región de interfase, y los coeficientes de difusión de las especies reaccionantes, así como de especies neutras en el electrolito mismo.

Al hablar de efectos resistivos y señales de potencial-corriente, se recurre de nuevo a la Ley de Ohm y por ello es común que existan muchas analogías con los sistemas eléctricos a nivel de circuitos.

Para el caso de la corriente alterna, la resistencia (R) está sustituida por el parámetro impedancia (Z), descrita en la siguiente expresión.

$$V = I \times Z$$

El parámetro de impedancia (Z) representa físicamente a la suma de contribuciones de los elementos que impiden la polarización del faser de potencial y el flujo del faser de corriente a través del material, tales como los resistores, capacitores e inductores, cada uno impide el flujo de corriente a diferente intensidad.

Para efectos del presente trabajo se manejará tratamiento de datos de impedancia para obtención de velocidades de corrosión, se identificarán fenómenos presentes asociados a la información mecánica a través del trazado de los diagramas, en particular el diagrama de Nyquist y se propondrán gráficas de elementos de circuitos eléctricos simples que simulen los sistemas.

2.2.1.1 Fasores: Impedancia y Admitancia.

Un faser es un elemento sinusoidal que está en función de una frecuencia angular de onda y un ángulo de fase de vectores en el plano complejo, dado que las interacciones de los fasores de potencial y corriente presentan un ángulo de desfase entre sus ondas, la suma de sus contribuciones por lo tanto resulta en otro faser que describe este ángulo de fase. La impedancia es el resultado de las interacciones de los fasores eléctricos y se representa como ese faser ó también como un vector complejo. Se tiene que la resistencia conforma la parte real del faser, por el contrario, la reactancia es la suma de contribuciones imaginarias del sistema electroquímico que se oponen al paso de las señales de polarización eléctrica. Por ende la admitancia también es un faser y es la suma de contribuciones que permiten la polarización eléctrica.

La impedancia puede ser:

- Real: se la denomina resistencia.
- Imaginaria: se la denomina reactancia.
- Real e imaginaria: una magnitud compleja.

La admitancia puede ser:

- Real: se la denomina conductancia.
- Imaginaria: se la denomina susceptancia.
- Real e imaginaria: una magnitud compleja.

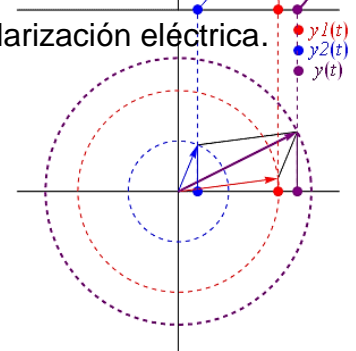


Figura 2.4- Ondas. Se describen como fasores y vectores en un plano complejo.

2.2.1.2 Contribuciones de Reactancia.

Al tener a las señales de corriente y potencial como fasores, las contribuciones de reactancia simbolizan la parte imaginaria de las contribuciones cuando se tienen vectores complejos como son la impedancia y la admitancia. Hay diferentes contribuciones de reactancia según sea el tipo de elemento eléctrico. Y las reactancias permiten la representación de las componentes imaginarias del vector de impedancia en los planos complejos de Nyquist (donde la frecuencia es una variable implícita de la impedancia) y de Argand (plano con ejes real e imaginario de componentes de impedancia) [11,12]. Hay tres contribuciones de reactancia: 1) A la reactancia resistiva X_r generalmente se le conoce como Resistencia puesto que no tiene parte compleja y no desfasa la señal de corriente después de la polarización. 2) La reactancia capacitiva X_c describe que al aplicar potencial, se desfasa la señal de respuesta de corriente 1° hasta 90° hacia adelante, es decir, un cuarto de fase. Lo que se traduce a un almacenamiento de carga eléctrica en la doble capa. En las figs. 2.5 y 2.6 está el desarrollo ecuacional.

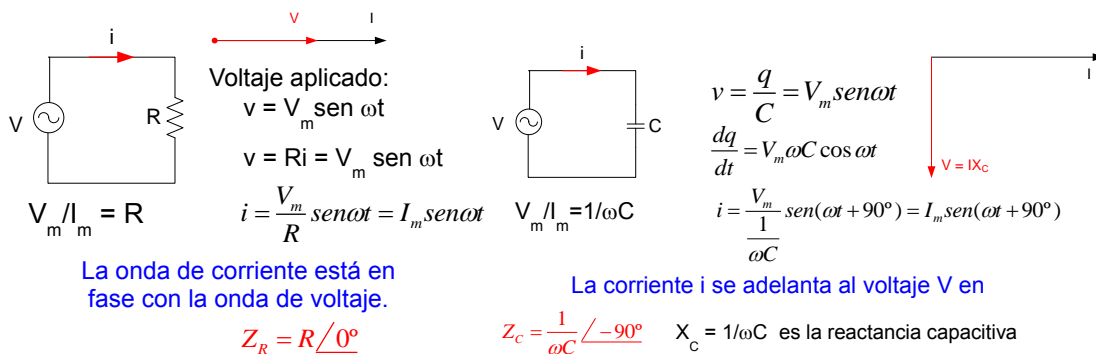


Figura 2.5- Contribuciones de Reactancia. Componentes imaginarias de la impedancia. [fotocopia].

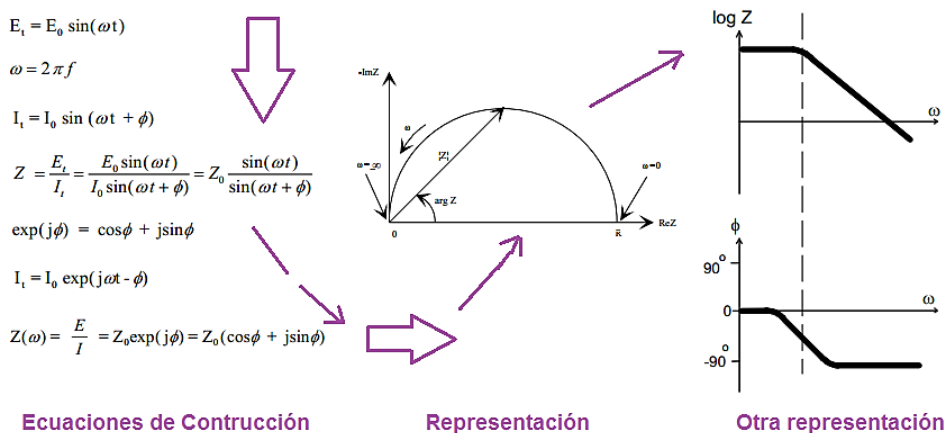


Figura 2.6- Obtención de la impedancia como vector. Ecuaciones cartesianas complejas. [12]

2.2.1.3 Análisis mediante circuitos equivalentes.

Los sistemas analizados por impedancia electroquímica se modelan a través de circuitos eléctricos y se simulan con datos teóricos para encontrar mejores ajustes. La interpretación del espectro resultante de impedancia es auxiliado por el uso de la analogía del sistema electroquímico como un sistema eléctrico de circuitos equivalentes que involucran componentes simples como son: capacitores, resistores y en algunos casos inductores. También constan de arreglos comunes: serie, paralelo y mixtos.

En general varias analogías de circuito para un sistema pueden adaptarse para emplearse con otro sistema. Existen una infinidad de circuitos propuestos que simulan y representan un caso de impedancia. Mientras más elementos se le agreguen al circuito será más cercano a la realidad, sin embargo se debe contemplar la posibilidad de evitar realizar mucho sobreprocesamiento de datos para lograr incrementar la fidelidad del aporte de simulación al 100% comparado a la realidad de los datos. Mientras el circuito contenga los mínimos elementos que tengan significado físico, precisen características significativas de los datos y posean el arreglo más sencillo, éste será de mayor calidad.

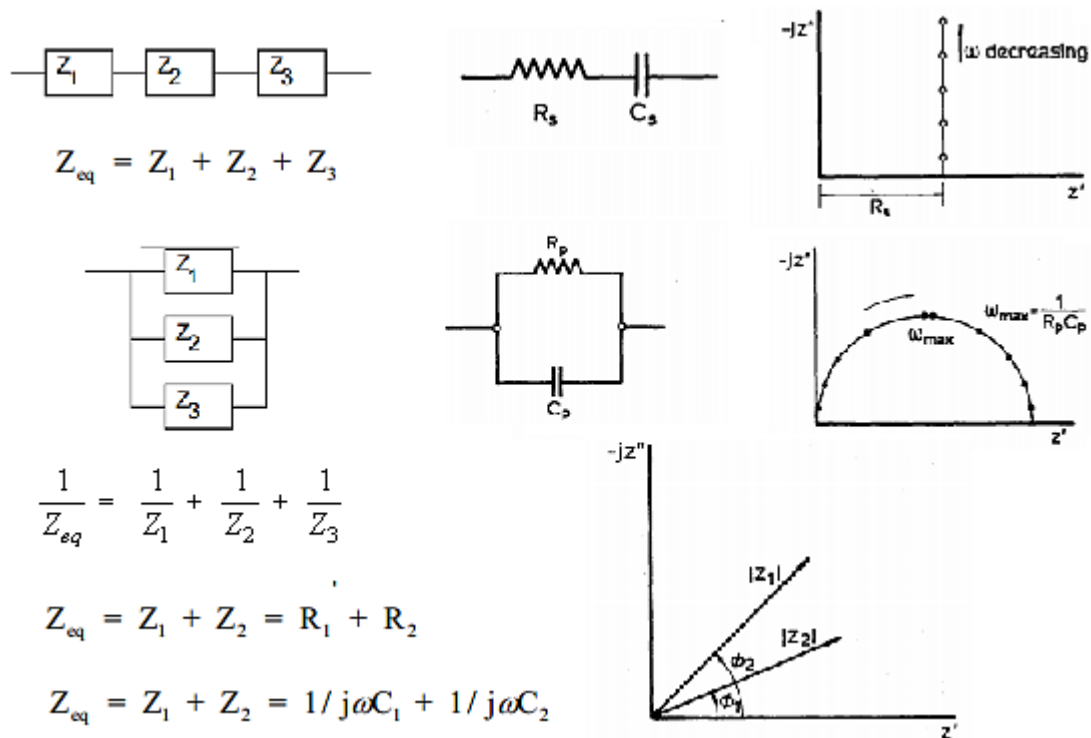


Figura 2.7- Arreglos de Circuitos. Elementos de Impedancia en Serie y Paralelo. [12]

Component	Current Vs.Voltage	Impedance	
resistor	$E = IR$	$Z = R$	$X_R = R$ Reactancia Resistiva
inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$	$X_L = j\omega L$ Reactancia Inductiva
capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$	$X_C = \frac{1}{j\omega C}$ Reactancia Capacitiva

Figura 2.8- Contribuciones de Reactancia como elementos de circuitos eléctricos equivalente.

Reactancia Resistiva, R. Inductiva y R. Capacitiva. ^[12]

2.2.1.4 Diagramas de Nyquist.

Para la interpretación de los datos obtenidos por la técnica de impedancia, se debe recurrir al trazado de los diagramas más comunes, de Nyquist, Bode-Theta y Bode-Impedancia, los cuales generan información de la prueba electroquímica; los valores de impedancia en un diagrama de Nyquist se representan con un vector complejo a cada frecuencia.

El diagrama de Nyquist es una representación de las componentes real e imaginaria de la impedancia Z' (eje abscisas – reactancia resistiva) vs Z'' , (eje ordenadas - reactancia capacitiva), que al estar esta implícitamente en función de la frecuencia se puede observar el efecto de la frecuencia en la impedancia. Proporciona información acerca de la resistencia óhmica del electrolito (R_s), la resistencia a la polarización (R_p), y los fenómenos de doble capa, siendo de gran utilidad para determinar la velocidad de corrosión ^[5]. Envuelve una serie de elementos eléctricos como son capacitores, resistores e inductores que se comportan diferente al paso de corriente, los cuales han sido planteados en las secciones anteriores.

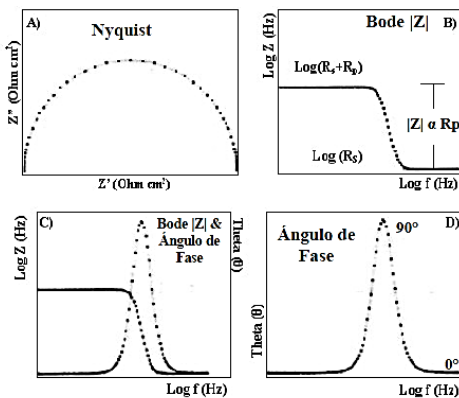


Figura 2.15. Los cuatro diagramas más comunes que se generan a partir de la información de impedancia electroquímica.

Imagen 2.9 - Diagramas de Impedancia más comunes entre ellos, el diagrama de Nyquist – Se observa esq.sup.izq el trazado de los cuatro diagramas principales para Impedancia. ^[5]

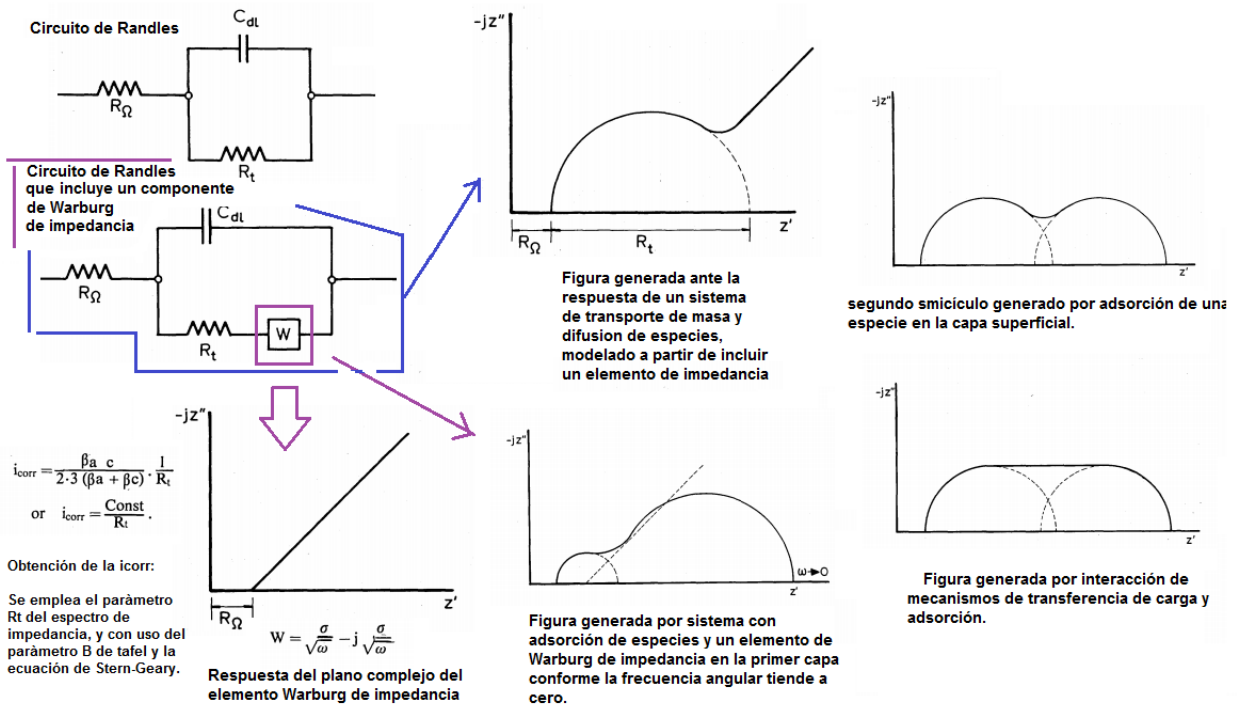


Figura 2.10- Arreglos de Circuitos Equivalentes. Elementos de capacitancia y resistencia extraídos como componentes expresados en notación de números complejos de los espectros de Impedancia. [12]

2.2.1.5 Sistema controlado por transferencia de carga.

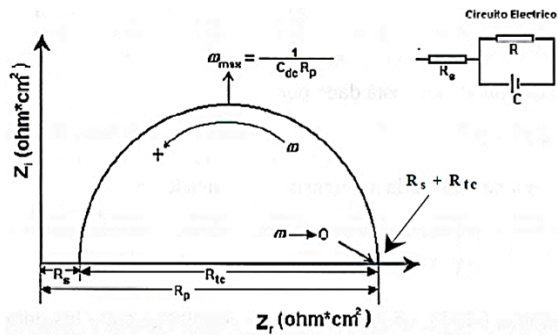


Figura 2.11- Diagrama de Nyquist.

Sistema de transferencia de carga simple. [5]

2.2.1.6 Sistema controlado por transferencia de carga y difusión.

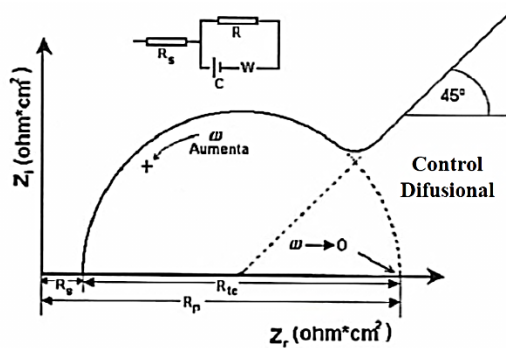


Figura 2.12- Diagrama de Nyquist.

Sistema controlado por transferencia de carga y difusión. [5]

2.2.1.7 Sistema controlado por transferencia de carga y adsorción de especies.

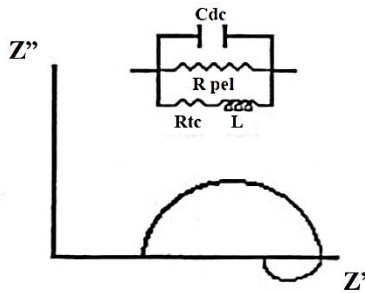
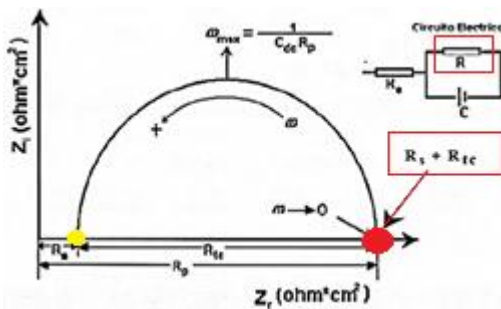


Figura 2.13- Diagrama de Nyquist.

Sistema controlado por transferencia de carga y por adsorción de especies. [5]

2.2.1.8 Parámetros útiles para la estimación de la velocidad de corrosión.

Al igual que en la técnicas de corriente directa, el (los) parámetros que se busca(n) es la resistencia del material, y dado que en un circuito de Randles simple esta resistencia está compuesta por los valores de la resistencia del electrolito y la del material, se debe restar la R. electrolito (amarillo) a la R.total para obtener la R.material. Esta resistencia del material resulta ser la Rp, y el tratamiento de Rp es el mismo que en las técnicas de corriente directa para obtener Vcorr.



$$i_{corr} = \frac{\beta_a c}{2.3 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_t}$$

or $i_{corr} = \frac{Const}{R_t}$.

Obtención de la icorr:

Se emplea el parámetro Rt del espectro de impedancia, y con uso del parámetro B de tafel y la ecuación de Stern-Geary.

Figura 2.14- Diagrama de Nyquist. Valores de Rs y Rtc necesarios para obtener Vcorr.

2.2.1.9 Limitaciones de la técnica.

El espectro de esta técnica es muy amplio pues deleva información mecanística de los sistemas electroquímicos y de sus etapas controlantes. Es decir, deleva los procesos de oxidación y formación de especies que se presentan en cada una de las capas del sistema, en caso de que se trate de materiales con sustrato y recubrimientos, o sustratos y películas.

Existen dos procesos generales que controlan la velocidad de reacción un sistema electroquímico: los procesos de transferencia de carga y los procesos de transferencia de masa ó difusivos; estos procesos se pueden interpretar a partir de las curvas generadas por la técnica. Por cada etapa, revelan como información de output a un espectro de contribuciones resistivas conocidas como Capacitancia, Impedancia y Resistencia. Aquí directamente se habla de “resistencias”, en la Resistencia a la polarización, el parámetro de “resistencia” se obtiene como un resultado posterior al tratamiento de datos.

Parte III.

2.3 Técnicas de Identificación Química en las Probetas

El microscopio electrónico de barrido (MEB) ^[5] es uno de los instrumentos electrónicos más versátiles para el estudio y análisis de la estructura característica de los materiales. Con el MEB se puede dar la apariencia tridimensional de la imagen del espécimen, permitiendo una amplia información acerca de la muestra.

Los tipos de aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras (principalmente en fractografía), composición química por EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Espectrometría de Energía Dispersa de rayos X) entre otros.

2.3.1 Microscopía electrónica de Barrido

“Entre los componentes básicos de un MEB está el cañón de electrones; el cual proporciona una fuente estable de electrones usados para formar el haz de electrones de sección transversal pequeño y de alta energía, dos o más sistemas de lentes (condensadoras y objetiva); encargados de focalizar el haz de electrones y tubos de rayos catódicos utilizados para el registro y visualización de la imagen.

Una vez que el haz penetra en la muestra se producen todas estas interacciones, las cuales generan diferentes señales que pueden ser registradas con dispositivos electrónicos o detectores, que permiten convertir la radiación proveniente de la muestra en una señal eléctrica. Entre la gran variedad de señales generadas, se pueden mencionar: electrones retrodispersados, electrones secundarios, rayos X, radiación

cátodo luminiscente, electrones Auger, entre otras. Todas estas interacciones pueden ser usadas para proporcionar información acerca de la naturaleza de la muestra, tales como forma, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.; a continuación se muestra un esquema de los componentes del microscopio MEB.

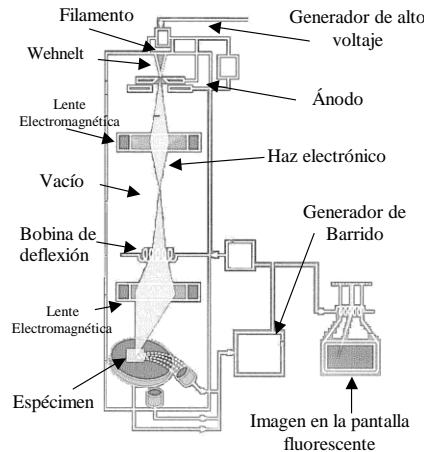


Figura 2.15. Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido (MEB).

Al barrer la muestra con un haz electrónico, 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 detectados y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo de rayos catódicos. Si se repite la operación varias veces y se barre la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de su superficie. Por lo tanto, la imagen en la pantalla del monitor 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 en la superficie.

La principal forma de obtener imágenes por la técnica de MEB es mediante el empleo de electrones secundarios, los cuales se generan cuando el haz primario de electrones acelerados penetran la muestra (a una distancia aproximada de 5-10 nm) con respecto a la superficie de la misma, la muestra es energizada de forma artificial, cuando la muestra desecha esta energía, (de forma térmica o fotónica), ésta se detecta, y con la cual se genera la imagen de la muestra.

CAPÍTULO 3: MÉTODO CIENTÍFICO

Parte I.

3.1 Hipótesis

Premisa:

La velocidad de corrosión de un sistema que consiste en Mg puro evaluado en medio fisiológico simulado Kokubo (con aplicación como posibles biomateriales) es modificable a través del uso de recubrimientos y modificaciones superficiales.

- *En el caso del solgel:*

Por lo tanto es posible establecer un rango de velocidad de corrosión más bajo que el característico del sustrato cuando al Mg se le recubre con TiO_2 ó TiO_2 dopado con sales de Nb por via solgel, a través de controlar parámetros de diseño y fabricación de las películas de solgel como son: tipo y concentración del precursor, tiempo de inmersión en el gel, concentración de agente dopante y temperatura de tratamiento térmico de la película.

- *En el caso de fosfatos:*

Por lo tanto también es posible establecer un rango de velocidades de corrosión más bajas que las del sustrato cuando la superficie Mg se modifica por via fosfatizado a través proponer y controlar ciertos parámetros de diseño de la pasivación química como son: pH de la solución fosfatante, reajuste de concentración de la solución fosfatante.

Parte II.

3.2 Objetivos

- Discutir con base en los resultados de velocidades de corrosión y a datos de regeneración ósea presentados en marco teórico (pp. 14-15), qué sistema resulta más apropiado para las diferentes aplicaciones de prótesis reabsorbibles.
- Determinar mecanismos de transporte de especies y etapa controlante de los sistemas a través del tiempo.
- Determinar, mediante técnicas electroquímicas, la velocidad de corrosión de los siguientes sistemas para poder así, evaluar su posible uso como biomateriales de prótesis reabsorbibles:
 1. Mg recubierto con una película delgada de dióxido de Titanio (TiO_2) via solgel en solución de Kokubo.
 2. Mg pasivado en solución fosfatizante a tres valores de pH (8, 9 y 11) intermedios entre últimas dos pKas del H_3PO_4 , mediante técnicas electroquímicas, en Kokubo.
 3. Mg recubierto con una película delgada de TiO_2 y con el efecto de un dopante, el cloruro de Niobio (NbCl_5) via solgel variando parámetros de tiempo de inmersión de la probeta en el gel, de nuevo evaluado en solución de Kokubo.
- Proponer relaciones entre elementos de resistencia y capacitancia a partir de los resultados de impedancia electroquímica, que permitan explicar el comportamiento electroquímico de los sistemas.
- Relacionar elementos de circuitos equivalentes obtenidos por impedancia electroquímica con fenómenos de transporte de carga a nivel de doble capa y reacción química con formación de especies.
- Comparar diferencias de vel. de corrosión en las diferentes técnicas: R_p y Curvas de Polarización.
- Presentar recomendaciones de método o selección de materiales para obtención de mejores resultados en base a la aplicación de implantes óseos.

Parte III.

3.3 Metodología Experimental

Se abordó una metodología consistente en selección de material, equipo y técnicas electroquímicas para la evaluación de los siguientes sistemas en medio fisiológico simulado Kokubo: Mg puro; Mg recubierto con solgel de TiO_2 ; solgel de TiO_2 dopado con NbCl_5 a dos diferentes concentraciones de agente dopante y sistemas de Mg modificado superficialmente con fosfatos a 3 diferentes pH.

Para los tratamientos superficiales de conversión química, la elección de los valores de pH a ensayar se basó en tomar valores intermedios entre el rango de las últimas dos pKa del ácido fosfórico (H_3PO_4), respectivamente 7.2 y 12.4; ya que las regiones de predominancia de sales básicas y dibásicas está acotada ahí, y por tratarse de las zonas de mayor estabilidad de precipitados salinos fosfatados, resultó de interés.

Se eligieron 3 valores de pH: dos cercanos al pKa 7.2, los cuales fueron pH 8 y pH 9, por tratarse del pKa más cercano al pH de la solución Kokubo: 7.2-7.4. Y se eligió un valor más básico, pH 11. En todos los casos la elección se hizo en base a buscar conocer si las propiedades decaían o mejoraban. El pH 10 no se estudió por existir un trabajo previo que reporta valores favorables.

Para los recubrimientos, se eligió el TiO_2 como fase cerámica porosa del solgel porque reporta buenas propiedades de biocompatibilidad así como aparente naturaleza inerte frente al Mg. La vía de gelación consistió en propanol con HCl 0.05M y ácido acético como catalizadores.

Sin embargo, la elección de los parámetros de tiempo de inmersión de las probetas en solgel así como de la cantidad de dopante estuvo en función a ensayos previos de ajuste y literatura, determinándose que los mejores tiempos de inmersión debían ser menores o iguales a 30 minutos para que existiera un efecto barrera producido por el agente dopante, y estudios previos^[10] mencionaron que sus cantidades debían ser preferentemente superiores a 10ppm. Se buscaron entonces dos valores de concentración para conocer si existía una concentración crítica ante la cual cualquier

otra concentración mayor ya no fuera tan efectiva; Por ello se propusieron 10ppm de Nb y 50 ppm de Nb como cantidades de dopante.

Los ensayos de caracterización electroquímica de los sistemas se realizaron a través de una celda de acrílico con área expuesta de 1.19mm^2 orientada en la pared inferior de la celda; las técnicas electroquímicas empleadas fueron de alto campo como son curvas de polarización para extrapolación de Tafel con un intervalo de sobrepotencial de (-300mV, +350mV) y técnicas de bajo campo como resistencia a la polarización en intervalos de polarización de (-20mV, +20mV) e impedancia electroquímica a 10mA de amplitud y hasta de 0.1Hz hasta 10,000 Hz en pruebas de Mg desnudo y recubrimientos de solgel, y a 10mA de amplitud y desde de 0.01Hz hasta 30,000Hz en pruebas de fosfatos.

Las pruebas de bajo campo se establecieron en función del tiempo, proponiendo un set de corridas potenciodinámicas de 0 a 16h que funcionan como reproducción experimental acelerada del proceso que sufre el implante desde que se inserta dentro de un cuerpo hasta que éste presenta degradación evidente por acción de los fluidos corporales, con el objetivo de conocer el comportamiento electroquímico de los sistemas (mecanismos de transporte, etapas controlantes de transporte, mecanismo de corrosión), parámetros de corrosión (velocidad de corrosión, eficiencia relativa frente al sistema Mg puro), cual de los sistemas propuestos es el más afín para la aplicación propuesta e información adicional del resto de los sistemas que permita plantear mejores modificaciones.

3.3.1 Material y Equipo

3.3.1.1 Caracterización Química de probetas de Mg puro

A partir de análisis por vía húmeda de espectroscopía de masas (ICP) se determinó la composición del lingote de Mg cuyos resultados se encuentran en la tabla 4:

Tabla 4. Composición de Sustrato empleado. Mg puro.

Lingote	%Mg	%Cr	%Zn	%Fe	%Mn	%Ni	%Si
Mg	99.76	0.014	0.011	0.113	0.051	0.008	0.043

3.3.1.2 Preparación de solución Kokubo.

(a) Limpieza

Se limpió previamente todo el material de vidrio y recipientes con detergente, agua corriente y agua destilada. En caso de recipientes de solgel, se sumergieron previamente en solución de ácido clorhídrico diluida y se dejaron reposar por varias horas. Finalmente se volvieron a enjuagar con agua destilada.

(b) Disolución de reactivos

Para la preparación de la solución Kokubo se emplearon los reactivos enunciados en la tabla 2 del marco teórico (pp.), “Componentes, cantidades y orden de adición para preparación de solución Kokubo.”

Se colocaron 750 ml (1 ml = 1 cm³) de agua destilada en un vaso de precipitados de 1000ml, el vaso se colocó sobre una parrilla de calentamiento y agitación magnética; con un agitador dentro del vaso y se mantuvo el agua a 36.5°C.

Los reactivos para Kokubo se pesaron en balanza analítica y se agregaron en el orden establecido, considerando agregar el reactivo posterior una vez que el previo se hubiera disuelto completamente hasta llegar al reactivo #8 de la tabla 2.

Posteriormente se agregó el reactivo #9 de la tabla 2, gradualmente y en pequeñas cantidades para evitar incrementos locales de pH.

(c) Para realizar los ajustes del pH, almacenamiento y notas:

Se calibró el pHmetro considerando la temperatura de 36.5°C, con este lineamiento se agregó gradualmente más solución de HCl correspondiente al reactivo #9 marcado en la tabla hasta ajustar el pH a 7.25 (ó 7.40).

Se aforó la solución preparada hasta 1000ml con agua destilada en un matraz volumétrico, la solución contenida en el matraz volumétrico se agitó vigorosamente y se almacenó en un recipiente de PET que no permita el paso de la luz para evitar que componentes de la solución se descompongan hasta que la temperatura de la solución haya descendido hasta T. amb. ó en su defecto 20°C.

Si la solución presenta algún tipo de precipitado, se desecha; generalmente se precipita fosfato de calcio que induce la precipitación de hidroxiapatita en las pruebas electroquímicas.

3.3.1.3 Preparación de soluciones Fosfatantes.

Preparación de Solución fosfatante

Se limpió previamente el material de vidrio a emplear: un vaso de precipitados y un matraz volumétrico de 1000ml con agua corriente y destilada, se preparó entonces una solución 1M de NaOH de 1000ml en un matraz volumétrico.

Se acondicionó el equipo para realizar la mezcla de reactivos, calibrando el pHmetro y colocando la solución en una parrilla de agitación magnética.

Se agregó a la solución un agitador magnético y se fijó el electrodo de pH con ayuda de un soporte universal a una profundidad media en el seno de la solución.

Se agregaron gotas de H_3PO_4 concentrado con pipeta y se procuró su dilución completa hasta alcanzar el valor de pH deseado. Los valores de pH trabajados fueron 11, 9 y 8; finalmente se almacenó la solución en un recipiente de PET. Esta se empleó para fosfatar a lo mucho 1 vez previo a realizar reajuste de pH.

Se consideró NO emplear un volumen de solución más de dos veces una vez realizado el reajuste de pH.

3.3.1.4 Preparación de solgel.

Preparación de solgel (procedimiento general)

Se limpió previamente el material de vidrio a emplear: vaso de precipitados y matraz volumétrico de 100ml, pipetas volumétricas de 3, 4, 5 y 10 ml, tubo de plástico para aerear, tapones de hule, agitador magnético y frasco de gerber con agua corriente y destilada. Posteriormente, se enjuagó todo el material con **2-propanol** lo suficiente como para eliminar rastros de agua.

Se colocó el sistema de preparación de solgel conectado a un flujo constante de gas N_2 , a fin de mantener una gaseosa atmósfera inerte, sin presencia de $O_{2(g)}$ ni $H_2O_{(g)}$. Se preparó solución de menor volumen posible HCl 0.05M disuelto en 2-propanol.

Se agregaron los reactivos que componen el solgel con la pipeta volumétrica correspondiente, cada 10 minutos en el orden siguiente:

- 37.5 ml de 2-propanol nuevo
- 15 ml isopropóxido de Titanio $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$
- 3 ml de ácido acético CH_3-COOH
- 4.5 ml de solución previamente preparada de HCl 0.05M en 2-propanol
- **4.5 ml de solución previamente preparada de HCl 1M y las ppm correspondientes de $NbCl_5$ en 2-propanol.

Se mantuvo el flujo de gas inerte durante toda la preparación, y cuando todos los reactivos se terminaron de agregar, permanecieron bajo agitación al menos 10 minutos en el solgel. La solución preparada se transfirió a un frasco tipo Gerber el cual se selló inmediatamente con láminas de parafina para evitar el contacto con aire. El solgel se dejó reposar durante 20-24h.

Para realizar las inmersiones de placas preparadas, estas se desbastaron con abrasivo de SiC a lija 1200 (en el caso de solgel sin dopante) y a lija 600 (en caso de solgel dopados); al término del desbaste se realizó limpieza ultrasónica de su superficie en 2-propanol.

Se empleó un dispositivo prototipo de velocidad de inmersión controlada, que funciona a voltaje de 6-7V disponible en el laboratorio D211 FQ.

Según fue el caso se realizaron inmersiones de acuerdo a tiempo y concentración de dopante. Estos arreglos fueron: 10ppm Nb a 10 min inmersión, 50ppm Nb a 10 min inmersión, 10ppm Nb a 30 min inmersión y 50ppm Nb a 30 min inmersión.

Se dejaron aereando las placas con película de solgel durante 1h, recostadas con la sección de interés hacia arriba.

Finalmente se colocaron las placas en una mufla y se realizó el ascenso progresivo de temperatura de $10^\circ C/min$ desde temperatura ambiente hasta llegar a temperatura final de: $500^\circ C$ para solgel sin dopante y $300^\circ C$ para casos de solgel dopado. Las placas permanecieron a temperatura final durante 1h.

Se apagó la mufla, se dejaron enfriar las probetas al equilibrio y se emplearon para las diferentes pruebas electroquímicas.

3.3.1.5 Preparación de probetas para pruebas.

Se prepararon probetas de Mg puro obtenidas de lingote de fundición. La composición del lingote se maneja desde el principio de la metodología. Las probetas se maquinaron a las dimensiones de 6x2x0.5cm. Se desbastaron hasta la lija 600 en los casos de realización de conversión química a pH 8, 9 y 11. Y se desbastaron hasta la lija 1500 en el caso de probetas para solgel de TiO_2 y $\text{TiO}_2 + [\text{Nb}]$ a diferentes concentraciones y tiempos.

Se prepararon probetas para los distintos sistemas que se estudiaron: Mg desnudo (**Mg-N**), Mg fosfatado a pH 9 (**Mg-9**), Mg fosfatado a pH 8 (**Mg-8**), Mg fosfatado a pH 11 (**Mg-11**), Mg recubierto con solgel a 10min.inm. (**Mg-solgel-Bt10**), Mg recubierto con solgel a 30min.inm. (**Mg-solgel-Bt30**), Mg recubierto con solgel a 60min.inm. (**Mg-solgel-Bt60**), Mg recubierto con solgel a 25ppm Nb y a 10min.inm. (**Mg-solgel-25t10**), Mg recubierto con solgel a 25ppm Nb y a 30min.inm. (**Mg-solgel-25t30**), Mg recubierto con solgel a 50ppm Nb y a 10min.inm. (**Mg-solgel-50t10**), Mg recubierto con solgel a 50ppm Nb y a 30min.inm. (**Mg-solgel-50t30**)

3.3.1.5.1 Blancos

En el caso de probetas blanco (**Mg-N**), es decir sin ninguna modificación superficial de conversión química o de recubrimiento, las probetas se desbastaron hasta lija 600, se limpiaron a través de agitación ultrasónica y se ensayaron a través de las técnicas electroquímicas de Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización e Impedancia Electroquímica. En el caso de una probeta, se realizó metalografía para conocer la microestructura del material de llegada.

3.3.1.5.2 Fosfatos

Acercas de las probetas con modificación superficial de conversión química, al término de los ensayos con blancos se emplearon las mismas probetas de nuevo desbastadas hasta lija 600, y limpiadas a través de agitación ultrasónica para realizarles inmersión de 24h en la correspondiente solución fosfatante dependiendo del pH de interés: pH 8 (**Mg-8**), pH9(**Mg-9**) y pH 11(**Mg-11**). Al término de las pruebas se prepararon 1 probeta de cada pH con la mitad de su área ensayada con las tres

técnicas electroquímicas en solución Kokubo y la otra mitad sin ensayar. Con ellas se realizó análisis químico cuantitativo, semicuantitativo y cualitativo a través del uso de SEM.

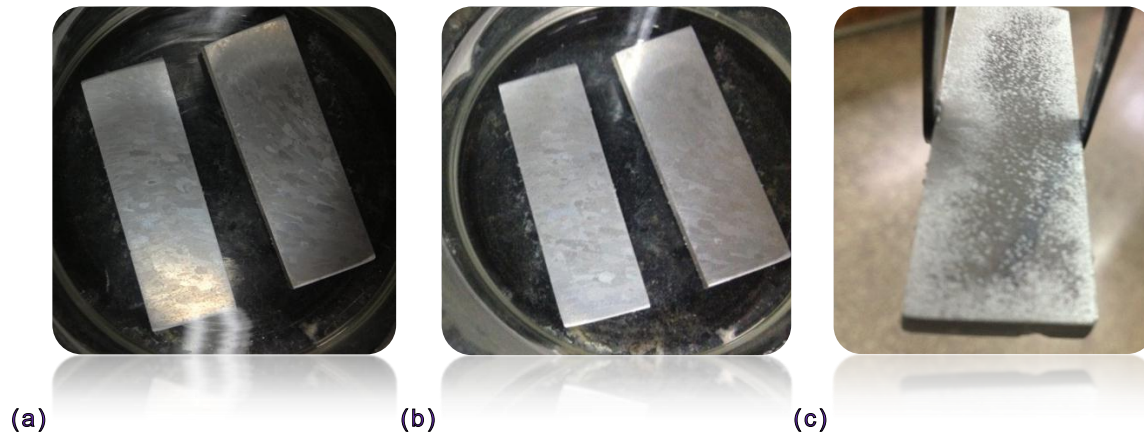


Figura 3.2- Fotografías de modificación química con fosfatos. –(a) pH8. (b) pH9. (c) pH11.

3.3.1.5.3 Solgel

En el caso de probetas con recubrimiento via solgel, éstas se desbastaron hasta lija 1500, se limpiaron a través de agitación ultrasónica, se les realizó inmersión vertical a través de un dispositivo de inmersión controlada a velocidad constante, mismo aparato en todos los casos de prueba. Dicho dispositivo que se muestra en la figura (d) de fotografías. La inmersión se realizó en las soluciones de solgel después de haberlas dejado envejecer por 24 h. Posteriormente se retiraron de la solución solgel a la misma tasa de velocidad de inmersión (ahora de extracción) controlada.

Se dejaron secar al aire por 1h y posteriormente se metieron en la mufla para realizarles un tratamiento térmico de secado con el que se buscó la conversión del TiO_2 de fase rutilo a anatasa. Este se realizó subiendo 10°C por minuto hasta llegar a los 300°C y dejando 2h isotérmicamente en esa temperatura. Las probetas se dejaban enfriar dentro de la mufla hasta el equilibrio. Posteriormente se ensayaron a través de las técnicas electroquímicas de Curvas de Polarización, Resistencia a la Polarización e Impedancia Electroquímica. No se realizó análisis cuantitativo de muestras.

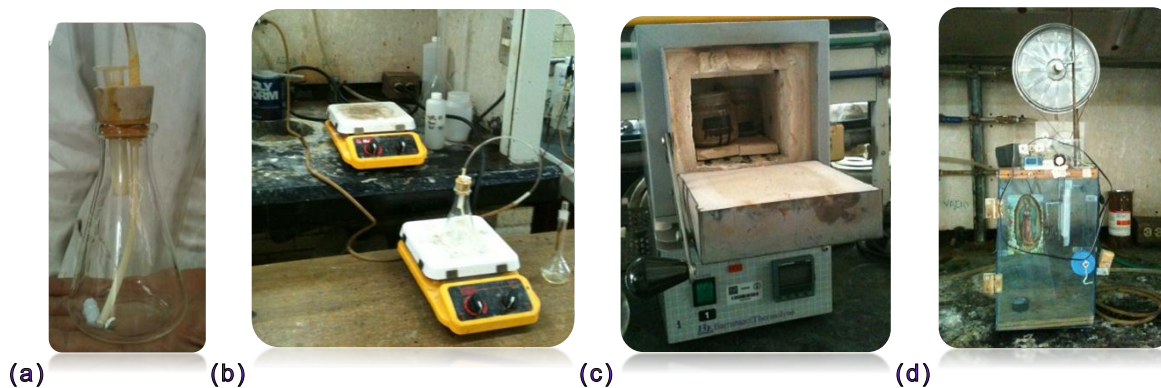


Figura 3.3- Fotografías de preparación de solgel. –(a) Matraz erlenmeyer para preparación de solgel en ausencia de O_2 y H_2O y con mosca de agitación. (b) Sistema de preparación de solgel contemplando una parrilla de agitación magnética, el matriz aislado de aire y conectado para tener una atmósfera de N_2 , inerte para los reactivos de la solución. (c) Mufla donde se realizó el tratamiento térmico de secado y conversión de fase rutilo a anatasa. (d) Prototipo de inmersión vertical de probetas en solgel, construido en el laboratorio de corrosión de la la Facultad de Química, UNAM por alumnos de maestría en corrosión.

3.3.1.5.4 Solgel con Nb

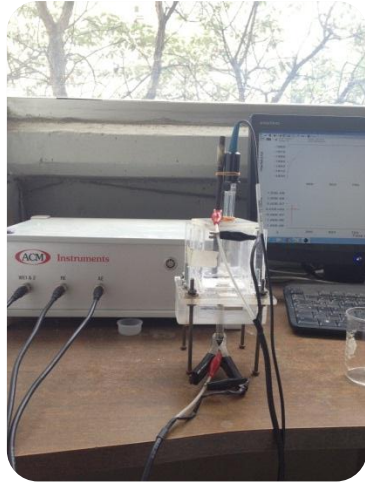
En el caso de probetas con recubrimiento via solgel dopadas con Nb, el procedimiento fue exactamente el mismo que en el caso de probetas de solgel sin dopar descritas anteriormente.

3.3.1.6 Acondicionamiento de Celda para Pruebas Electroquímicas.

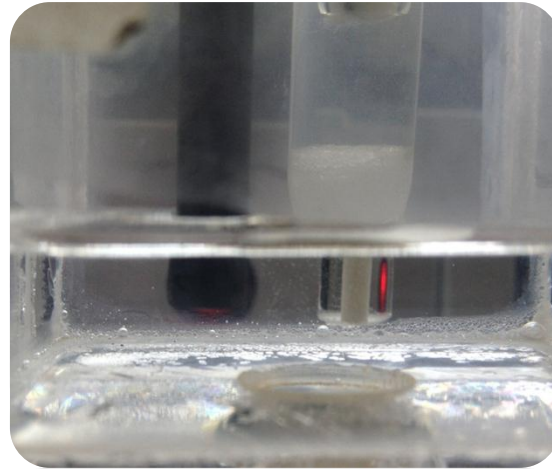
(a) Material

El material necesario para efectuar las diferentes pruebas electroquímicas fue una celda electroquímica de acrílico (a), un electrodo de calomel saturado ECS como electrodo de referencia, un electrodo de grafito como contraelectrodo (a), un electrodo de trabajo: placas de Mg de 6x2x0.5cm, dependiendo de la modificación a su superficie se emplean: Mg puro, Mg fosfatado, Mg recubierto con TiO_2 y $TiO_2 + Nb$ por via solgel. El área ensayada fue siempre $1.19cm^2$ correspondiente al círculo de ensayo de la celda (b); también se emplearon cables y caimanos para conectar el equipo GillAC a los electrodos de la celda electroquímica (a).

Un USB Adaptador se ocupó para conectar el equipo GillAC a la PC, pudiendo así hacer que la PC recabara la información de las polarizaciones a través del software Sequencer (a).



(a)



(b)

Imagen 3.4- Arreglo experimental de celda electroquímica, conectada a cables adquisidores de datos de la terminal GillAC – Se observa como el sistema de prueba está regulado totalmente por software, donde el error humano de medición se disminuye notablemente.

3.3.1.7 Equipo Potenciodinámico para Polarizaciones, GillAC y Biologic.

3.3.2 Experimentos a partir de técnicas electroquímicas

Se realizaron pruebas electroquímicas de Impedancia (AC), R_p , Curvas de Polarización (DC), cuyos procedimientos operativos se describen en los siguientes párrafos:

3.3.2.1 Procedimiento para realizar Pruebas de E vs t (Ruido electroquímico).

Estas pruebas no se muestran en los resultados, debido a la extensión del trabajo. Se realizaron pruebas de E vs t en el equipo potenciodinámico BioLogic Science Instruments y los resultados se manejaron a través del software EC-Lab. Las pruebas se corrieron para el sistema Magnesio blanco (Mg-N) por triplicado durante 24h. Con esta información se obtuvo información de E_{corr} del Mg.

3.3.2.1.1 Extracción y manejo de datos del Biologic.

A través de EC-Lab los datos se extrajeron a formato .txt y finalmente a .xls correspondiente a Microsoft Excel. En Excel se trabajaron tablas y gráficas donde la variable dependiente era E(V).

3.3.2.2 Procedimiento para realizar Pruebas de polarización de alto Campo (CP).

Para curvas de polarización se dejó estabilizar al potencial de celda durante un intervalo de 30min a 1h, dependiendo del caso y durante el cual se tomaron mediciones de E vs t, estas tampoco son reportadas debido a la extensión. Posteriormente se realizó un barrido con el equipo potenciodinámico GillAC para cada sistema por triplicado desde -300mV hasta 300mV de sobrepotencial, a una vel. de barrido de 60mV/min.

3.3.2.2.1 Extracción y manejo de datos del GillAC.

A través del software Parallel 4-Sequencer, se extrajeron datos del equipo GillAC a formato .txt y finalmente a .xls de Microsoft Excel. En Excel se trabajaron tablas y gráficas con variable dependiente, E(V) e independiente, $\log i$ (A/cm²).

3.3.2.3 Procedimiento para realizar Pruebas de Resistencia a la Polarización (Rp).

Para Rp Se consideró más sencillo enlistar este procedimiento, para disminuir el riesgo de errar la secuencia de pruebas por descripciones menos rigurosas.

Programar el software Sequencer para que realice la siguiente secuencia de pruebas;

1. Barrido desde -20mV hasta 20mV de sobrepotencial (η) a 9.6mV/min a tiempo "0min" de estabilización de potencial.
2. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
3. Barrido desde -20mV hasta 20mV de η a tiempo "15min" de estabilización de potencial.
4. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
5. Barrido anterior de η a tiempo "30min" de estabilización de potencial.

6. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
7. Barrido anterior de η a tiempo "45min" de estabilización de potencial.
8. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
9. Barrido anterior de η a tiempo "1h" de estabilización de potencial.
10. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 30min.
11. Barrido anterior de η a tiempo "1.5h" de estabilización de potencial.
12. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 30min.
13. Barrido anterior de η a tiempo "2h" de estabilización de potencial.
14. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 1h.
15. Barrido anterior de η a tiempo "3h" de estabilización de potencial.
16. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 1h.
17. Barrido anterior de η a tiempo "4h" de estabilización de potencial.
18. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 2h.
19. Barrido anterior de η a tiempo "6h" de estabilización de potencial.
20. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 2h.
21. Barrido anterior de η a tiempo "8h" de estabilización de potencial.
22. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 4h.
23. Barrido anterior de η a tiempo "12h" de estabilización de potencial.
24. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 4h.
25. Barrido anterior de η a tiempo "16h" de estabilización de potencial.

3.3.2.3.1 Extracción y manejo de datos del GillAC.

A través de Parallel 4-Sequencer, se extrajeron datos del equipo GillAC a formato .txt y finalmente a .xls de Microsoft Excel. En Excel se trabajaron tablas y gráficas con variable dependiente, E(V) e independiente, i (A/cm²).

3.3.2.4 Procedimiento para realizar Pruebas de Impedancia electroquímica (EIS).

- **Para Impedancias** igualmente se consideró más sencillo enlistar este procedimiento, para disminuir el riesgo de errar la secuencia de pruebas por descripciones menos rigurosas.

Programar el software Sequencer para que realice la siguiente secuencia de pruebas;

Barrido de impedancia desde 30,000Hz hasta 0.01Hz, con una amplitud de onda de 10mV, considerando 50 mediciones en total:

1. Barrido a tiempo 0min de estabilización de potencial.
2. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
3. Barrido a tiempo 15min de estabilización de potencial.
4. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
5. Barrido a tiempo 30min de estabilización de potencial.
6. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
7. Barrido a tiempo 45min de estabilización de potencial.
8. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 15min.
9. Barrido a tiempo 1h de estabilización de potencial.
10. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 30min.
11. Barrido a tiempo 1.5h de estabilización de potencial.
12. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 30min.
13. Barrido a tiempo 2h de estabilización de potencial.
14. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 1h.
15. Barrido a tiempo 3h de estabilización de potencial.
16. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 1h.
17. Barrido a tiempo 4h de estabilización de potencial.
18. Lecturas de E vs t para estabilización de E reposo durante 2h.
19. Barrido a tiempo 6h de estabilización de potencial.
20. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 2h.
21. Barrido a tiempo 8h de estabilización de potencial.
22. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 4h.
23. Barrido a tiempo 12h de estabilización de potencial.
24. Lecturas de E vs t para estabilización de potencial de reposo durante 4h.
25. Barrido a tiempo 16h de estabilización de potencial.

3.3.2.4.1 Extracción y manejo de datos del GillAC.

A través de Parallel 4-Sequencer, se extrajeron datos del equipo GillAC a formato .txt y finalmente a .xls de Microsoft Excel. En Excel se trabajaron tablas y gráficas dependiendo del tipo de diagrama:

- Nyquist con variable dependiente, Z' (Ωcm^2) e independiente, Z'' (Ωcm^2).
- Bode con variable dependiente, Impedancia (Ωcm^2) e independiente, Frecuencia (Hz).
- Bode Theta con variable dependiente, Theta ó ángulo (en $^\circ$) e independiente, Frecuencia (Hz).
- Cdl vs t variable dependiente, Z' (F/cm^2) e independiente, t (min).
- Rtc vs t variable dependiente, Z' (Ωcm^2) e independiente, t (min).
- RC vs t variable dependiente, $\text{RC}=t$ (s) e independiente, t (min).

3.3.2.5 Realización de análisis químico por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Este procedimiento sólo se realizó con las probetas de fosfatos a los 3 diferentes pH. Como se plantea en sección de metodología 3.3.1.4.2, Para cada probeta preparada se analizaron zonas por triplicado en pro de determinar:

- a) concentración atómica y por elemento cuantitativa por puntos.
- b) mapeo cualitativo de concentración longitudinal de elementos por imagen tomada.
- c) barrido longitudinal de elementos por espectros de dispersión de energía.

Dichos resultados se dividen, mostrando la sección de (b) en resultados y las secciones (a) y (c) en anexos debido a la extensión del trabajo.

CAPÍTULO 4:

RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA Y QUÍMICA

Parte I.

4.1 Resultados de Pruebas de Bajo campo por Impedancia electroquímica en función del tiempo

El objetivo de realizar ensayos consecutivos sobre la misma probeta es proponer una vía de simulación experimental del proceso de degradación in vivo de una probeta de Mg, ya que atacar constantemente al material por etapas progresivas de tiempo y en reiteradas ocasiones presenta mayor similitud al proceso natural de degradación. Esto se propone debido a que la severidad del ataque no puede estatizarse y analizarse a un tiempo arbitrario sin antes llevar detrás tasas de corrosión previas. Se prefirió hacer lo mencionado frente a realizar ensayos en probetas diferentes a tiempos diferentes.

4.1.1 Principales Tendencias de Nyquist, para sistemas estudiados.

4.1.1.1 Magnesio desnudo.

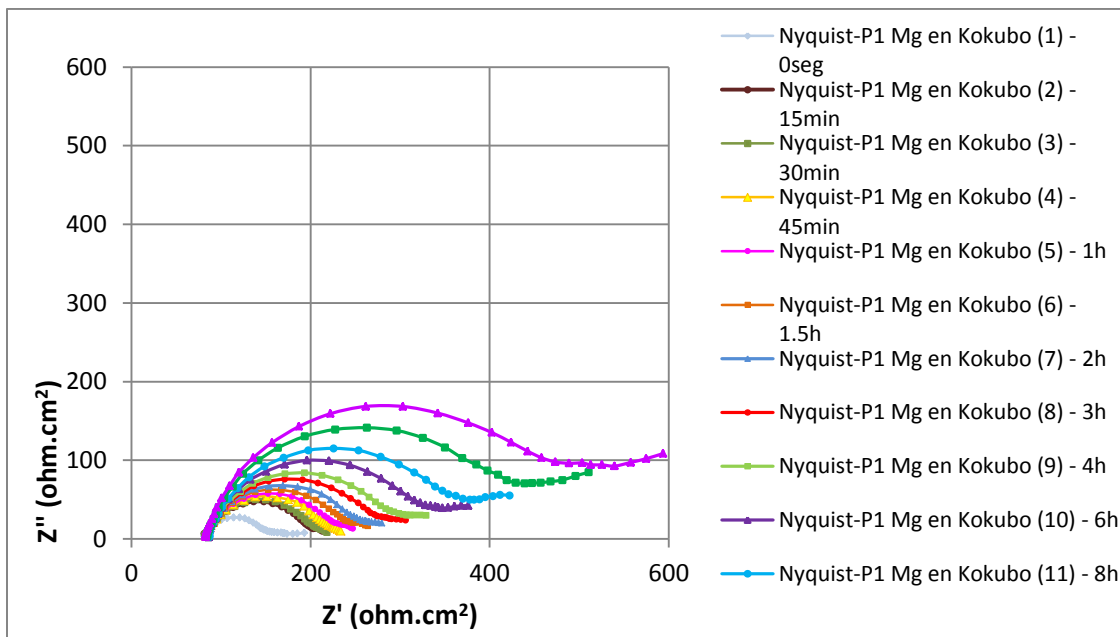


Figura 4.1- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg puro en solución Kokubo. Las 13 pruebas se realizaron consecutivamente a los tiempos marcados hasta cubrir 16 h de Ereposo.

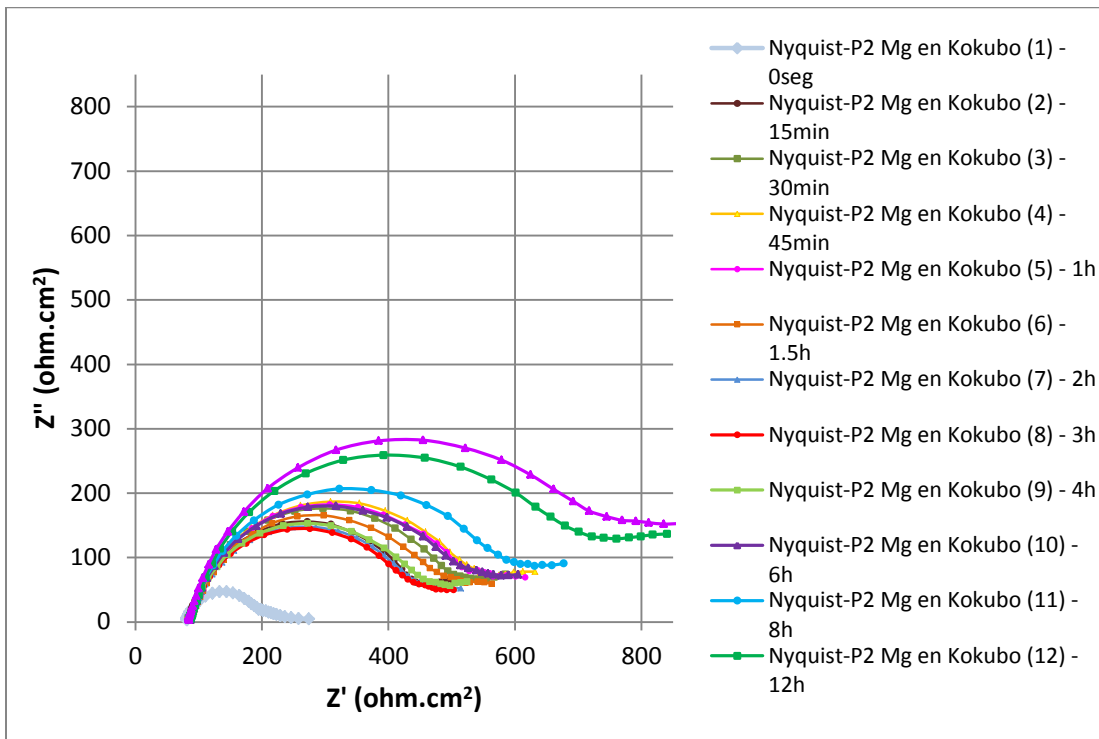


Figura 4.2- Diagramas de Nyquist para Probeta 2 – Mg puro en solución Kokubo. Las 13 pruebas se realizaron consecutivamente a los tiempos marcados hasta cubrir 16 h de Ereposo.

4.1.1.2 Magnesio con tratamiento de c.q. fosfatos a pH 11.

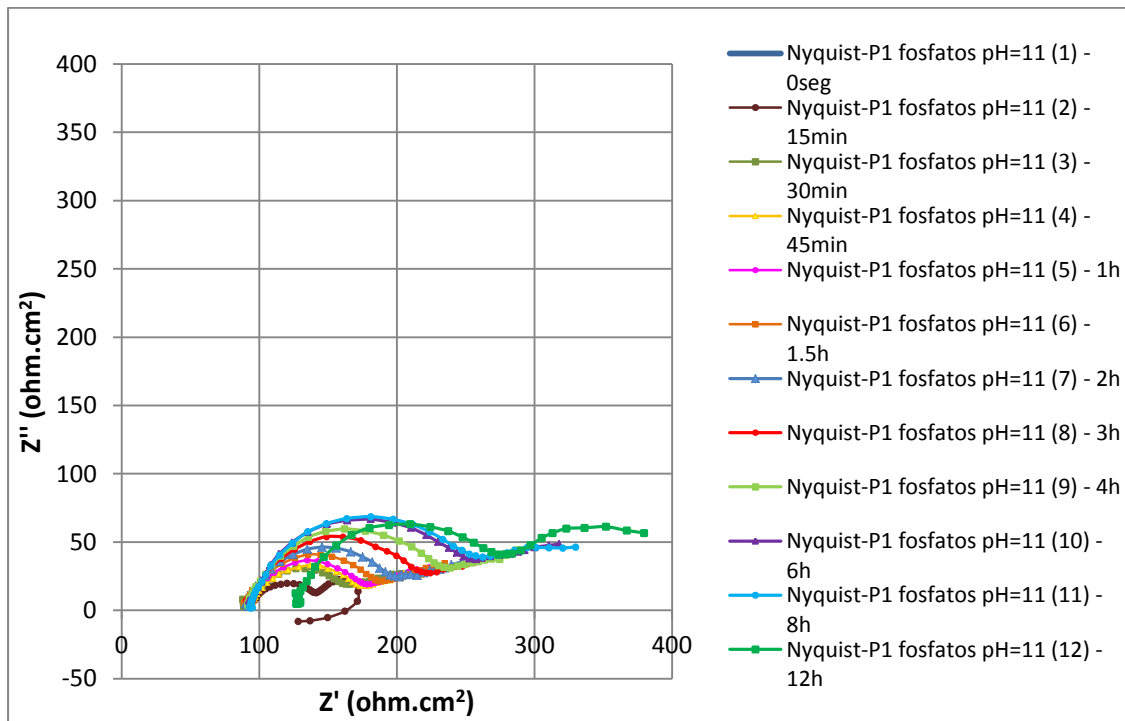


Figura 4.3- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

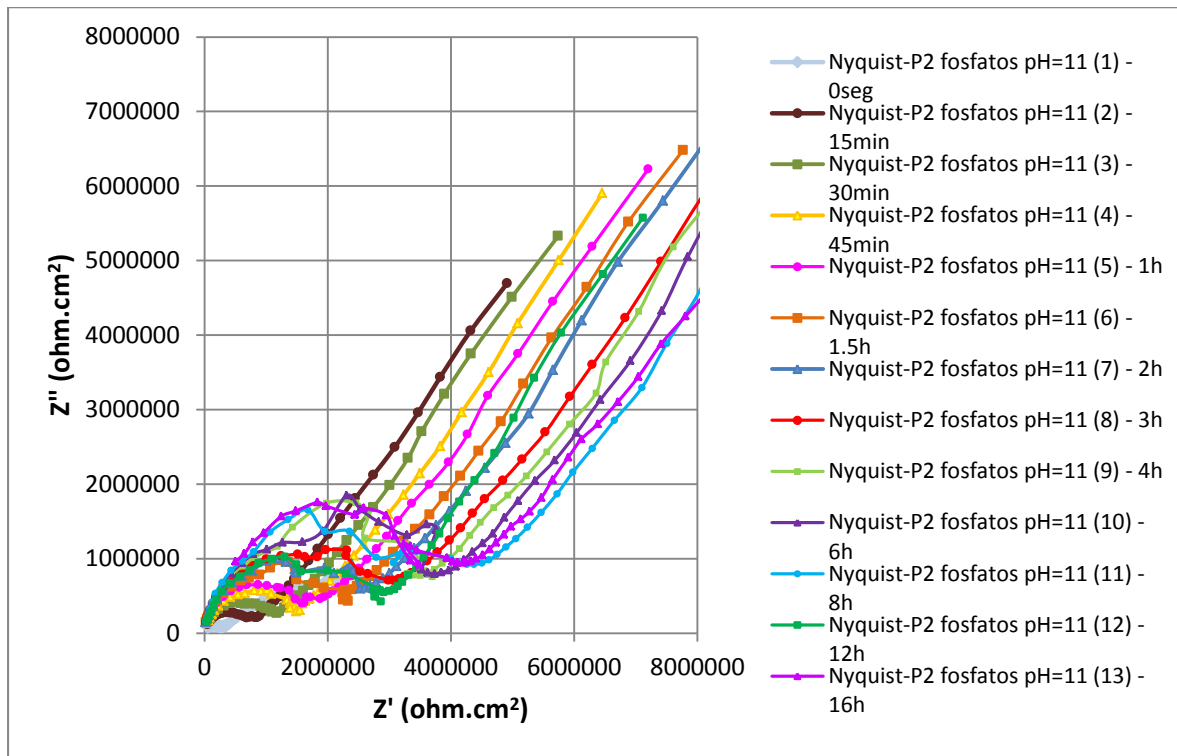


Figura 4.4- Diagramas de Nyquist para Probeta 2 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

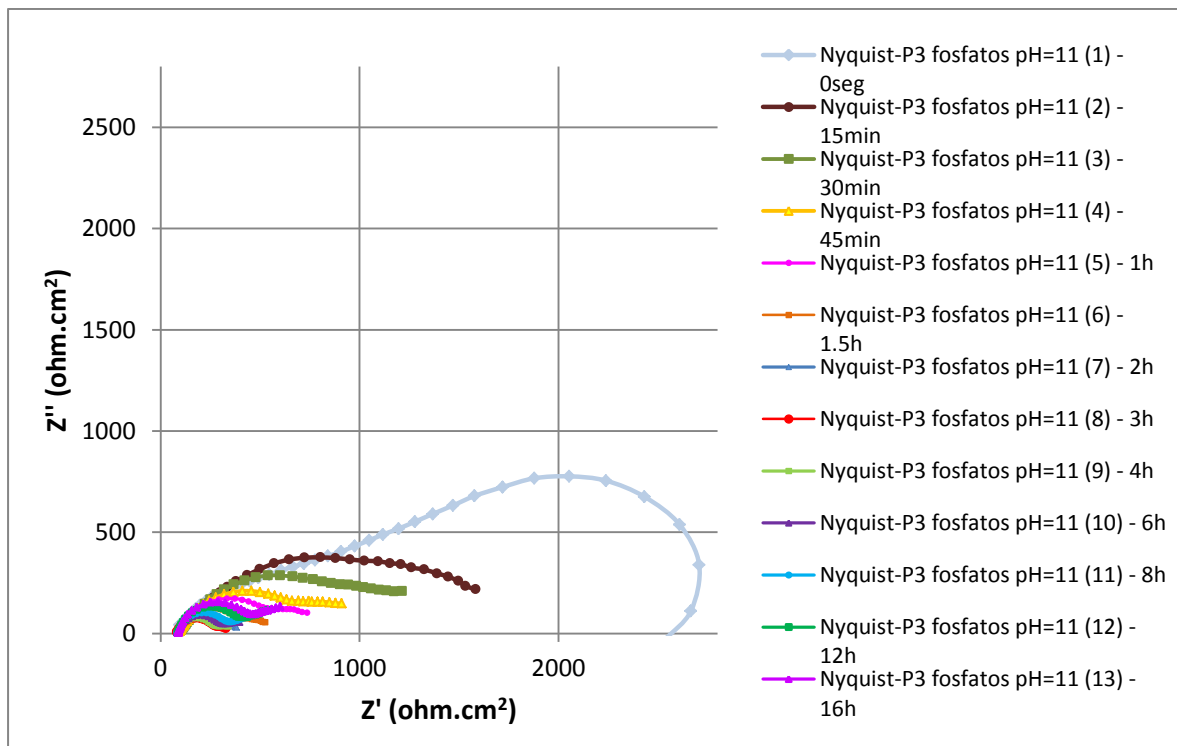


Figura 4.5- Diagramas de Nyquist para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

4.1.1.3 Magnesio con tratamiento de c.q. fosfatos a pH 9.

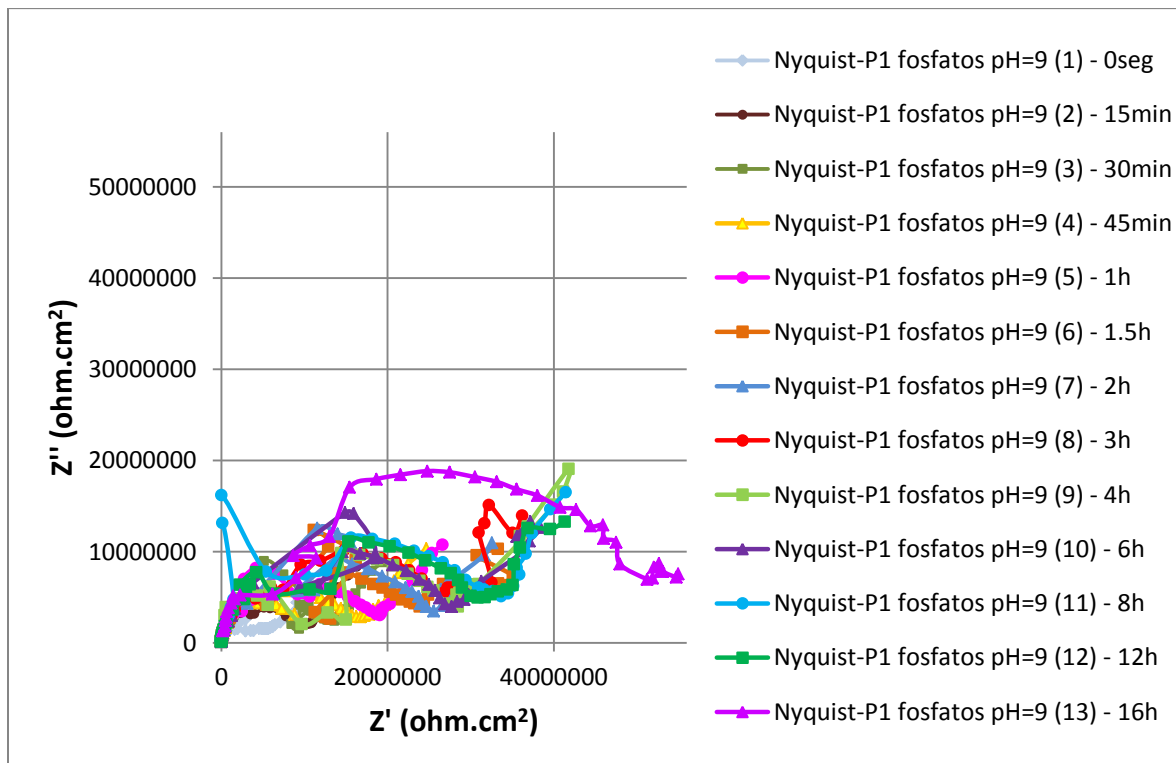


Figura 4.6- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=9 en solución Kokubo.

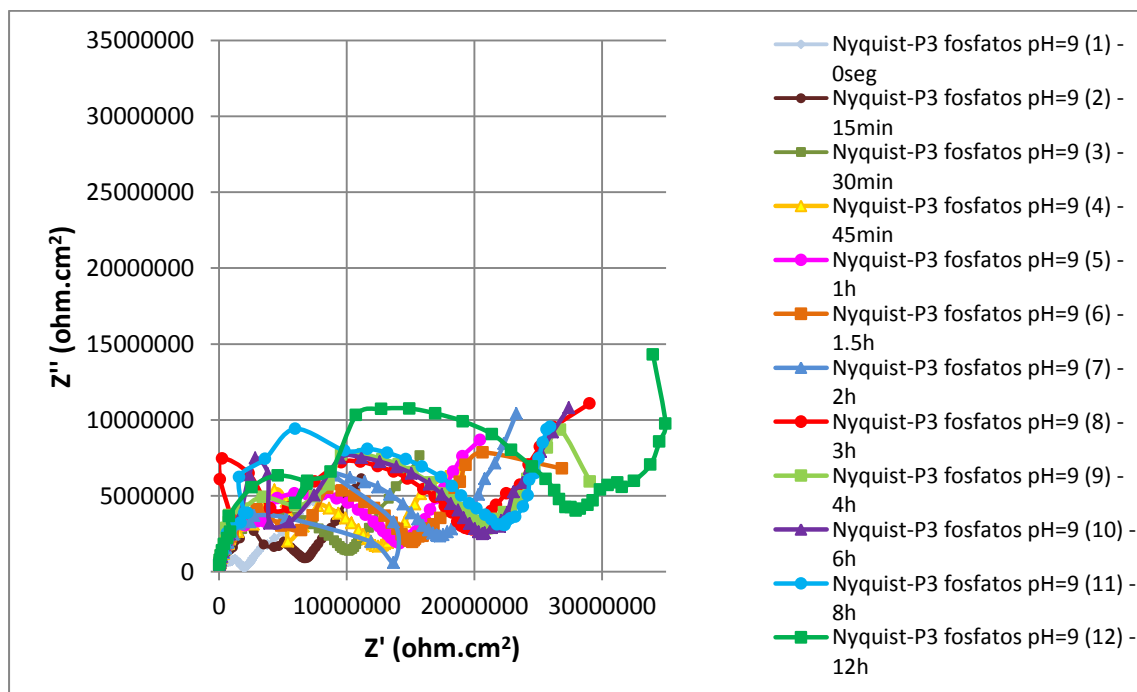


Figura 4.7- Diagramas de Nyquist para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=9 en solución Kokubo.

4.1.1.4 Magnesio con tratamiento de c.q. fosfatos a pH 8.

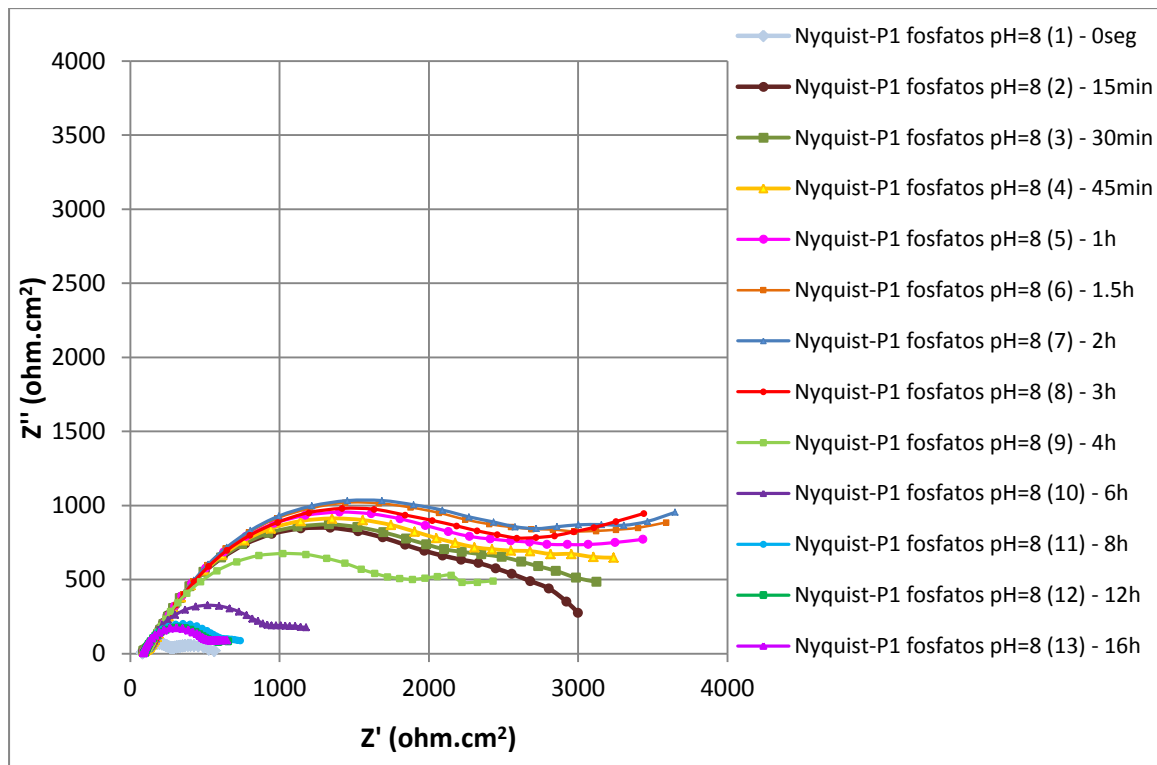


Figura 4.8- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

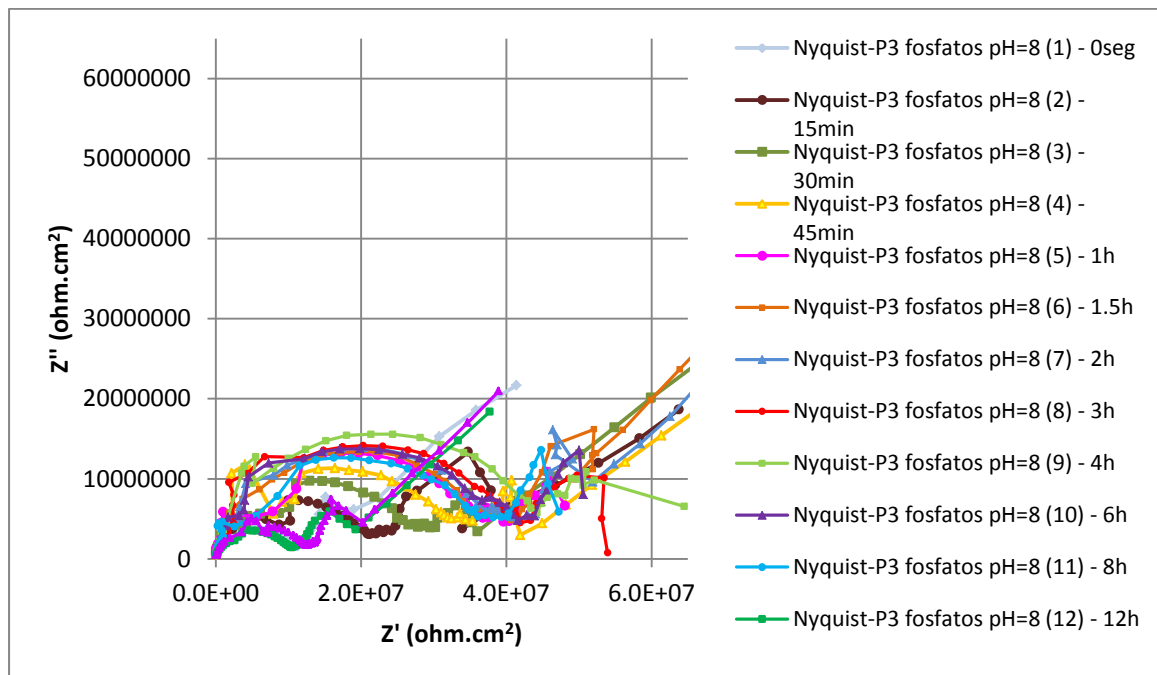


Figura 4.9- Diagramas de Nyquist para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

4.1.1.5 Magnesio con recubrimiento de solgel de TiO₂ puro.

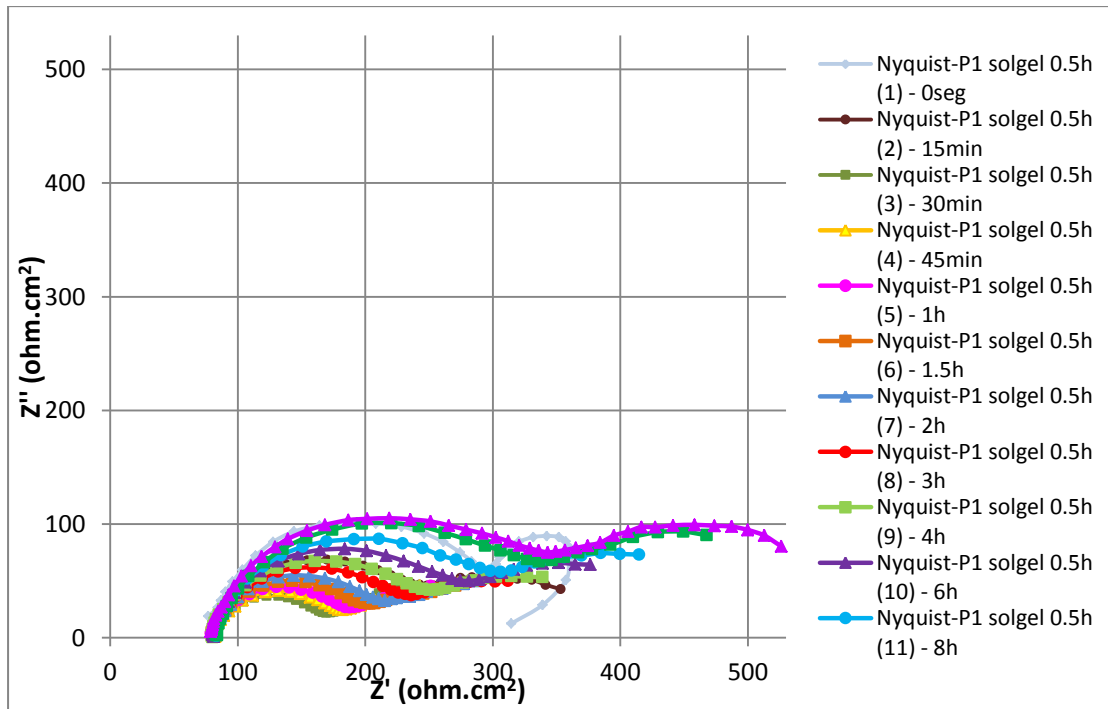


Figura 4.10- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 30min en el solgel, ensayado en solución Kokubo.

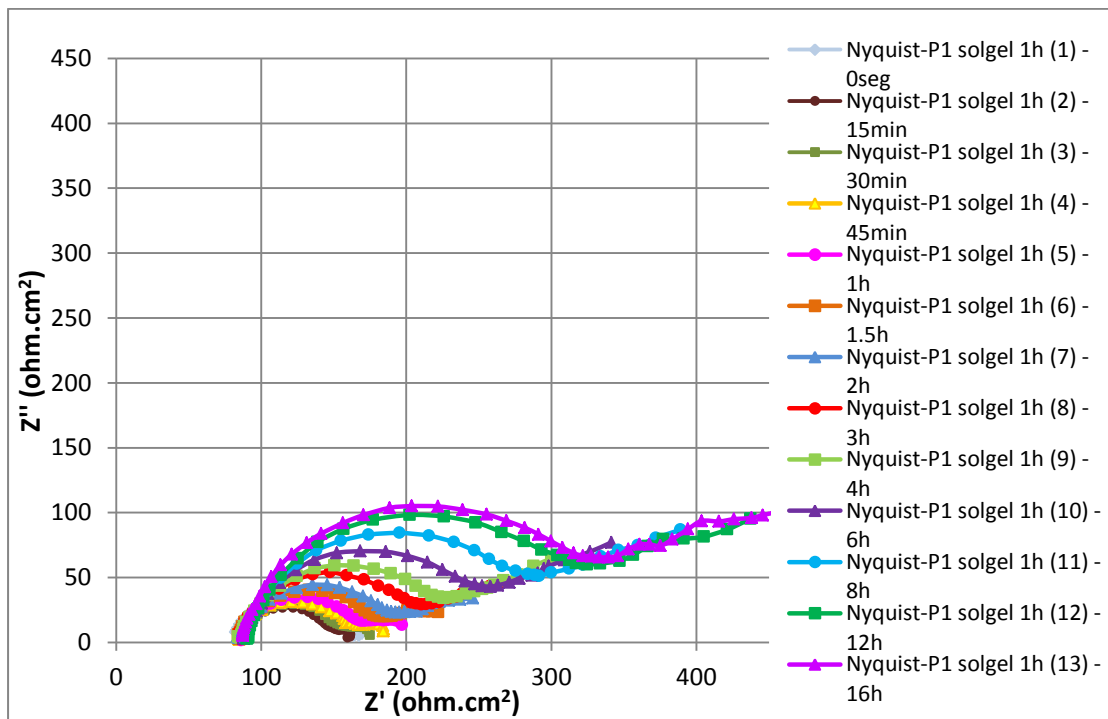


Figura 4.11- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 1h en el solgel, ensayado en solución Kokubo.

4.1.1.6 Magnesio con recubrimiento de solgel de $\text{TiO}_2 + \text{Nb}$.

4.1.1.6.1 Nyquist para variantes de concentración y tiempo de Nb.

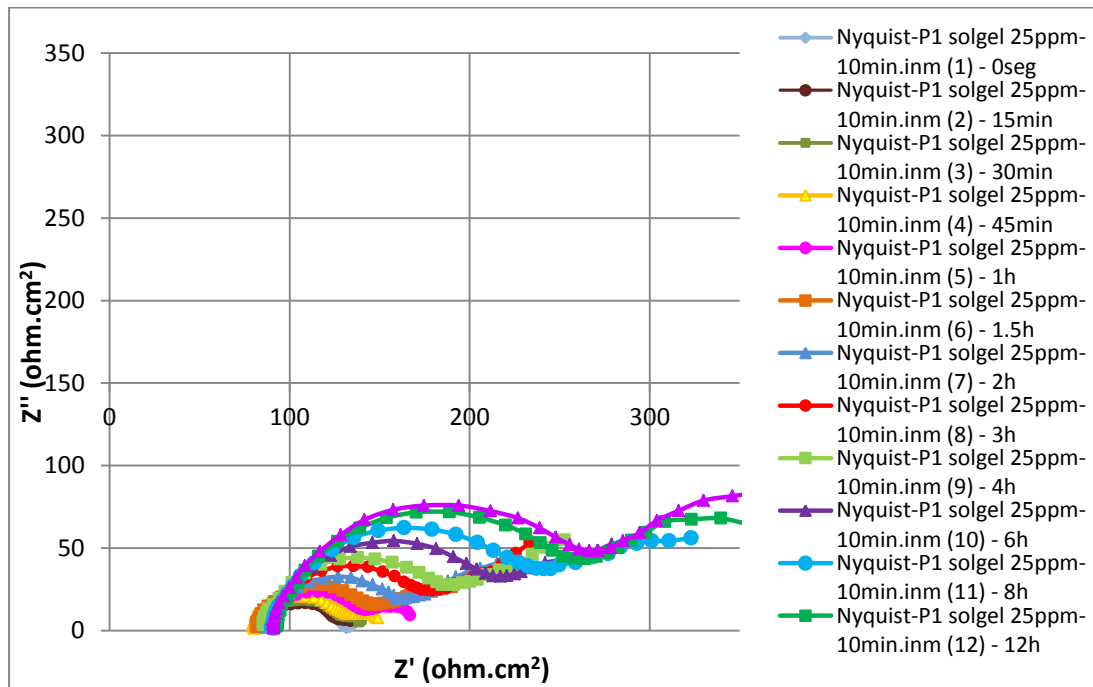


Figura 4.12- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO_2 dopado con 25ppm de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo.

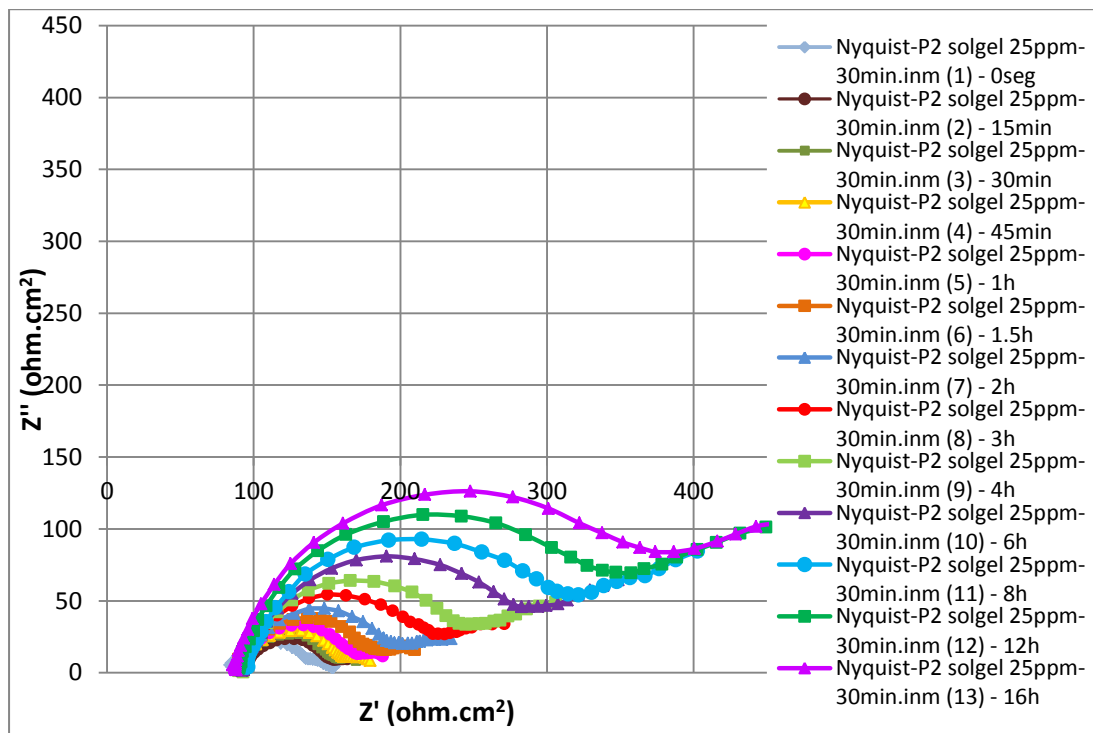


Figura 4.13- Diagramas de Nyquist para Probeta 2 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO_2 dopado con 25ppm de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo.

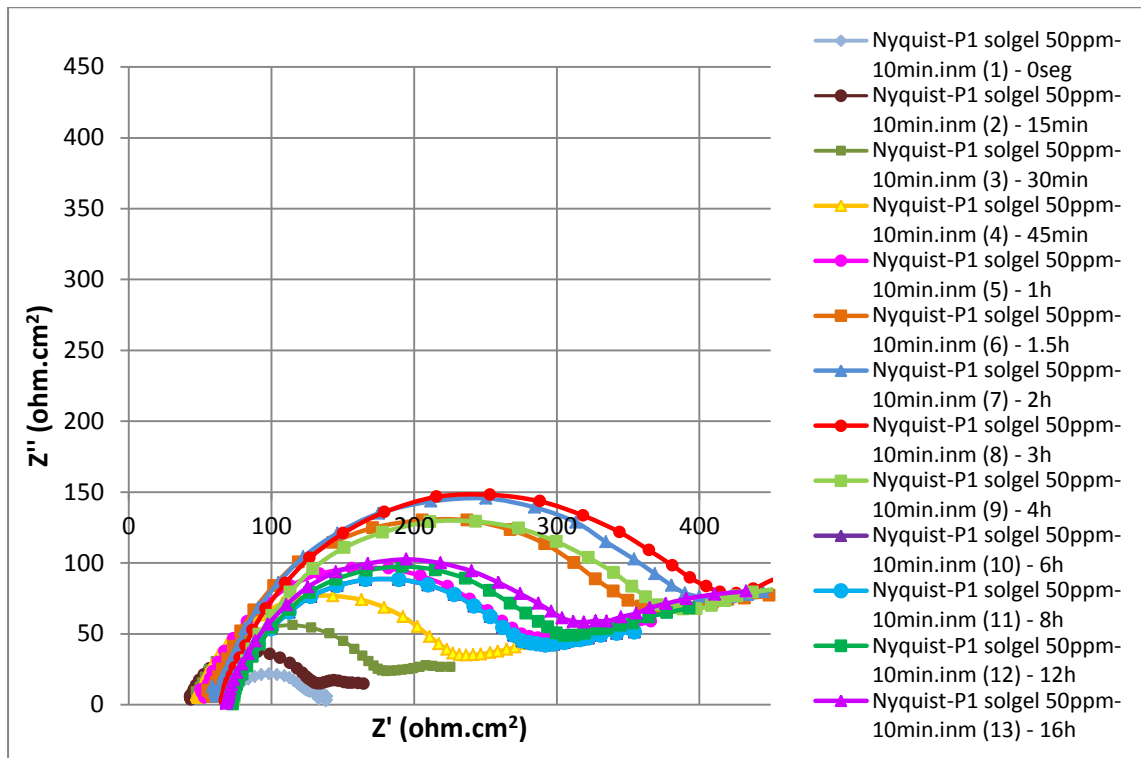


Figura 4.14- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO₂ dopado con 50ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

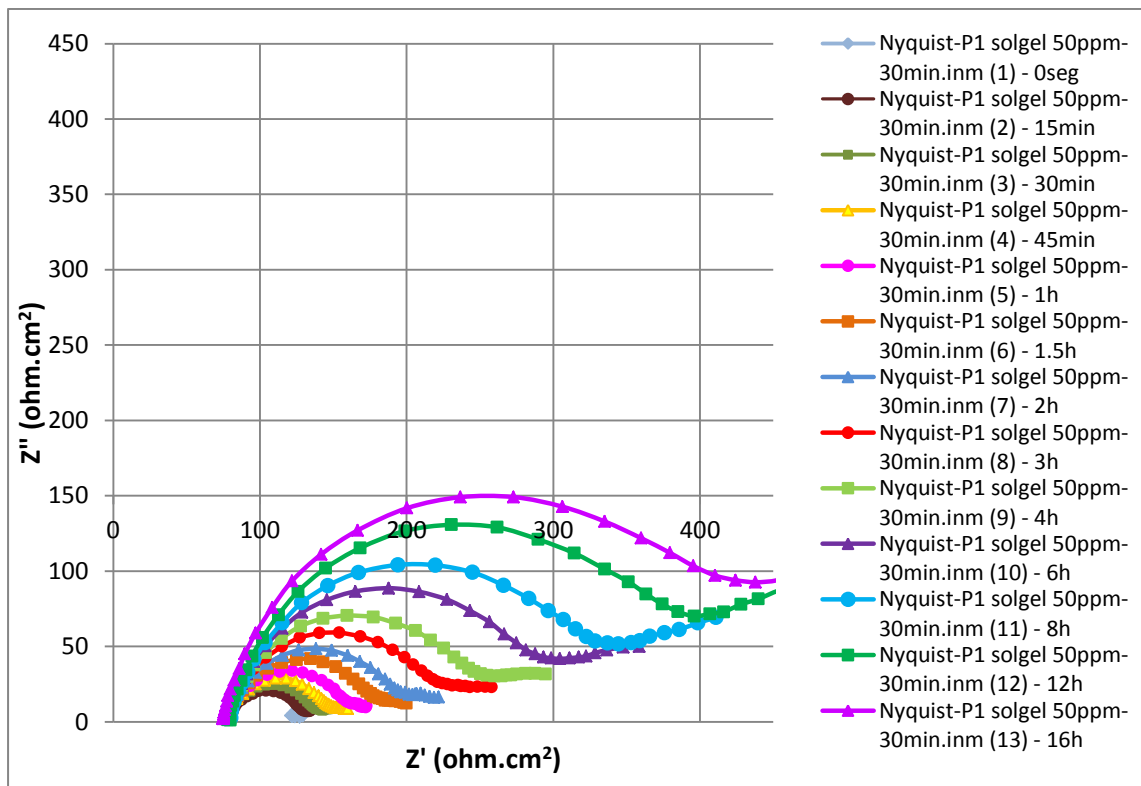


Figura 4.15- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO₂ dopado con 50ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

4.1.2 Resultados de Cdl vs t, Rct vs t y Constante de tiempo (RC) vs t, para Sistemas estudiados.

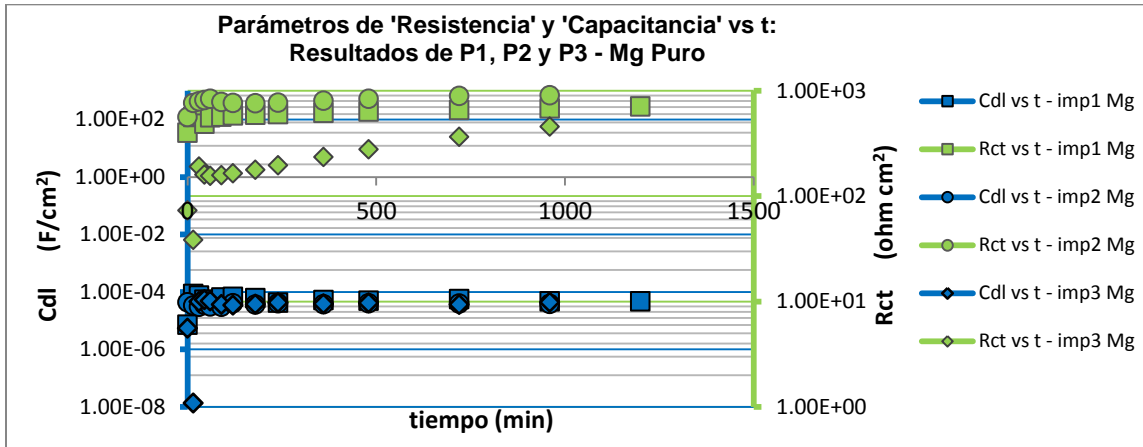


Figura 4.16- Gráficas de parámetros de impedancia – evolución de la reactancia capacitiva (Cdl) y la resistencia (Rct) del sistema Mg ensayado en solución Kokubo.

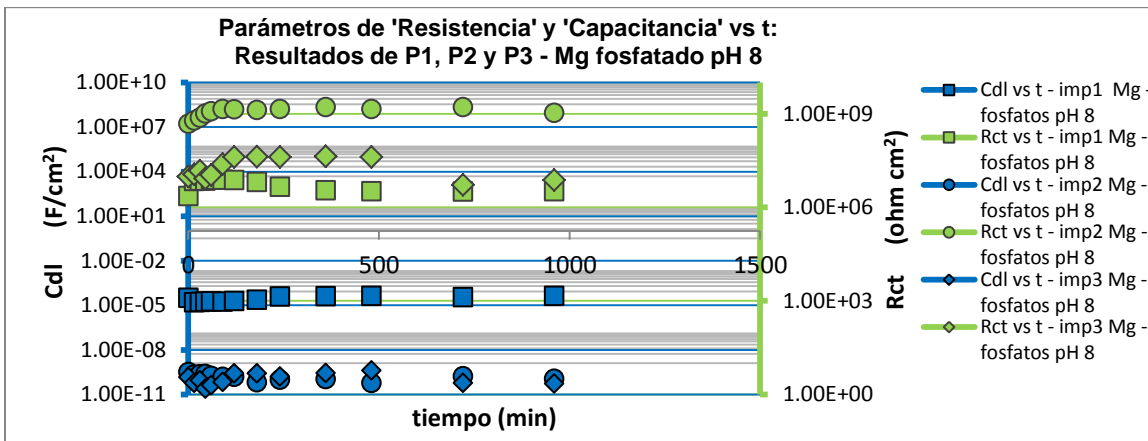


Figura 4.17- Gráficas de parámetros de impedancia – evolución de la reactancia capacitiva (Cdl) y la resistencia (Rct) del sistema Mg fosfatado a pH 8 ensayado en solución Kokubo.

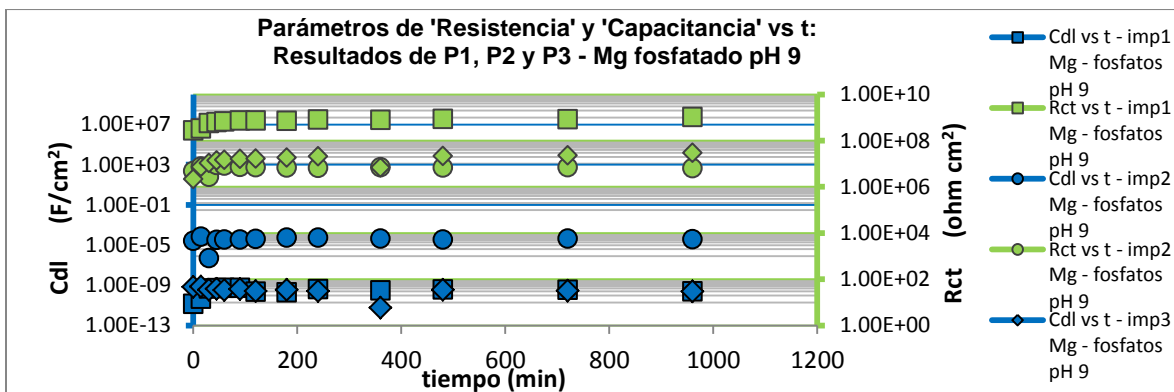


Figura 4.18- Gráficas de parámetros de impedancia – evolución de la reactancia capacitiva (Cdl) y la resistencia (Rct) del sistema Mg fosfatado a pH 9 ensayado en solución Kokubo.

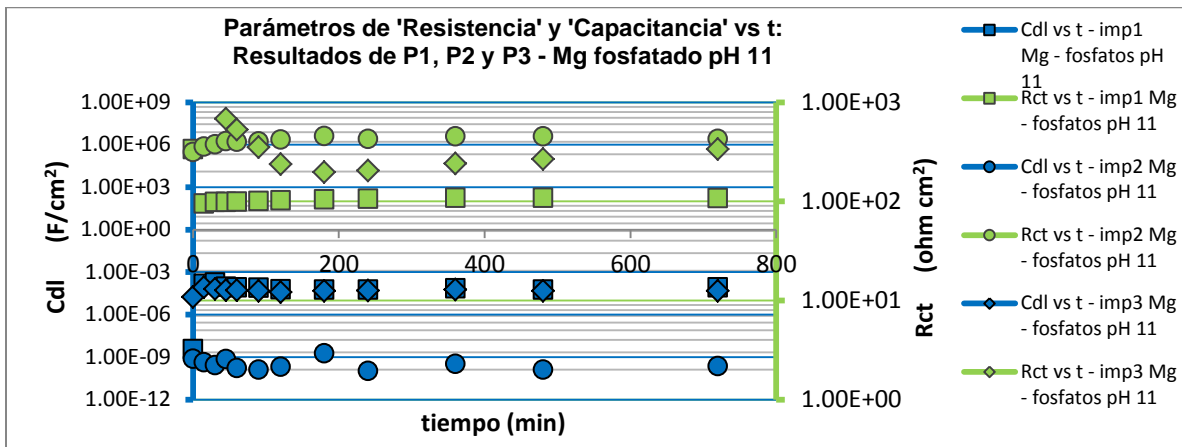


Figura 4.19- Gráficas de parámetros de impedancia – evolución de la reactancia capacitiva (Cdl) y la resistencia (Rct) del sistema Mg fosfatado a pH 11 ensayado en solución Kokubo.

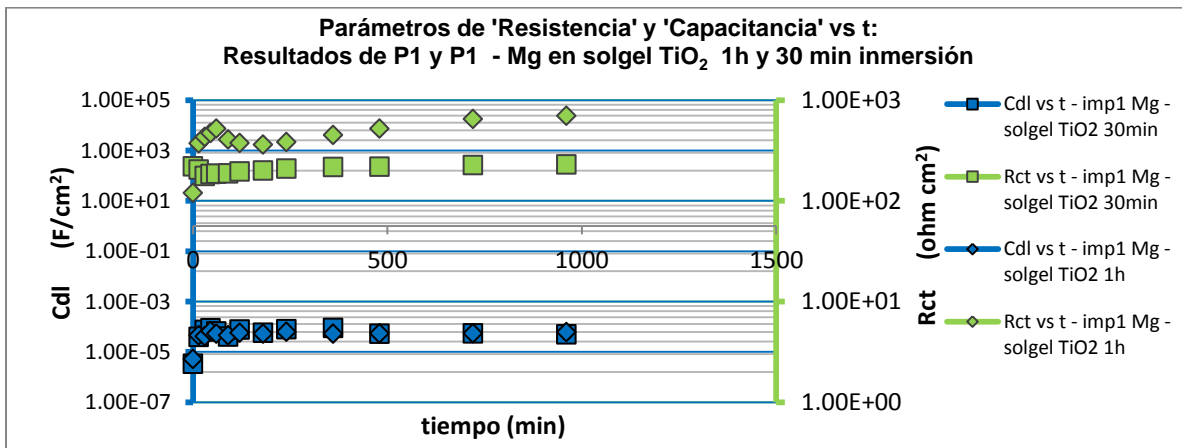


Figura 4.20- Gráficas de parámetros de impedancia – evolución de la reactancia capacitiva (Cdl) y la resistencia (Rct) del sistema Mg con película de solgel de TiO₂, ensayado en solución Kokubo.

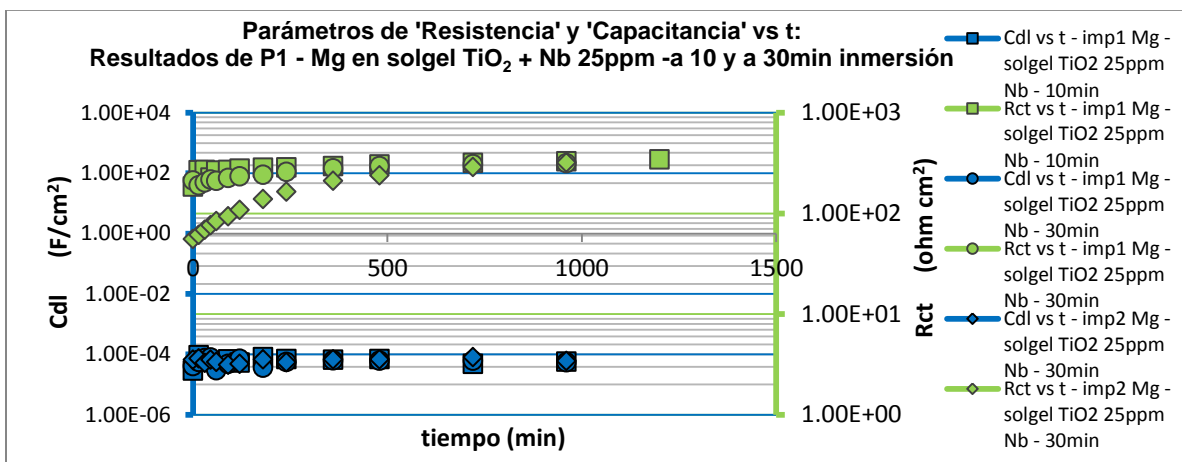


Figura 4.21- Gráficas de parámetros de impedancia – evolución de la reactancia capacitiva (Cdl) y la resistencia (Rct) del sistema Mg con película de solgel de a) 10 y b) 30min de inmersión de TiO₂ dopado con 25ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

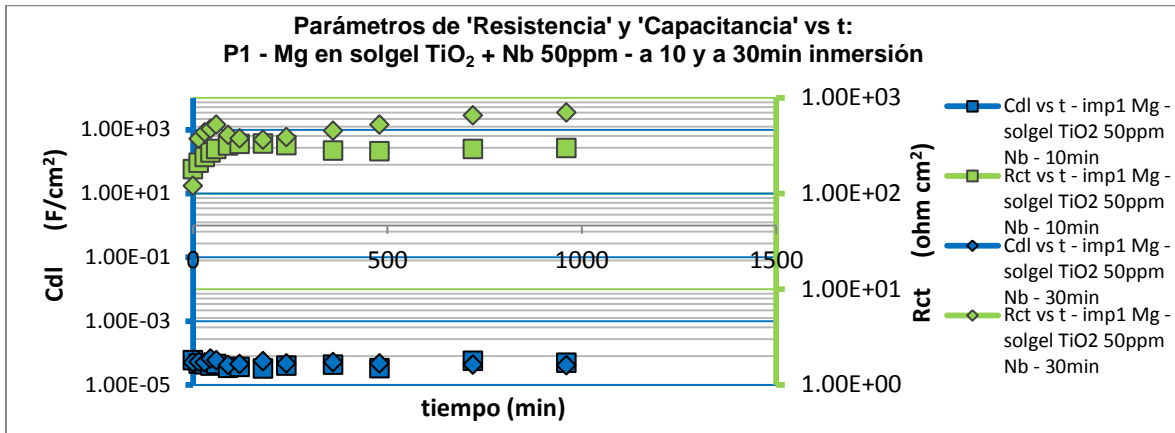


Figura 4.22- Gráficas de parámetros de impedancia – evolución de la reactancia capacitiva (Cdl) y la resistencia (Rtc) del sistema Mg con película de solgel de a) 10 y b) 30min de 30min de inmersión de TiO₂ dopado con 25ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

Parte II.

4.2 Resultados de Pruebas de Bajo campo por resistencia a la polarización (Rp) en función del tiempo

En esta sección de resultados la dinámica de experimentación es la misma para las pruebas de impedancia.

4.2.1 Resultados de Rp vs t para cada sistema.

Como tratamiento de los resultados de Rp se muestran gráficas y tablas de cada ciclo de pruebas de Rp (Ωcm^2) vs. intervalo de tiempo entre pruebas de Rp. Con estos resultados y con los cálculos previos de curvas de polarización (obtención de parámetro B) se procede a calcular la i_{corr} (A/cm^2) y con ello la V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$).

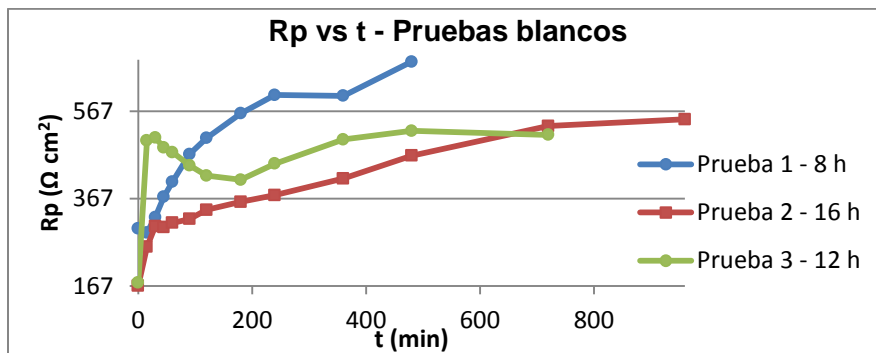


Figura 4.23 Diagramas Rp para todas las probetas – Mg puro en Kokubo.

Se muestra la tabla correspondiente a los valores de lecturas de Rp vs t, al realizar 3 diferentes sets de tiempo, 8, 12 y 16 h, se concluyó continuar ensayando probetas durante 16 h continuas de pruebas, dado que el resultado de las tres pruebas señala que a mayor tiempo, mayor estabilización de la Rp. Se espera que el comportamiento de la Rp del material vaya incrementado a lo largo del tiempo, llegando a un periodo de estabilización en los tiempos mas grandes de ensayo (8h, 12h, 16h) y esperando una superficie distinta a la que se tenía al principio

Tabla 5. Rp vs t, para todas las probetas – Mg puro en Kokubo.

No. prueba	Rp por tiempos		BLANCOS		
	(min)	(h)	$\Omega^* \text{ cm}^2$		
	Minutos	Horas	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	0	0	298.45	167.32	174.64
2	15	0.25	289.13	256.55	499.97
3	30	0.5	324.37	303.88	506.61
4	45	0.75	371.16	301.19	484.06
5	60	1	405.68	311.56	473.3
6	90	1.5	468.63	320.44	442.92
7	120	2	505.82	341.06	419.64
8	180	3	562.17	359.36	410.23
9	240	4	604.28	375	447.07
10	360	6	602.43	413.12	502.58
11	480	8	680.56	465.35	522.1
12	720	12		533.27	513.21
13	960	16		548.86	
			B (V)	B (V)	B (V)
			0.1354328	0.1104148	0.1112891

La primer modificación química se realizó con solución fosfatante a pH 11, se efectuaron pruebas de 16 h continuas; se muestran los resultados de 'Rp vs t'.

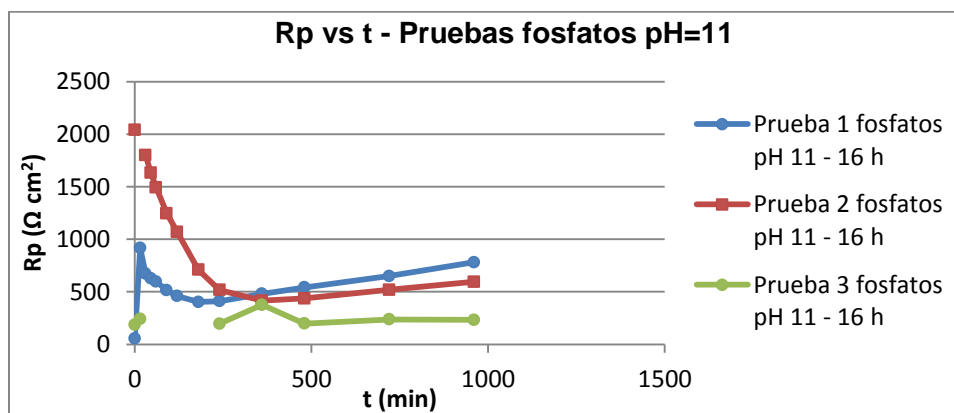


Figura 4.24- Diagramas Rp para todas las probetas – Sin considerar los picos de resistencia, se tienen las lecturas de Rp para Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 11, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

Tabla 6. Rp vs t, para todas las probetas sin considerar picos de resistencia – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 11, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

No. prueba	Rp por tiempos		Fosfatos pH 11		
	(min)	(h)	$\Omega \cdot \text{cm}^2$		
	Minutos	Horas	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	0	0	56.407	2040	187.32
2	15	0.25	915.91		241.01
3	30	0.5	672.15	1801.6	
4	45	0.75	628.76	1633.9	
5	60	1	597.38	1494.2	
6	90	1.5	514.85	1246.5	
7	120	2	459.62	1069.3	
8	180	3	402.7	709.69	
9	240	4	410.81	516.85	195.64
10	360	6	480.12	415.4	376.15
11	480	8	541.28	435.91	197.62
12	720	12	649.2	518.23	237.31
13	960	16	780.5	594.32	232.39

Los valores de Rp de diferentes tiempos de la misma prueba y valores de pruebas diferentes mostraron incrementos de órdenes de magnitud en la Rp. Es por ello que es útil destacar que puede efectuarse una comparación entre gráficas, siendo ésta última la de datos completos, que muestra los picos de densidad óhmica en la prueba 3 en los primeros tiempos de ensayo, los cuales desaparecen y la Rp tiende a estabilizarse a tiempos mayores.

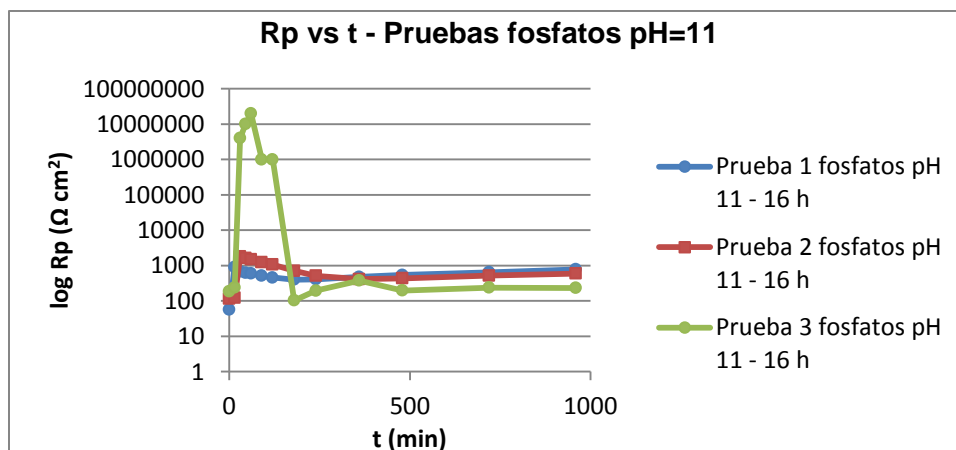


Figura 4.25- Diagramas Rp para todas las probetas – Considerando los picos de resistencia y obteniendo el log Rp, se tienen todas las lecturas de Rp para Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 11, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

Tabla 7. Rp vs t, para todas las probetas, considerando picos de resistencia – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 11, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

No. prueba	Rp por tiempos		Fosfatos pH 11		
	(min)	(h)	$\Omega^* \text{ cm}^2$		
	minutos	Horas	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
1	0	0	56.407	115.25	187.32
2	15	0.25	915.91	122.01	241.01
3	30	0.5	672.15	1801.6	4000000
4	45	0.75	628.76	1633.9	10000000
5	60	1	597.38	1494.2	20000000
6	90	1.5	514.85	1246.5	1000000
7	120	2	459.62	1069.3	1000000
8	180	3	402.7	709.69	103.85
9	240	4	410.81	516.85	195.64
10	360	6	480.12	415.4	376.15
11	480	8	541.28	435.91	197.62
12	720	12	649.2	518.23	237.31
13	960	16	780.5	594.32	232.39
B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)
0.06368621	0.084428	0.080113	0.040061	0.091269	0.079419

Se continua con los resultados correspondientes a la modificación química de probetas utilizando solución fosfatante a pH 9. La única anomalía fue que en la prueba 3 el equipo sufrió un desperfecto eléctrico y paró a las 8 h de prueba, sin embargo, los resultados hasta ese momento son objeto de comparación útil.

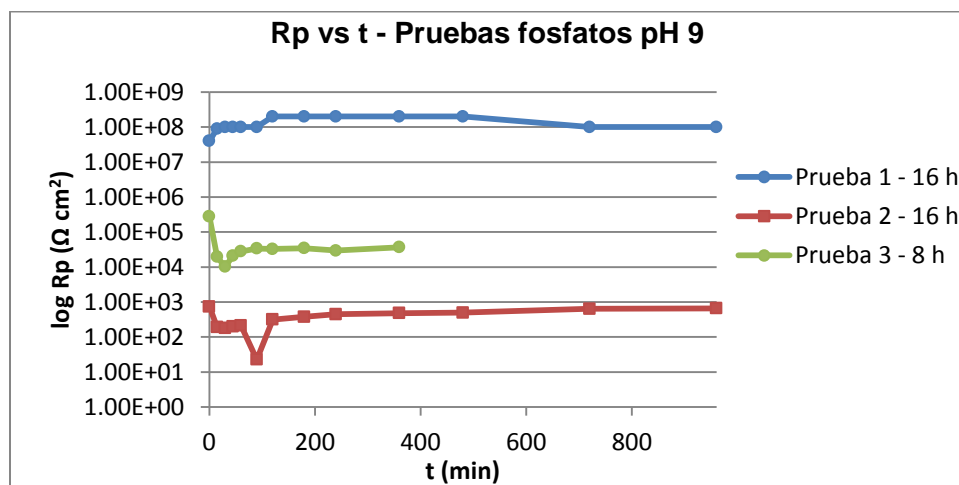


Figura 4.26- Diagramas Rp para todas las probetas – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 9, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

Tabla 8. Rp vs t, para todas las probetas – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 9, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

No. prueba	Rp por tiempos		fosfatos pH 9			
	(min)	(h)	$\Omega^* \text{ cm}^2$			
	Minutos	Horas	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	
1	0	0	4.00E+07	742.26	279340	
2	15	0.25	9.00E+07	191.58	19695	
3	30	0.5	1.00E+08	180.7	10228	
4	45	0.75	1.00E+08	200.41	21074	
5	60	1	1.00E+08	212.24	28171	
6	90	1.5	1.00E+08	22.68	33845	
7	120	2	2.00E+08	315.84	33042	
8	180	3	2.00E+08	379.2	34606	
9	240	4	2.00E+08	445.82	29678	
10	360	6	2.00E+08	481.98	36870	
11	480	8	2.00E+08	500.2		
12	720	12	1.00E+08	639.53		
13	960	16	1.00E+08	659.19		
			B (V)	B (V)	B (V)	B (V)
			0.039302	0.041813	0.054042	0.04241

En pH 9, se observan los mismos órdenes de magnitud en cada prueba, no obstante se observa la gran diferencia de órdenes de magnitud entre pruebas, es por ello que se convino presentar resultados con 'log Rp'. Se continua con los resultados correspondientes a probetas utilizando solución fosfatante a pH 8.

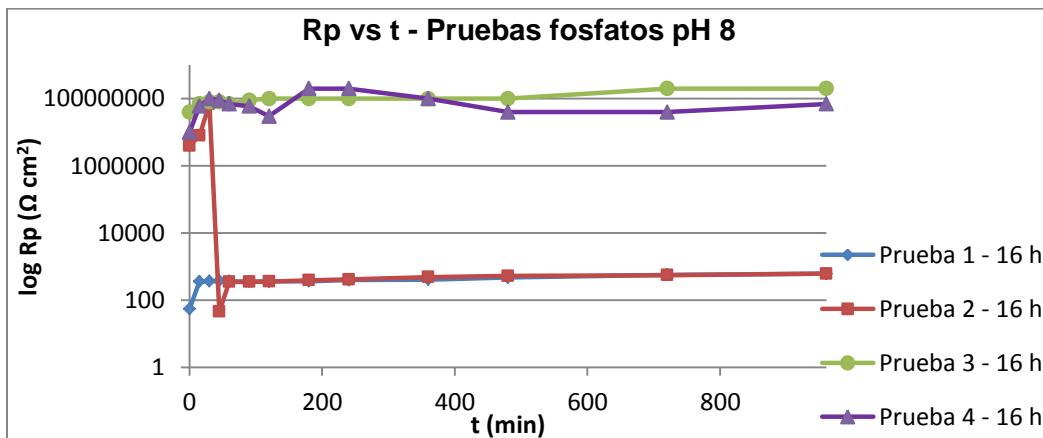


Figura 4.27- Diagramas Rp para todas las probetas – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 8, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

Se obtuvieron tendencias homogéneas en cada prueba y dos vertientes de resultados: los de orden de magnitud alto y los de orden de magnitud bajo.

Tabla 9. Rp vs t, para todas las probetas – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 8, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

No. prueba	Rp por tiempos		fosfatos pH 8			
	(min)	(h)	$\Omega^* \text{ cm}^2$			
	minutos	Horas	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3	Prueba 4
1	0	0	54.864	4.00E+06	4.00E+07	1.00E+07
2	15	0.25	359.5	8.00E+06	7.00E+07	6.00E+07
3	30	0.5	367.43	7.00E+07	8.00E+07	1.00E+08
4	45	0.75	373.69	45.592	8.00E+07	9.00E+07
5	60	1	367.55	352.71	7.00E+07	7.00E+07
6	90	1.5	357.17	350.44	9.00E+07	6.00E+07
7	120	2	363.19	359.14	1E+08	3.00E+07
8	180	3	368.35	390.67	1.00E+08	2.00E+08
9	240	4	396.01	415.7	1.00E+08	2.00E+08
10	360	6	409.24	487.79	1.00E+08	1.00E+08
11	480	8	473.09	524.33	1.00E+08	4.00E+07
12	720	12	567.35	555.22	2.00E+08	4.00E+07
13	960	16	612.33	617.25	2.00E+08	7.00E+07
	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)
	0.130915	0.072887	0.088855	0.050683	0.031664	0.080703

Se continua con los resultados correspondientes a recubrimiento via solgel de TiO_2 a diferentes tiempos de inmersión y TiO_2 dopado con Nb a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión.

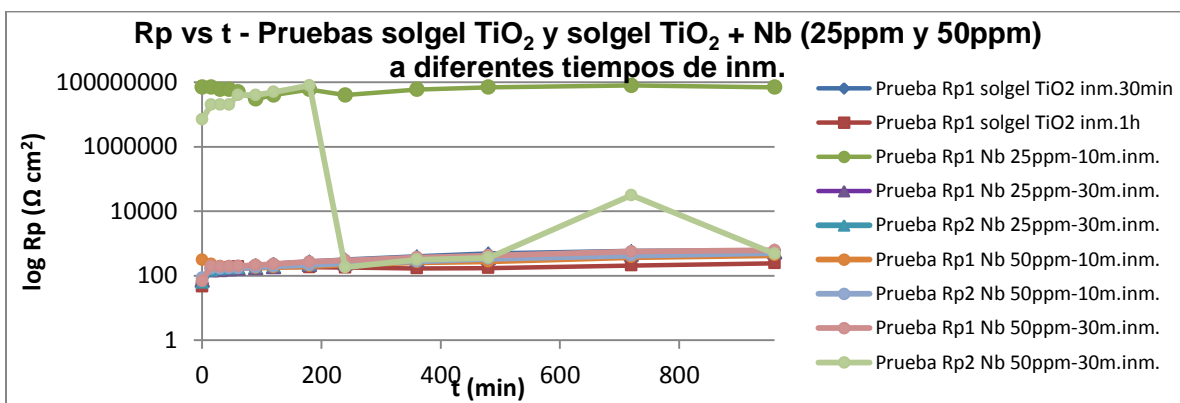


Figura 4.28- Rp vs t, para todas las probetas – Mg recubierto via solgel con TiO_2 a diferentes t. de inmersión y con TiO_2 dopado con sal de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de Ereposo.

Sólo resultados de orden de magnitud alto se presentaron en una probeta, todos los demás resultados de orden de magnitud bajo tuvieron reproducibilidad.

Tabla 10. Rp vs t, para todas las probetas – Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión y con TiO₂ dopado con sal de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de Ereposo.

#. prueba	Rp por tiempos		solgel TiO ₂ y solgel dopado con Nb								
	(min)	(h)	$\Omega^* \text{ cm}^2$								
	Min.	h.	Rp1 solgel TiO ₂ inm.30min	Rp1 solgel TiO ₂ inm.1h	Rp1 Nb 25ppm-10m.inm.	Rp1 Nb 25ppm-30m.inm.	Rp2 Nb 25ppm-30m.inm.	Rp1 Nb 50ppm-10m.inm.	Rp2 Nb 50ppm-10m.inm.	Rp1 Nb 50ppm-30m.inm.	Rp2 Nb 50ppm-30m.inm.
1	0	0	57.817	45.776	7.00E+07	7.28E+01	61.566	306.84	85.329	68.094	7.00E+06
2	15	0.25	165.86	1.70E+02	7.00E+07	1.51E+02	149.79	231.34	165.71	198.5	2.00E+07
3	30	0.5	175.57	1.38E+02	6.00E+07	1.55E+02	1.62E+02	193.75	165.77	191.29	2.00E+07
4	45	0.75	181.82	176.08	6.00E+07	1.61E+02	1.69E+02	192.7	170.97	197.04	2.00E+07
5	60	1	191.67	189.62	5.00E+07	1.69E+02	177.93	175.09	170.43	201.21	4.00E+07
6	90	1.5	212.3	173.37	3.00E+07	1.79E+02	186.7	174.42	183.34	211.56	4.00E+07
7	120	2	234.91	184.92	4.00E+07	1.92E+02	201.17	183.2	195.37	228.9	5.00E+07
8	180	3	279.9	183.69	6.00E+07	2.21E+02	223.36	197.22	215.88	269.48	8.00E+07
9	240	4	322.25	177.97	4.00E+07	2.46E+02	253	219.76	240.83	299.9	1.83E+02
10	360	6	402.13	168.84	6.00E+07	3.06E+02	312.57	260.29	281.04	369.5	3.14E+02
11	480	8	496.44	173.35	7.00E+07	3.59E+02	375.04	275.41	334.98	420.7	3.61E+02
12	720	12	589.76	208.17	8.00E+07	4.64E+02	514.24	374.77	420.92	561.07	31442
13	960	16	612.94	244.76	7.00E+07	5.41E+02	554.72	432.63	504.44	613.84	477.07
			B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)	B (V)
			0.09688	0.1126	0.09413	0.13638	0.10567	0.1196	0.13085	0.11124	0.1144

4.2.2 Resultados de velocidades de corrosión para cada sistema.

Se presentan tablas de V_{corr} en mm/año, obtenidos al utilizar la ec. de Stern-Geary y las leyes de Faraday, se consideran más representativos.

Tabla 11. V_{corr} vs t, para todas las probetas – Mg puro en Kokubo.

No. prueba	V _{corr} por tiempos		BLANCOS		
	(min)	(h)	mm / año		
	minutos	horas	(mm / año) V _{corr} vs t Prueba 1	(mm / año) V _{corr} vs t Prueba 2	(mm / año) V _{corr} vs t Prueba 3
1	0	0	10.36925	15.07907	14.56143
2	15	0.25	10.7035	9.834456	5.08632
3	30	0.5	9.540661	8.302717	5.019655
4	45	0.75	8.337925	8.37687	5.253496
5	60	1	7.628437	8.098054	5.372929
6	90	1.5	6.603726	7.873641	5.74146
7	120	2	6.118192	7.397612	6.059974
8	180	3	5.504926	7.020897	6.19898
9	240	4	5.121308	6.728079	5.688164
10	360	6	5.137035	6.107256	5.059906
11	480	8	4.547291	5.421789	4.870729
12	720	12		4.731242	4.955101
13	960	16		4.596855	

Tabla 12. V_{corr} vs t, para todas las probetas, considerando picos de resistencia – Mg modificado químicamente con fosfatos a pH 11, ensayado en Kokubo.

No. prueba	V_{corr} por tiempos		fosfatos pH 11		
	(min)	(h)	mm / año		
	Minutos	horas	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 1	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 2	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 3
1	0	0	16.22876	18.09582	9.687975
2	15	0.25	0.99946	17.09322	7.529777
3	30	0.5	1.361921	1.157606	0.000454
4	45	0.75	1.455906	1.276421	0.000181
5	60	1	1.532384	1.395759	9.07E-05
6	90	1.5	1.778024	1.67312	0.001815
7	120	2	1.991679	1.950382	0.001815
8	180	3	2.273195	2.938668	17.47474
9	240	4	2.228319	4.035104	9.275974
10	360	6	1.906639	5.020567	4.824542
11	480	8	1.691205	4.784344	9.183036
12	720	12	1.410067	4.024359	7.647177
13	960	16	1.172858	3.509126	7.809078

Tabla 13. V_{corr} vs t, para todas las probetas – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 9, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

No. prueba	V_{corr} por tiempos		fosfatos pH 9		
	(min)	(h)	mm / año		
	minutos	horas	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 1	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 2	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 3
1	0	0	2.39E-05	1.663674	0.003469
2	15	0.25	1.06E-05	6.445761	0.049205
3	30	0.5	9.55E-06	6.833862	0.094749
4	45	0.75	9.55E-06	6.161762	0.045985
5	60	1	9.55E-06	5.818313	0.0344
6	90	1.5	9.55E-06	54.44792	0.028633
7	120	2	4.78E-06	3.909824	0.029329
8	180	3	4.78E-06	3.256537	0.028004
9	240	4	4.78E-06	2.769904	0.032654
10	360	6	4.78E-06	2.562096	0.026284
11	480	8	4.78E-06	2.46877	
12	720	12	9.55E-06	1.930916	
13	960	16	9.55E-06	1.873328	

Tabla 14. V_{corr} vs t, para todas las probetas – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 8, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

No. prueba	V_{corr} por tiempos		fosfatos pH 8			
	(min)	(h)	mm / año			
	minutos	horas	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 1	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 2	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 3	(mm / año) V_{corr} vs t Prueba 4
1	0	0	37.0074	0.00029	1.81E-05	0.000184
2	15	0.25	5.647772	0.000145	1.03E-05	3.07E-05
3	30	0.5	5.525879	1.65E-05	9.04E-06	1.84E-05
4	45	0.75	5.433311	25.40187	9.04E-06	2.05E-05
5	60	1	5.524075	3.283496	1.03E-05	2.63E-05
6	90	1.5	5.684615	3.304765	8.04E-06	3.07E-05
7	120	2	5.59039	3.224709	7.24E-06	6.15E-05
8	180	3	5.512078	2.96445	7.24E-06	9.22E-06
9	240	4	5.127077	2.785956	7.24E-06	9.22E-06
10	360	6	4.961328	2.374222	7.24E-06	1.84E-05
11	480	8	4.291729	2.208765	7.24E-06	4.61E-05
12	720	12	3.578697	2.085879	3.62E-06	4.61E-05
13	960	16	3.315816	1.876261	3.62E-06	2.63E-05

Tabla 15. V_{corr} vs t, para todas las probetas – Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO_2 a diferentes tiempos de inmersión y con TiO_2 dopado con sal de $NbCl_5$, a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

No.	V_{corr} por tiempos		solgel TiO_2 y solgel dopado con Nb								
	(min)	(h)	mm / año								
	Min.	H.	(mm / año) V_{corr} vs t solgel TiO_2 inm.30min	(mm / año) V_{corr} vs t solgel TiO_2 inm.1h	(mm / año) V_{corr} vs t P1 -Nb 25ppm-10m.inm.	(mm / año) V_{corr} vs t P1 -Nb 25ppm-30m.inm.	(mm / año) V_{corr} vs t P2 -Nb 25ppm-30m.inm.	(mm / año) V_{corr} vs t P1 -Nb 50ppm-10m.inm.	(mm / año) V_{corr} vs t P2 -Nb 50ppm-10m.inm.	(mm / año) V_{corr} vs t P1 -Nb 50ppm-30m.inm.	(mm / año) V_{corr} vs t P2 -Nb 50ppm-30m.inm.
1	0	0	38.289	56.249	3.073E-05	42.830	39.220	8.906	35.041	37.327	0.0003734
2	15	0.25	13.347	15.151	3.073E-05	20.697	16.120	11.813	18.043	12.804	0.0001307
3	30	0.5	12.609	18.714	3.585E-05	20.113	14.865	14.105	18.037	13.287	0.0001307
4	45	0.75	12.17	14.623	3.585E-05	19.299	14.250	14.182	17.488	12.899	0.0001307
5	60	1	11.550	13.579	4.302E-05	18.492	13.570	15.609	17.543	12.632	6.535E-05
6	90	1.5	10.427	14.851	7.17E-05	17.381	12.933	15.669	16.308	12.014	6.535E-05
7	120	2	9.4240	13.924	5.377E-05	16.247	12.003	14.918	15.304	11.104	5.228E-05
8	180	3	7.9092	14.017	3.585E-05	14.085	10.810	13.857	13.850	9.432	3.268E-05
9	240	4	6.8698	14.468	5.377E-05	12.650	9.544	12.436	12.415	8.475	14.255585
10	360	6	5.5051	15.250	3.585E-05	10.171	7.725	10.499	10.639	6.878	8.3297642
11	480	8	4.4593	14.853	3.073E-05	8.684	6.438	9.923	8.925	6.041	7.239923
12	720	12	3.7537	12.369	2.689E-05	6.718	4.695	7.292	7.103	4.530	0.0831387
13	960	16	3.6117	10.520	3.073E-05	5.763	4.352	6.317	5.927	4.141	5.4793774

Parte III.

4.3 Resultados pruebas de alto campo por Curvas de Polarización (CP)

En esta sección de resultados se tratan estudios de curvas de polarización de medio ciclo con barrido de 60mV/min y un rango de polarizaciones de (+300mV hasta +350mV) anódicos y (-150 hasta -300mV) catódicos, siendo el intervalo común de (-300mV, +300mV). Las curvas se realizaron por triplicado para cada caso de materiales, a excepción de las pruebas de solgel, en las cuales sólo se lograron hacer por duplicado e incluso 1 sola curva por parámetros fijados. Se muestran comparativos de curvas con ejes de sobrepotencial η (V) vs. $\log i$ (A/cm^2) con el fin de evidenciar cambios en la corriente. También se preparó una gráfica con ejes de E_{corr} (V) vs. $\log i$ (A/cm^2) a fin de evidenciar que para un cambio de ordenes de magnitud de corriente también viene un cambio en el potencial de corrosión del sistema ensayado.

4.3.1 Presentación de Curvas de Polarización como 'E_{corr} vs log i' para cada sistema.

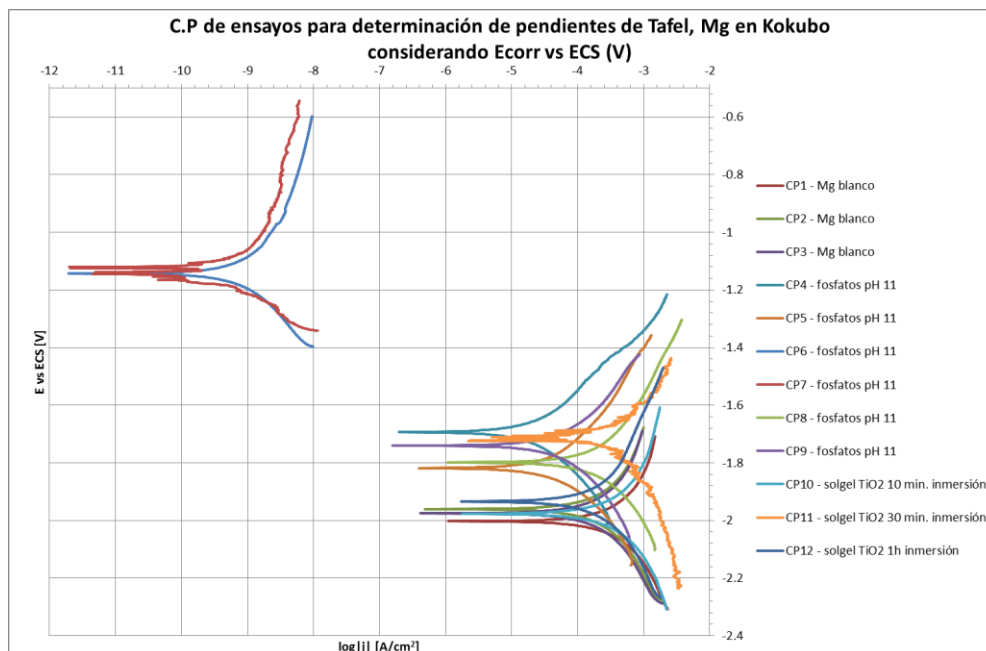


Figura 4.29 –Gráfico- E_{corr} (V) vs log i_{corr} (A/cm^2), para las primeras 12 pruebas – Mg desnudo, Mg fosfatado a pH11 y Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión, ensayados en Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de Erep.

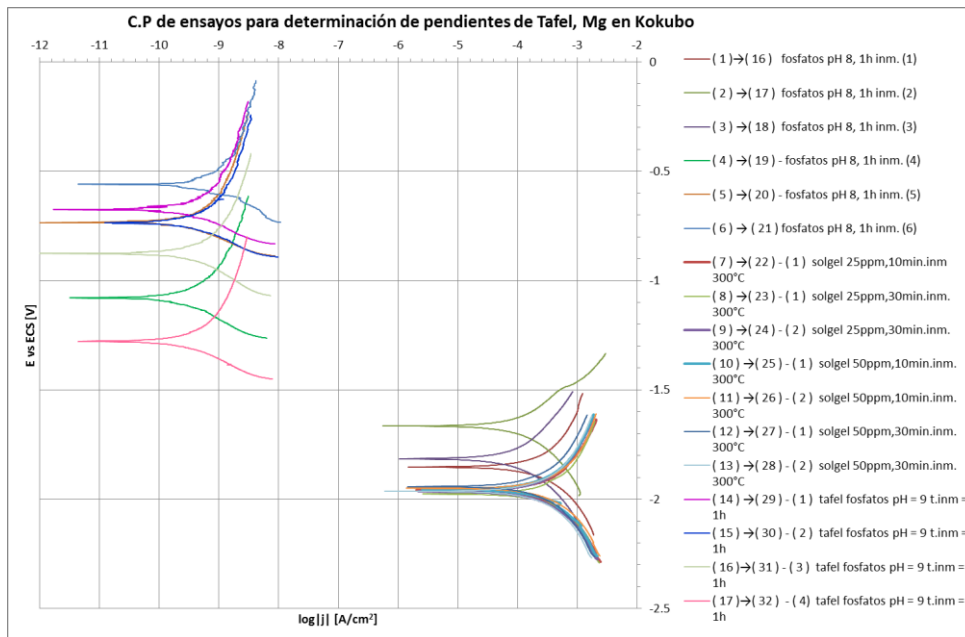


Figura 4.30 –Gráfico- E_{corr} (V) vs $\log i_{corr}$ (A/cm²), para las últimas 17 pruebas – Mg fosfatado a pH8, Mg fosfatado a pH 9, Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión y con TiO₂ dopado con sal de NbCl₅ a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión, ensayado en Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de Erep.

4.3.2 Presentación de Curvas de Polarización como 'η vs log i' para cada sistema.

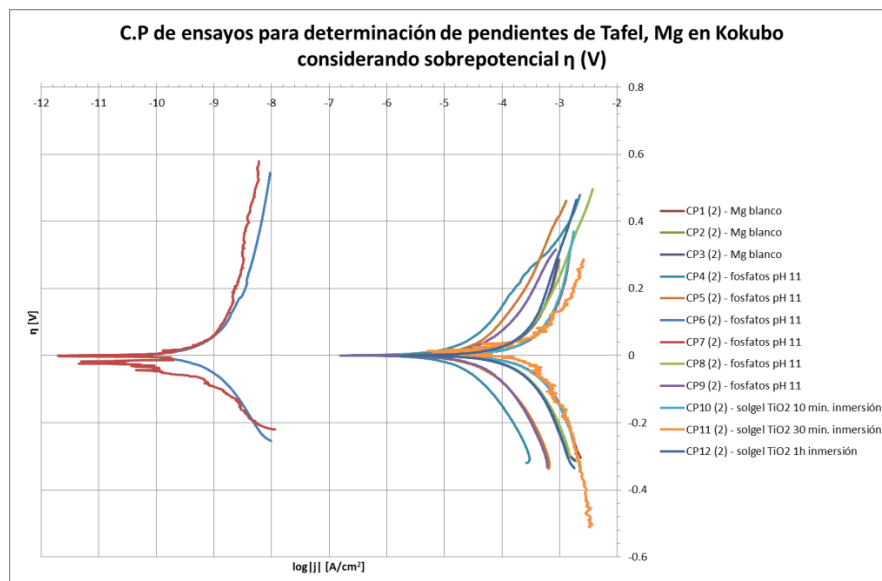


Figura 4.31 –Gráfico- η (V) vs $\log i_{corr}$ (A/cm²), para las primeras 12 pruebas – Mg desnudo, Mg fosfatado a pH11 y Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

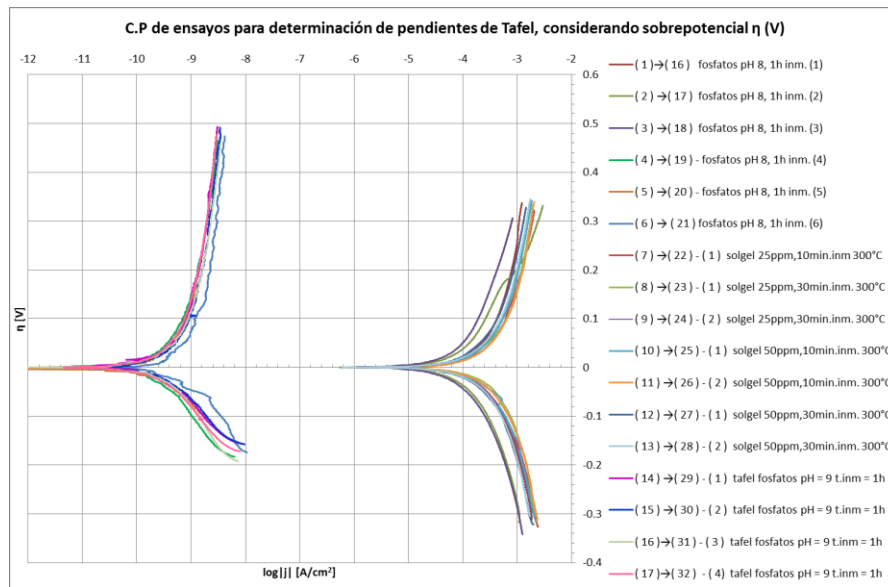


Figura 4.32 –Gráfico- η (V) vs $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²), para las últimas 17 pruebas – Mg fosfatado a pH8, Mg fosfatado a pH 9, Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión y con TiO₂ dopado con sal de NbCl₅ a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

4.3.3 Resultados de pendientes de Tafel obtenidas y velocidades de corrosión para cada sistema.

Para el cálculo de la i_{corr} a través de las curvas de polarización se procedió a emplear el método gráfico, con regresiones lineales en las zonas lineales de los ramales anódicos y catódicos comprendidas en un intervalo de potenciales entre 120mV y 300mV. Con las pendientes trazadas se buscó su intersección natural en eje del E_{corr} de cada curva (ó bien a un sobrepotencial $\eta=0$), o bien el cruce entre pendiente anódica y catódica extrapolado al origen. Los resultados se expresan en tablas y los valores de i_{corr} se obtuvieron a través de un despeje de ecuaciones lineales. La V_{corr} se obtuvo a través de factores de equivalencia por leyes de Faraday. A su vez, los datos obtenidos en esta sección se emplearon para el cálculo del parámetro B de la ec. de Stern-Geary, utilizado para calcular i_{corr} por medio de R_p .

$$\eta = b_a(\log i) + a_a \quad (2) \qquad (\log i) = \frac{a_a}{b_a} \quad (5)$$

$$\eta = -b_c(\log|i|) + a_c \quad (4) \qquad (\log i) = \frac{a_c}{b_c} \quad (6)$$

Se muestra a continuación una gráfica de ejemplo con el trazado de las pendientes y las diferentes intersecciones.

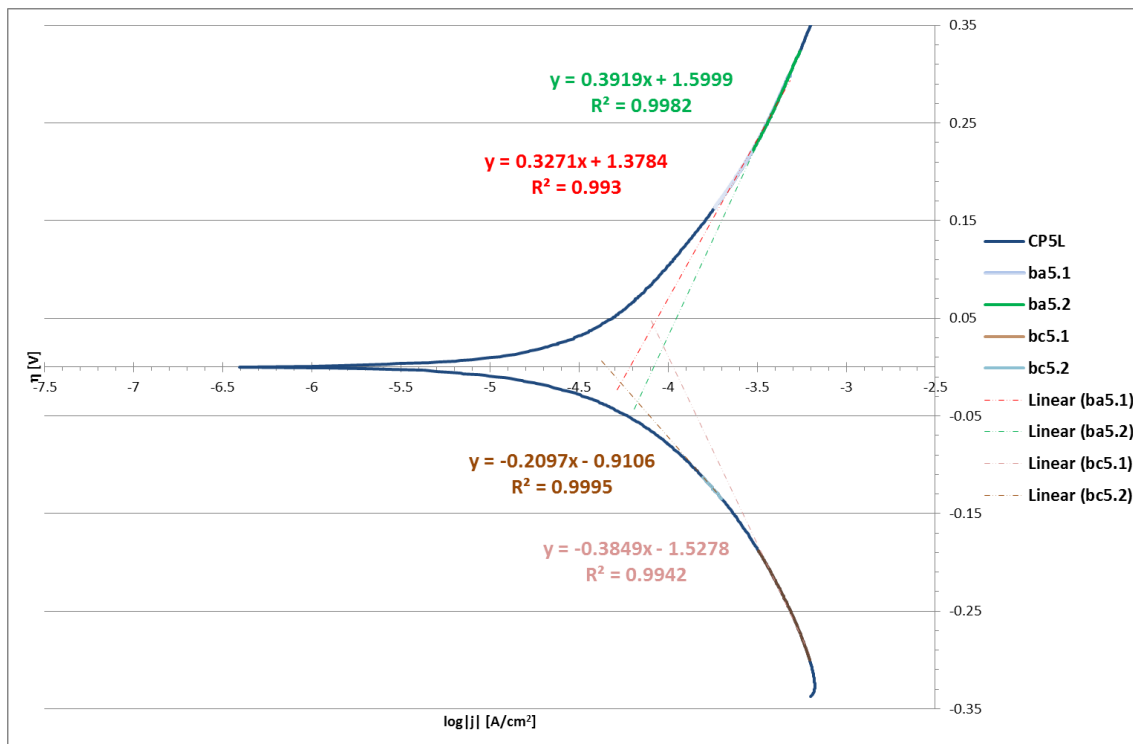


Figura 4.33 –Gráfico- η (V) vs $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²), para la curva ejemplo C2 fofatos pH 11 – Se trazaron 4 pendientes, dos anódicas y dos catódicas, una interna y otra externa de cada caso, y se mostraron 8 intersecciones diferentes entre las combinaciones de cruce, según fuera una pendiente o dos intersectándose.

Tabla 16. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²) y V_{corr} (mm/año) – Mg puro en Kokubo.

(1) tafel t.inm = 2000s				(2) tafel t.inm = 2000s			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
-2.0038	-0.3981	-3.360713389	9.958221055	-1.9619	-0.3059	-3.686171952	4.706772416
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
0.135433	-0.4685	-3.292636073	11.64820697	0.110414775	-0.4211	-3.542626455	6.550413208
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
	0.4606	-3.374728615	9.641986884		0.4209	-3.606319791	5.656859084
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
	0.9295	-3.143302851	16.42828772		0.6398	-3.445139106	8.198908605
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
		-3.193347639	14.64021693			-3.48383448	7.499989771
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
		-3.368231047	9.787327129			-3.639928453	5.235602878

Tabla 17. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²) y V_{corr} (mm/año) – Mg puro en Kokubo y Mg fosfatizado a pH 11.

(3) tafel t.inm = 2000s				(4) - (1) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
-1.9755				-1.6941	-0.271	-4.553505535	0.638836345
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
0.111289	-0.3991	-3.585818091	5.930305416	0.063686	-0.3375	-4.386962963	0.937415625
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
	0.4129	-3.623637685	5.435724868		0.236	-4.625	0.541870055
	ba3 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
	0.7137	-3.422166176	8.644282968		0.2588	-4.567619784	0.618408382
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
		-3.480859094	7.551549214			-4.46536978	0.782573921
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
		-3.605049261	5.673432473			-4.58678501	0.591711679

Tabla 18. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²) y V_{corr} (mm/año) – Mg puro en Kokubo y Mg fosfatizado a pH 11.

(5) - (2) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s				(6) - (3) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
-1.819	-0.2097	-4.342393896	1.038726605	-1.1433			
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
0.084428	-0.3849	-3.969342686	2.452180671	0.080112677	-0.2662	-9.052592036	2.02443E-05
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
	0.3271	-4.214001834	1.39602539		0.32	-9.0915625	1.85069E-05
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
	0.3919	-4.082418984	1.890062506		0.5986	-8.807049783	3.56324E-05
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
		-4.026390319	2.150328604			-8.882631822	2.99408E-05
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
		-4.264157973	1.243761697			-9.073865575	1.92766E-05

Tabla 19. (Abajo) Resultados $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm²) y V_{corr} (mm/año) – Mg fosfatizado a pH 11.

(7) - (4) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s				(8) - (5) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
-1.1213	-0.1104	-9.799818841	3.62307E-06	-1.7995	-0.3107	-3.655938204	5.046112716
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
0.040061124				0.091269	-0.4823	-3.428986108	8.509597977
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
	0.5571	-8.980972895	2.38738E-05		0.3153	-3.724072312	4.31343084
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
					0.3717	-3.633037396	5.319340063
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
		-9.116404494	1.7478E-05			-3.545636911	6.505163859
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm ²]	V_{corr} [mm/año]
						-3.690255591	4.662722401

Tabla 20. (Abajo) Resultados $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg fosfatizado a pH 11 y Mg recubierto de TiO_2 por via solgel a 10 min de inmersión.

(9) - (6) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s				(10) - (1) Solgel 1er inmersión. 10min.T.T hasta 500°C			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-1.7406	-0.2688	-4.221354167	1.372590487	-1.9779	-0.3751	-3.404425487	9.00470863
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.079419	-0.3804	-4.016824395	2.19821798	0.107948	-0.6156	-3.181936322	15.02999475
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.2733	-4.169410904	1.546978392		0.4161	-3.426580149	8.556871344
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.3514	-4.014797951	2.208498966				
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
		-4.015851325	2.203148777			-3.280604827	11.97540815
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
		-4.195166943	1.457901584			-3.416076845	8.766339905

Tabla 21. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg recubierto de TiO_2 por via solgel a 30 min de inmersión y a 1h de inmersión.

(11) - (2) Solgel 2nda inmersión. 30min.T.T hasta 500°C				(12) - (3) Solgel 2nda inmersión. 60min.T.T hasta 500°C			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-1.724	-0.3529	-3.428733352	8.514551938	-1.9349	-0.3326	-3.655441972	5.051881779
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.096882	-0.4393	-3.356476212	10.05585353	0.112684	-0.4955	-3.467810293	7.781885897
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.1984	-3.702116935	4.537098582		0.5434	-3.596866641	5.781339988
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.4522	-3.204997789	14.25270718				
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
		-3.279641054	12.00201311			-3.534105408	6.680204281
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
		-3.527117722	6.788556384			-3.619626168	5.486166489

Tabla 22. (Abajo) Resultados $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg fosfatizado a pH 8.

(1) → (16) fosfatos pH 8, 1h inm. (1)				(2) → (17) fosfatos pH 8, 1h inm. (2)			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-1.8529	-0.3267	-3.540863177	6.577062578	-1.665	-0.2731	-3.886854632	2.965108018
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.130915	-0.534	-3.297378277	11.52170825	0.072886775	-0.4023	-3.684563758	4.724233913
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.4047	-3.592784779	5.835934009		0.2268	-4.028218695	2.14129477
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.6904	-3.379490151	9.536851069		0.2874	-3.652400835	5.087381615
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	ext-ext	-3.343678536	10.35658597		ext-ext	-3.671161375	4.872297259
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	int-int	-3.569592562	6.156056385		int-int	-3.950990198	2.558025993

Tabla 23. (Abajo) Resultados $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg fosfatizado a pH 8.

(3) \rightarrow (18) fosfatos pH 8, 1h inm. (3)				(4) \rightarrow (19) - fosfatos pH 8, 1h inm. (4)			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-1.8153	-0.3118	-3.85279025	3.207043872	-1.0796	-0.0696	-10.89655172	2.89964E-07
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.088855	-0.489	-3.58793456	5.901475261	0.050683	-0.1351	-9.74315322	4.12802E-06
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.2437	-4.128436602	1.700037686		0.3464	-8.901558891	2.8664E-05
	ba3 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.3511	-3.9404728	2.62073043		0.8499	-9.067537357	1.95595E-05
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	ext-ext	-3.735269611	4.203640237		ext-ext	-9.160203046	1.58013E-05
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	int-int	-3.973717372	2.427603637		int-int	-9.235336538	1.3291E-05

Tabla 24. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$)–Mg fosfatizado a pH 8.

(5) \rightarrow (20) - fosfatos pH 8, 1h inm. (5)				(6) \rightarrow (21) fosfatos pH 8, 1h inm. (6)			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-0.7308	-0.0359	-12.42618384	8.56468E-09	-0.56012	-0.0918	-9.897603486	2.89262E-06
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.031664	-0.0825	-10.09090909	1.85347E-06	0.080703343	-0.2466	-8.806163828	3.57052E-05
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.6211	-9.183545323	1.49744E-05		0.2188	-9.367001828	9.81507E-06
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
					0.7506	-8.924860112	2.71666E-05
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	ext-ext	-9.289937464	1.17208E-05		ext-ext	-8.895507421	2.90662E-05
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	int-int	-9.360730594	9.95783E-06		int-int	-9.523824855	6.84022E-06

Tabla 25. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg recubierto de TiO_2 por via solgel dopado con 25ppm de Nb a 10 y 30 min de inmersión y con trat. Térm. a 300°C.

(7) \rightarrow (22) – (1) solgel 25ppm,10min.inm 300°C				(8) \rightarrow (23) - (1) solgel 25ppm,30min.inm. 300°C			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-1.9589	-0.3123	-3.504642972	7.149113298	-1.976	-0.3632	-3.37472467	9.642074475
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.094131923	-0.5199	-3.252356222	12.78023763	0.136381	-0.6834	-3.116476441	17.47506138
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.3114	-3.537251124	6.631992513		0.396	-3.41010101	8.887797297
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.371	-3.45606469	7.995220786		0.5798	-3.263884098	12.44546286
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	ext-ext	-3.337187114	10.5125491		ext-ext	-3.184135529	14.95407734
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	int-int	-3.520923521	6.886073125		int-int	-3.393177028	9.240981967

Tabla 26. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg recubierto de TiO_2 por via solgel dopado con 25ppm y a 50ppm de Nb a 30 y 10 min de inmersión.

(9) →(24) - (2) solgel 25ppm,30min.inm. 300°C				(10) →(25) - (1) solgel 50ppm,10min.inm. 300°C			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
-1.9637	-0.303	-3.544554455	6.521397847	-1.9545	-0.2056	-3.72422179	4.311946476
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
0.105673	-0.4763	-3.33865211	10.47714709	0.119604	-0.5126	-3.28014046	11.98821963
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	0.3101	-3.591099645	5.858622376		0.4413	-3.429186494	8.505672501
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	0.4963	-3.390691114	9.294029293		0.5937	-3.300320027	11.4439282
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	ext-ext	-3.365206663	9.855722994		ext-ext	-3.2909699	11.6929812
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	int-int	-3.568096558	6.17729857		int-int	-3.522955635	6.853927665

Tabla 27. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg recubierto de TiO_2 por via solgel dopado con 50ppm de Nb a 10 y 30 min de inmersión respectivamente.

(11) →(26) - (2) solgel 50ppm,10min.inm. 300°C				(12) →(27) - (1) solgel 50ppm,30min.inm. 300°C			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
-1.9501	-0.2711	-3.513094799	7.011329094	-1.9417	-0.3307	-3.57363169	6.099067795
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
0.130851	-0.5653	3.180435167	34620259.46	0.111235	-0.5148	-3.358391608	10.01160123
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	0.3771	-3.41633519	8.761126713		0.3364	-3.63941736	5.241767948
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	0.6436	-3.203231821	14.31078082		0.5086	-3.464018875	7.850119644
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	ext-ext	0.540747029	79367.40486		ext-ext	-3.410885284	8.871761679
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	int-int	-3.456803456	7.98163191		int-int	-3.606805576	5.650535072

Tabla 28. (Abajo) Resultados de $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg recubierto de TiO_2 por via solgel dopado con 50ppm de Nb a 30 min de inmersión y Mg fosfatizado a pH 9.

(13) →(28) - (2) solgel 50ppm,30min.inm. 300°C				(14) →(29) - (1) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
-1.9638	-0.3181	-3.579063188	6.023264899	-0.67583	-0.0328	-12.82926829	3.38553E-09
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
0.114398	-0.5157	-3.360674811	9.959105667	0.039302	-0.1052	-9.75	4.06345E-06
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	0.3792	-3.52742616	6.783736821		0.6423	-9.169858322	1.54539E-05
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	0.5372	-3.380119136	9.523048912				
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	ext-ext	-3.370595498	9.734186283		ext-ext	-9.251505017	1.28053E-05
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [mm/año]
	int-int	-3.550982361	6.425586742		int-int	-9.3476522	1.02623E-05

Tabla 29. (Abajo) Resultados $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg fosfatizado a pH 9.

(15) → (30) - (2) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h				(16) → (31) - (3) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-0.73497	-0.0482	-11.31327801	1.11075E-07	-0.87648	-0.0465	-12.27526882	1.21235E-08
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]	B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.041813	-0.1154	-9.60745234	5.64213E-06	0.054042	-0.1545	-9.534627832	6.67217E-06
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.5771	-9.140010397	1.65533E-05		0.5054	-9.189948556	1.47553E-05
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
					0.6358	-9.101132432	1.81035E-05
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	ext-ext	-9.217906137	1.38353E-05		ext-ext	-9.18587878	1.48942E-05
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]		int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	int-int	-9.307532384	1.12554E-05		int-int	-9.449900344	8.10951E-06

Tabla 30. (Abajo) Resultados $\log i_{\text{corr}}$ (A/cm^2) y V_{corr} ($\text{mm}/\text{año}$) – Mg fosfatizado a pH 9.

(17) → (32) - (4) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h			
Ecor [V]	bc1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
-1.2777	-0.0382	-12.62303665	5.44325E-09
B (V)	bc2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
0.04241	-0.1134	-9.789241623	3.71239E-06
	ba1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.4821	-9.285832815	1.18321E-05
	ba2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	0.6976	-9.141915138	1.64809E-05
	int.1 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	ext-ext	-9.2324291	1.33803E-05
	int.2 [V/dec]	$\log i_{\text{corr}} $ [A/cm^2]	V_{corr} [$\text{mm}/\text{año}$]
	int-int	-9.530847588	6.7305E-06

Parte IV.

4.4 Comparación entre Vel. Corr. y Vel. Regeneración ósea

Se muestran los resultados del tratamiento de datos de marco teórico para obtención de un tiempo promedio y una velocidad promedio de regeneración ósea.

Tabla 31. (Abajo) **Tiempo de regeneración ósea por etapas, según estudio radiográfico realizado** – Se muestran los tiempos promedio para cada una de las etapas identificadas considerando la totalidad de las muestras estudiadas. La suma de las etapas representa el tiempo acumulado promedio de regeneración ósea, en días.

Etapas	No. especímenes de muestra	Duración Media de etapa (days)	Std. Deviación	Coefficiente Variación
1	74	0.22	1.317	5.97
2	130	22.37	17.195	0.77
3	110	79.42	64.887	0.82
4	107	116.96	78.919	0.67
5	40	124.2	74.048	0.6
6	28	260.86	114.57	0.44
Suma de etapas (días)		604.03		

Tabla 32. (Abajo) **Vel. de regeneración ósea promedio (mm/año)** – Este número fue obtenido de las tasas de llenado de huecos por parte de los osteoblastos, cuando se tiene el caso particular de una fractura. Los valores fueron promediados a fin de obtener una cifra que permita la comparación entre la Vel. de regeneración y las velocidades de corrosión reportadas en este trabajo.

Valores de velocidad de llenado de huecos por parte de los osteoblastos	(m/día)	(mm/año)	promedio (mm/año)
	1.00E-06	0.365	0.5475
	2.00E-06	0.73	

De estos datos se generan tablas comparativas según la técnica empleada donde se comparan los valores de velocidades de corrosión reportados en la tesis y los valores de regeneración ósea de la literatura, a fin de evaluar qué tan viables resultan los sistemas estudiados para la aplicación de prótesis reabsorbibles. En esta comparación se extrae lo siguiente:

- 1) En resultados por Curvas de Polarización, los sistemas con valores de vel. corrosión mayores al valor de vel. de regeneración ósea no son útiles para la aplicación de biomateriales planteada.

2) En R_p vs t , los sistemas que presentan al menos 1 punto con Vel. de corrosión menor que el valor de vel. de regeneración ósea son viables para la aplicación de biomateriales planteada. Todos los demás no son viables.

3) A las velocidades de corrosión se les calcula una eficiencia relativa frente a la vel. de regeneración ósea, estableciendo que si una V_{corr} es igual al valor promedio de $V_{reg. \text{ ósea}}$ (0.5475 mm/año), entonces se le considera un material con eficiencia del 100% de degradación. Esto a fin de conocer qué tanta seguridad pueden proveer los sistemas estudiados para no degradarse antes de tiempo y provocar la reincidencia de una fractura en la zona o en zonas cercanas, por falta de soporte para el sanamiento.

4.4.1 Resultados de resistencia a la Polarización (R_p): Sistemas que cumplen la tasa mínima de degradación y eficiencias relativas.

Tabla 33. (Abajo) Resultados comparativos todos los sistemas, V_{corr} (mm/año) por R_p vs t frente a Vel. Promedio de regeneración ósea [Resultados Tabla 32]– Se analiza, en base a varios parámetros, la factibilidad de que sirva para la aplicación de implante reabsorbible cuando el hueso haya sanado.

Blancos						
No. prueba	Minutos	Horas	Vel. corr. (mm/año) Curva 2	% eficiencia relativa	Dias en los que se corroería 1mm de este material	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?
1	0	0	15.07907	4%	13.25264306	no es útil
2	15	0.25	9.834456	6%	20.32013851	no es útil
3	30	0.5	8.302717	7%	24.06892883	no es útil
4	45	0.75	8.37687	7%	23.85586638	no es útil
5	60	1	8.098054	7%	24.6772261	no es útil
6	90	1.5	7.873641	7%	25.38056981	no es útil
7	120	2	7.397612	7%	27.01378461	no es útil
8	180	3	7.020897	8%	28.46324294	no es útil
9	240	4	6.728079	8%	29.70201498	no es útil
10	360	6	6.107256	9%	32.72132381	no es útil
11	480	8	5.421789	10%	36.85822045	no es útil
12	720	12	4.731242	12%	42.2378494	no es útil

Fosfatos pH 11						
No. prueba	Minutos	horas	Vel. corr. (mm/año) Curva 3	% eficiencia relativa	Dias en los que se corroería 1mm de este material	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?
1	0	0	9.687975	6%	20.62737489	no es útil
2	15	0.25	7.529777	7%	26.53963069	no es útil
3	30	0.5	0.000454	120678%	440473.5188	Apropiado
4	45	0.75	0.000181	301694%	1101183.797	Apropiado
5	60	1	9.07E-05	603388%	2202367.594	Apropiado
6	90	1.5	0.001815	30169%	110118.3797	Apropiado
7	120	2	0.001815	30169%	110118.3797	Apropiado
8	180	3	17.47474	3%	11.43579373	no es útil
9	240	4	9.275974	6%	21.5435598	no es útil
10	360	6	4.824542	11%	41.42102852	no es útil
11	480	8	9.183036	6%	21.7615942	no es útil
12	720	12				
13	960	16				
Fosfatos pH 9						
No. prueba	minutos	horas	Vel. corr. (mm/año) Curva 2	% eficiencia relativa	Dias en los que se corroería 1mm de este material	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?
1	0	0	1.663674	33%	120.1181693	no es útil
2	15	0.25	6.445761	8%	31.00293547	no es útil
3	30	0.5	6.833862	8%	29.24225096	no es útil
4	45	0.75	6.161762	9%	32.43187335	no es útil
5	60	1	5.818313	9%	34.3462941	no es útil
6	90	1.5	54.44792	1%	3.670250425	no es útil
7	120	2	3.909824	14%	51.11163554	no es útil
8	180	3	3.256537	17%	61.36503355	no es útil
9	240	4	2.769904	20%	72.14598961	no es útil
10	360	6	2.562096	21%	77.99767635	no es útil
11	480	8	2.46877	22%	80.94617559	no es útil
12	720	12				
13	960	16				
Fosfatos pH 9						
No. prueba	minutos	horas	Vel. corr. (mm/año) Curva 3	% eficiencia relativa	Dias en los que se corroería 1mm de este material	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?
1	0	0	0.003469	15782%	57602.87094	Apropiado
2	15	0.25	0.049205	1113%	4061.317904	Apropiado
3	30	0.5	0.094749	578%	2109.122088	Apropiado
4	45	0.75	0.045985	1191%	4345.68233	Apropiado

5	60	1	0.0344	1592%	5809.159008	Apropiado
6	90	1.5	0.028633	1912%	6979.197992	Apropiado
7	120	2	0.029329	1867%	6813.610874	Apropiado
8	180	3	0.028004	1955%	7136.124264	Apropiado
9	240	4	0.032654	1677%	6119.918393	Apropiado
10	360	6	0.026284	2083%	7602.985078	Apropiado
11	480	8				
12	720	12				
13	960	16				

Fosfatos pH 8

No. prueba	minutos	horas	Vel. corr. (mm/año) Curva 3	% eficiencia relativa	Dias en los que se corroería 1mm de este material	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?
1	0	0	1.81E-05	3026824%	11047907.19	Apropiado
2	15	0.25	1.03E-05	5296942%	19333837.58	Apropiado
3	30	0.5	9.04E-06	6053648%	22095814.37	Apropiado
4	45	0.75	9.04E-06	6053648%	22095814.37	Apropiado
5	60	1	1.03E-05	5296942%	19333837.58	Apropiado
6	90	1.5	8.04E-06	6810354%	24857791.17	Apropiado
7	120	2	7.24E-06	7567060%	27619767.97	Apropiado
8	180	3	7.24E-06	7567060%	27619767.97	Apropiado
9	240	4	7.24E-06	7567060%	27619767.97	Apropiado
10	360	6	7.24E-06	7567060%	27619767.97	Apropiado
11	480	8	7.24E-06	7567060%	27619767.97	Apropiado
12	720	12	3.62E-06	15134119%	55239535.93	Apropiado
13	960	16	3.62E-06	15134119%	55239535.93	Apropiado

Fosfatos pH 8

No. prueba	minutos	horas	Vel. corr. (mm/año) Curva 4	% eficiencia relativa	Dias en los que se corroería 1mm de este material	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?
1	0	0	0.000184	296891%	1083653.181	Apropiado
2	15	0.25	3.07E-05	1781348%	6501919.087	Apropiado
3	30	0.5	1.84E-05	2968913%	10836531.81	Apropiado
4	45	0.75	2.05E-05	2672022%	9752878.631	Apropiado
5	60	1	2.63E-05	2078239%	7585572.268	Apropiado
6	90	1.5	3.07E-05	1781348%	6501919.087	Apropiado
7	120	2	6.15E-05	890674%	3250959.544	Apropiado
8	180	3	9.22E-06	5937826%	21673063.62	Apropiado
9	240	4	9.22E-06	5937826%	21673063.62	Apropiado
10	360	6	1.84E-05	2968913%	10836531.81	Apropiado
11	480	8	4.61E-05	1187565%	4334612.725	Apropiado
12	720	12	4.61E-05	1187565%	4334612.725	Apropiado
13	960	16	2.63E-05	2078239%	7585572.268	Apropiado

Solgel Nb						
No. prueba	minutos	horas	Vel. corr. (mm/año) Curva 9	% eficiencia relativa	Dias en los que se corroería 1mm de este material	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?
1	0	0	0.000373	146612%	535132.9626	Apropiado
2	15	0.25	0.000131	418891%	1528951.322	Apropiado
3	30	0.5	0.000131	418891%	1528951.322	Apropiado
4	45	0.75	0.000131	418891%	1528951.322	Apropiado
5	60	1	6.54E-05	837782%	3057902.644	Apropiado
6	90	1.5	6.54E-05	837782%	3057902.644	Apropiado
7	120	2	5.23E-05	1047227%	3822378.304	Apropiado
8	180	3	3.27E-05	1675563%	6115805.287	Apropiado
9	240	4	14.25558	4%	14.01819019	no es útil
10	360	6	8.329764	7%	23.99077519	no es útil
11	480	8	7.239923	8%	27.60215821	no es útil
12	720	12	0.083139	659%	2403.664373	Apropiado
13	960	16	5.479377	10%	36.47084035	no es útil

Se puede extraer de los resultados por Rp que los sistemas que presentan una eficiencia mayor al 100% son adecuados para aplicarse como prótesis reabsorbibles, sin embargo los valores presentados resultan altamente protectores frente a las tasas de degradación que se requieren. El Mg no cumple los estándares de degradación, degradándose antes de lo esperado, mientras que los recubrimientos con solgel sólo en el caso de

4.4.2 Resultados de Aproximaciones de Tafel (CP): Sistemas que cumplen la tasa mínima de degradación y eficiencias relativas.

Tabla 34. (Abajo) Resultados comparativos Vcorr (mm/año) por aproximación de Tafel frente a Vel. Promedio de regeneración ósea [Marco Teórico, pp. 15]– Se analiza, en base a varios parámetros, la factibilidad de que sirva para la aplicación de implante reabsorbible cuando el hueso haya sanado.

Concepto	V.corr. [mm/año]	¿puede este material ser implantado sin corroerse antes de tiempo?	% eficiencia frente a la vel. regeneración de hueso (considerada la última como el 100%)	Dias en los que se corroería 1mm de este material
(1) tafel t.inm = 2000s	9.787327129	no es útil	6%	3572.374402
(2) tafel t.inm = 2000s	5.235602878	no es útil	10%	1910.99505

(3) tafel t.inm = 2000s	5.673432473	no es útil	10%	2070.802853
(4) - (1) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s	0.591711679	no es útil	93%	215.9747629
(5) - (2) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s	1.243761697	no es útil	44%	453.9730193
(6) - (3) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s	1.92766E-05	Apropiado	2840237%	0.007035945
(7) - (4) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s	6.505163859	no es útil	8%	2374.384808
(8) - (5) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s	2.203148777	no es útil	25%	804.1493036
(9) - (6) tafel fosfatos pH = 11 t.inm = 2000s	11.97540815	no es útil	5%	4371.023976
(10) - (1) Solgel 1er inmersión. 10min.T.T hasta 500°C	12.00201311	no es útil	5%	4380.734785
(11) - (2) Solgel 2nda inmersión. 30min.T.T hasta 500°C	6.680204281	no es útil	8%	2438.274563
(1) → (16) fosfatos pH 8, 1h inm. (1)	10.35658597	no es útil	5%	19.29569266
(2) → (17) fosfatos pH 8, 1h inm. (2)	4.872297259	no es útil	11%	41.01504678
(3) → (18) fosfatos pH 8, 1h inm. (3)	4.203640237	no es útil	13%	47.53915386
(4) → (19) - fosfatos pH 8, 1h inm. (4)	1.58013E-05	Apropiado	3464910%	12646923.23
(5) → (20) - fosfatos pH 8, 1h inm. (5)	1.17208E-05	Apropiado	4671178%	17049800.48
(6) → (21) fosfatos pH 8, 1h inm. (6)	2.90662E-05	Apropiado	1883633%	6875262.075
(7) → (22) - (1) solgel 25ppm,10min.inm 300°C	10.5125491	no es útil	5%	19.00942371
(8) → (23) - (1) solgel 25ppm,30min.inm. 300°C	12.44546286	no es útil	4%	16.05705647
(9) → (24) - (2) solgel 25ppm,30min.inm. 300°C	9.855722994	no es útil	6%	20.27629024
(10) → (25) - (1) solgel 50ppm,10min.inm. 300°C	11.6929812	no es útil	5%	17.09038068
(11) → (26) - (2) solgel 50ppm,10min.inm. 300°C	7.98163191	no es útil	7%	25.03717313
(12) → (27) - (1) solgel 50ppm,30min.inm. 300°C	8.871761679	no es útil	6%	22.5251204

(13) →(28) - (2) solgel 50ppm,30min.inm. 300°C	9.734186283	no es útil	6%	20.52945097
(14) →(29) - (1) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h	1.28053E-05	Apropiado	4275570%	15605829.35
(15) →(30) - (2) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h	1.38353E-05	Apropiado	3957265%	14444016.44
(16) →(31) - (3) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h	1.81035E-05	Apropiado	3024276%	11038606.91
(17) →(32) - (4) tafel fosfatos pH = 9 t.inm = 1h	1.33803E-05	Apropiado	4091835%	14935196.35

Parte V.

4.5 Resultados de Caracterización Química por Técnicas de Microscopía electrónica de Barrido (MEB)

Se muestran resultados de probetas de fosfatos caracterizadas través de MEB.

Para cada probeta se tomaron fotografías en las cuales se analizaron zonas y se realizaron barridos longitudinales en segmentos conocidos para determinar :

- a) Concentración cuantitativa por puntos de Mg, O, P, Na, Ca, Cl, K y Fe.
- c) Espectro cualitativo de elementos por espectros de dispersión de energía.
- b) Mapeo cualitativo de elementos en fotografías por intensidad de emisión.

Las fotografías y los espectros de emisión muestran que el nivel de fosfatos en las áreas ensayadas el nivel de O, P, Ca, Na y Cl se incrementa. Mientras que para las probetas sin ensayar el nivel de O es menor, el nivel de Mg es el mayor y el nivel de P es alto. El resto de los resultados de MEB se encuentran en anexos, a la espera de satisfacer mayor detalle de la distribución elemental hallada en las probetas de fosfatos.

4.5.1 Caracterización Superficial de especies para probetas de Fosfatos.

4.5.1.1 pH 11

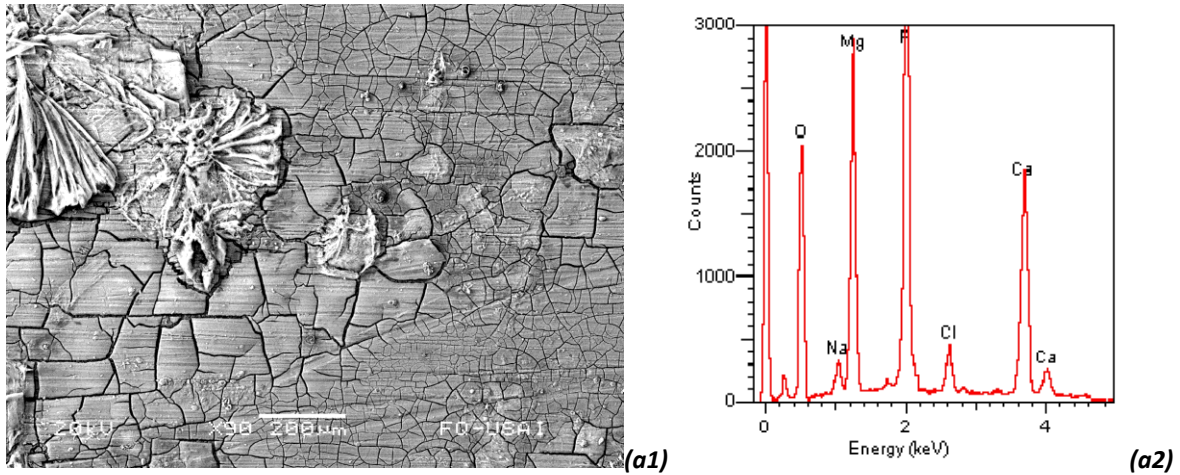


Figura 4.34 - (Arriba) Resultados de mapeo cualitativo – (a1)Micrografía a 200 μm de Mg fosfatizado a pH 11, después de inmersión y pruebas en Kokubo. (a2)Diagrama de dispersión de energías. En la figura anterior se muestra una micrografía en SEM de la superficie ensayada en Kokubo de Mg fosfatizado a pH 11. Esta micrografía muestra una fragmentación de la superficie así como una sedimentación de sólidos, probablemente productos de corrosión. El diagrama de dispersión de energías señala que los sedimentos son altos en elementos como Ca, Cl, Na, O, P y Mg. Compuestos con combinaciones de estos elementos se pudieron haber formado y depositado.

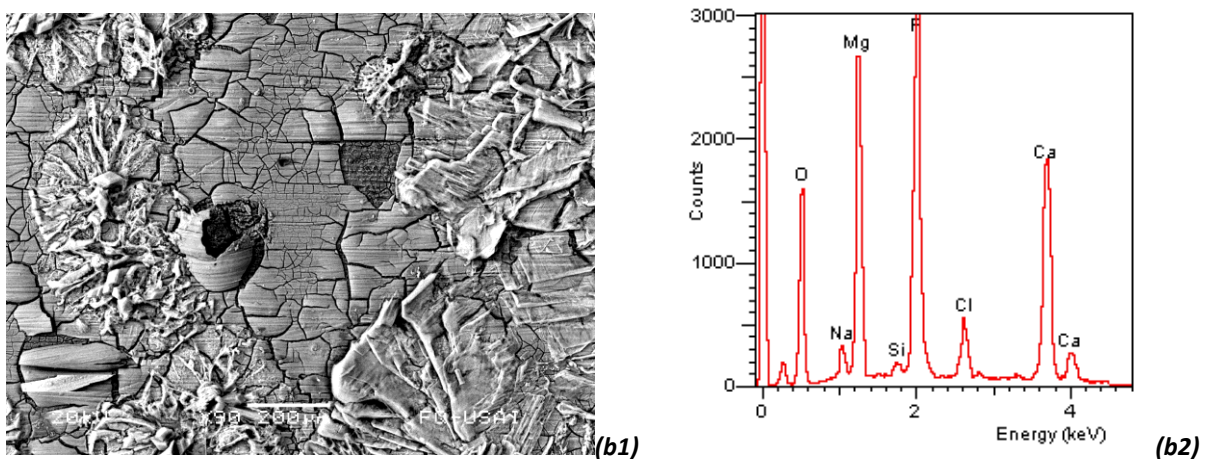


Figura 4.35 - (Arriba) Resultados de mapeo cualitativo – (b1)Micrografía a 200 μm . (b2)Diagrama de dispersión de energías: Mg fosfatizado a pH 11, después de inmersión y pruebas en Kokubo. Esta micrografía muestra, al igual que la anterior, una fragmentación de la superficie así como una sedimentación de sólidos, probablemente productos de corrosión. El diagrama de dispersión de energías señala la misma distribución elemental que en la figura 4.75

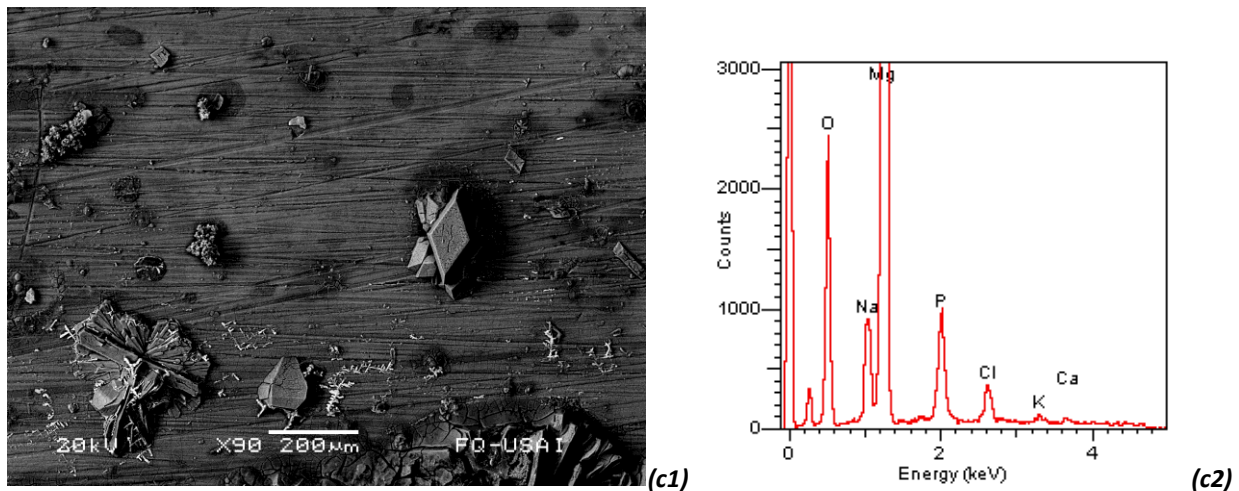


Figura 4.36 - (Arriba) Resultados de mapeo cualitativo – (b1)Micrografía a 200 µm. (b2)Diagrama de dispersión de energías: Mg fosfatizado a pH 11, sin inmersión en Kokubo. La micrografía presentada en la figura 4.76 muestra un área de cristales de fosfato sin ataque, se revelan geometrías paralelepípedas y alargadas, distribuidas de manera poco densa en la superficie. La distribución elemental muestra mayor proporción de Mg frente a P y O.

4.5.1.2 pH 9

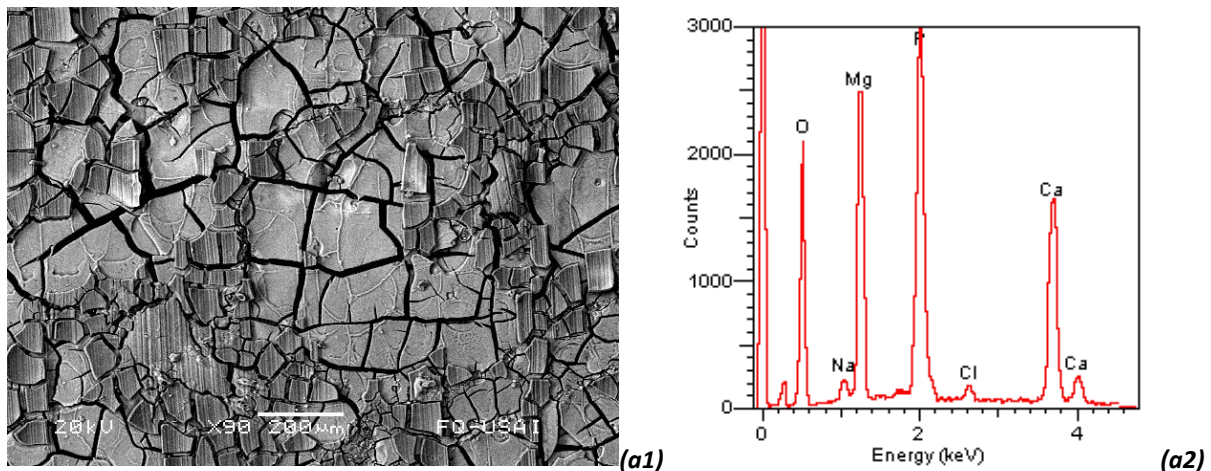
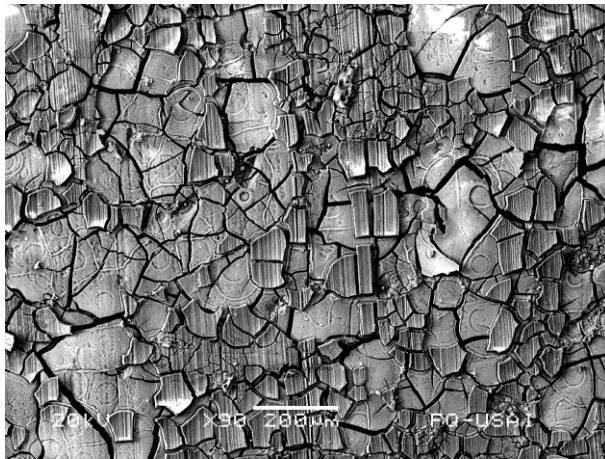
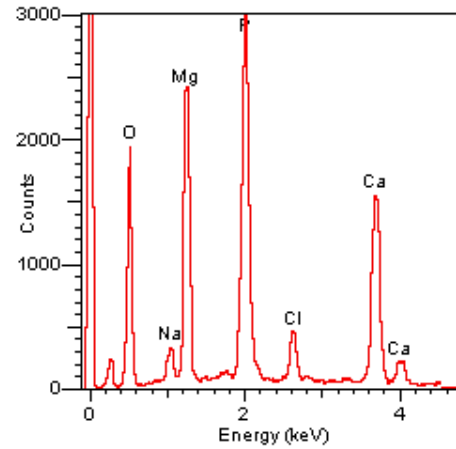


Figura 4.37 - (Arriba) Resultados de mapeo cualitativo – (a1)Micrografía a 200 µm. (a2)Diagrama de dispersión de energías: Mg fosfatizado a pH 9, después de inmersión y pruebas en Kokubo. Al igual que en pH 11, se muestra una micrografía de una zona atacada, con fragmentación superficial y sedimentación de sólidos, probablemente productos de corrosión. El diagrama de dispersión de energías señala la misma distribución elemental del pH 11.

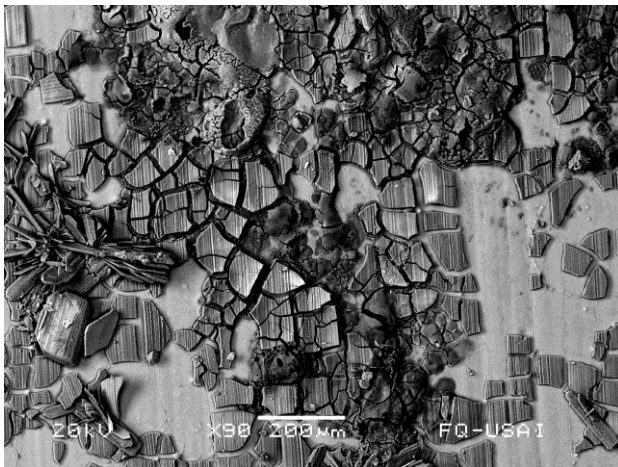


(b1)

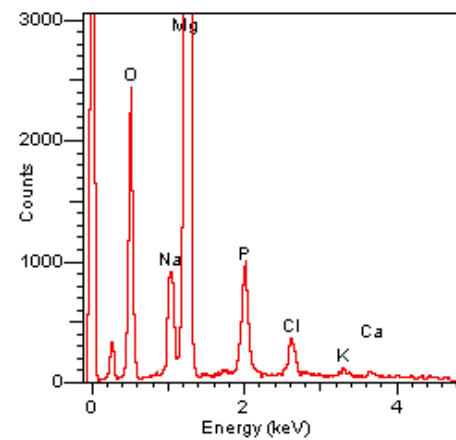


(b2)

Figura 4.38 - (Arriba) **Resultados de mapeo cualitativo** – (b1)Micrografía a 200 μm. (b2)Diagrama de dispersión de energías: Mg fosfatizado a pH 9, después de inmersión y pruebas en Kokubo. Al igual que en pH 11, se muestra la segunda micrografía de una zona atacada, igual con fragmentación superficial y sedimentación de sólidos, probablemente productos de corrosión. El diagrama de dispersión de energías señala la misma distribución elemental del pH 11.



(c1)



(c2)

Figura 4.39 - (Arriba) **Resultados de mapeo cualitativo** – (c1)Micrografía a 200 μm. (c2)Diagrama de dispersión de energías. Mg fosfatizado a pH 9, sin inmersión en Kokubo. La micrografía presentada en la figura 4.79 muestra un área de cristales de fosfato sin ataque, se revelan geometrías paralelepípedas compactas, distribuidas de manera densa en la superficie, sin embargo algunas zonas no están enteramente cubiertas. Es por ello que la distribución elemental muestra mayor proporción de Mg frente a P y O.

4.5.1.3 pH 8

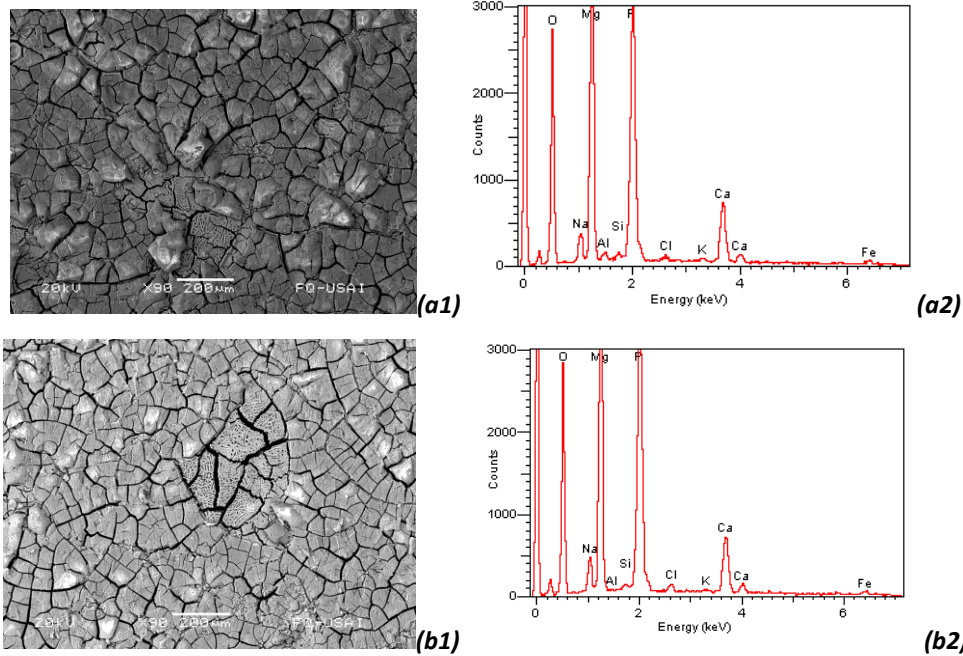


Figura 4.40 - (Arriba) Resultados de mapeo cualitativo – (a1)Micrografía a 200 μm . (a2)Diagrama de dispersión de energías. Mg fosfatizado a pH 8, después de inmersión y pruebas en Kokubo. (b1)Micrografía a 200 μm . (b2)Diagrama de dispersión de energías. Mg fosfatizado a pH 8, después de inmersión y pruebas en Kokubo. Al igual que en pH 11 y 9, se muestra la segunda micrografía de una zona atacada con fragmentación superficial y sedimentación de sólidos , sin embargo la fragmentación es más fina. El diagrama de dispersión de energías señala una distribución elemental diferente a pH 11 ó pH 9: En este caso, hay la misma concentración de O, Mg y P.

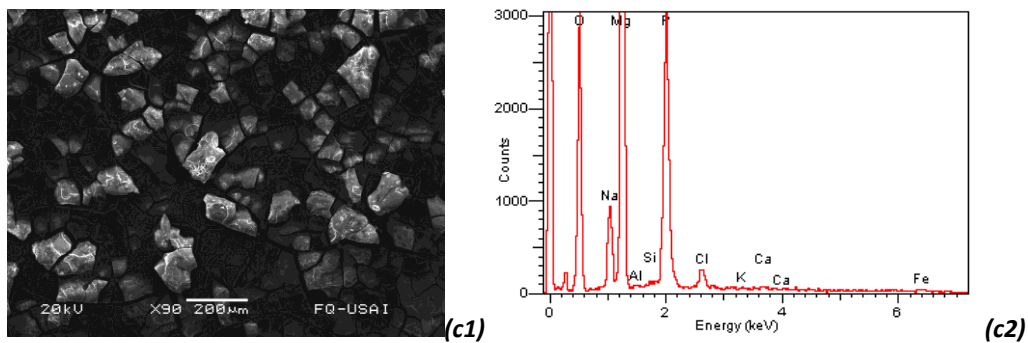


Figura 4.41 - (Arriba) Resultados de mapeo cualitativo – (c1)Micrografía a 200 μm . (c2)Diagrama de dispersión de energías. Mg fosfatizado a pH 8, sin inmersión en Kokubo. La micrografía presentada en la figura 4.82 muestra un área de cristales de fosfato sin ataque, que revela geometrías paralelepípedas compactas y de mayor volumen, comparando con pH 11 y 9, las cuales están distribuidas de manera densa en la superficie, presentan también espacios vacíos, pero sin tanta frecuencia. La distribución elemental es sorprendentemente parecida a las de pH 8 atacado en Kokubo, donde la proporción de Mg frente a O y P es similar. Sólo en este caso no se presenta Ca; por otro lado, Na y Cl se incrementan.

Parte VI.

4.6 Resultados de Caracterización Metalográfica ó Morfológica según sea el caso de Apariencia Superficial

Con intención de caracterizar mejor al material, se realizó la metalografía del Mg puro y se tomaron fotografías con estereoscopio para Mg fosfatado. Las probetas de solgel no se caracterizaron microscópica ni metalográficamente.

4.6.1 Magnesio Puro.

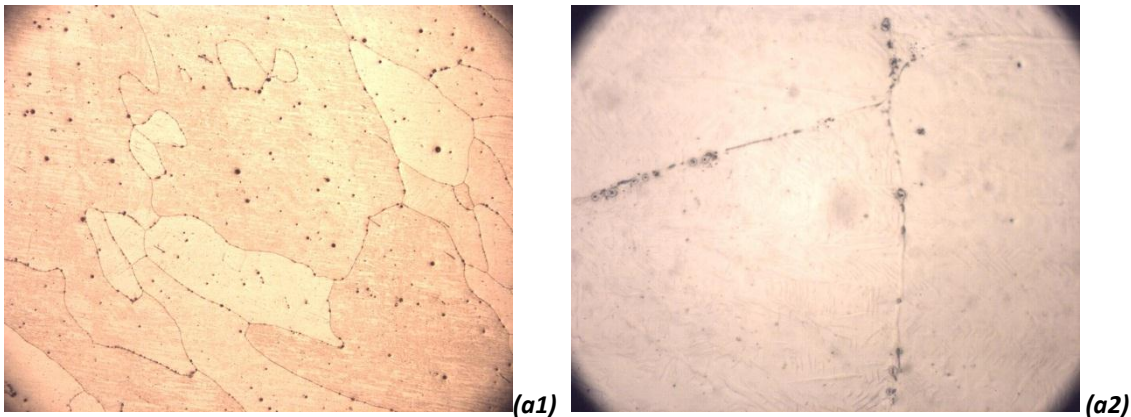


Figura 4.42 - (Arriba) **Resultados metalográficos** – (a1) Micrografía a 50x. (a2) Micrografía a 1000x. Donde $x=10$ aumentos. Mg puro sin inmersión en Kokubo. En la fig.4.83 se observan granos alargados, columnares y equiaxiales, productos de un proceso de solidificación al equilibrio. Los límites de grano se exponen a simple vista, por lo que a sólo 50x se perciben muy nítidamente. La imagen muestra un ligero sobreataque, por lo que las zonas de ataque están dentro de los granos.

4.6.2 Magnesio modificado con fosfatos.

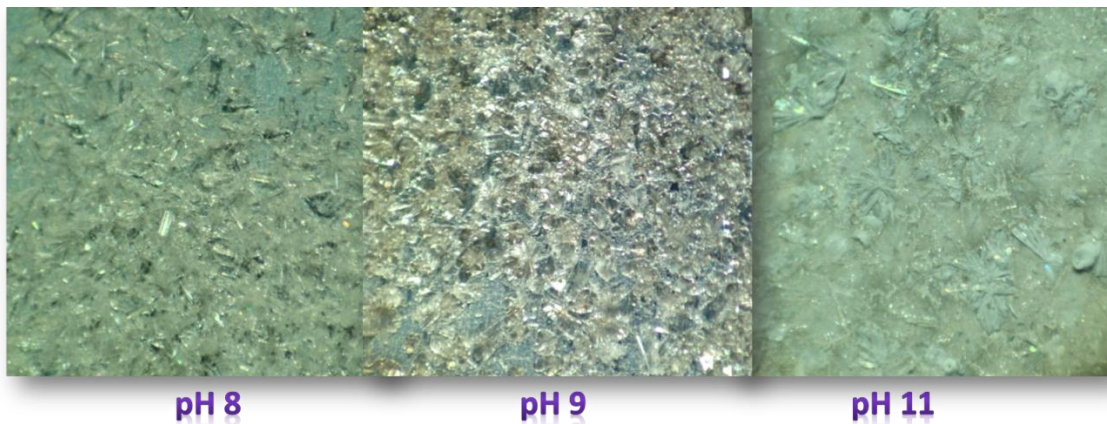


Figura 4.43- (Arriba) **Resultados estereoscópicos de superficies modificadas con fosfatos a 5x** – Mg modificado a cada pH sin ataque. Existen diferencias en morfología y densidad de cristales.

Se puede observar en la figura 4.84 que a pH 9 la densidad de cristales es mayor respecto a los pH 8 y 11, además los cristales son mas compactos y presentan mayor área superficial. A pH 8 se tienen cristales densamente distribuidos mucho más densamente que a pH 9, sin embargo éstos ostentan menor área superficial y finalmente a pH 11 por el contrario, se tiene una menor densidad de cristales y estos son más alargados, casi como agujas.

4.6.2.1 Magnesio modificado con fosfatos pH 11.

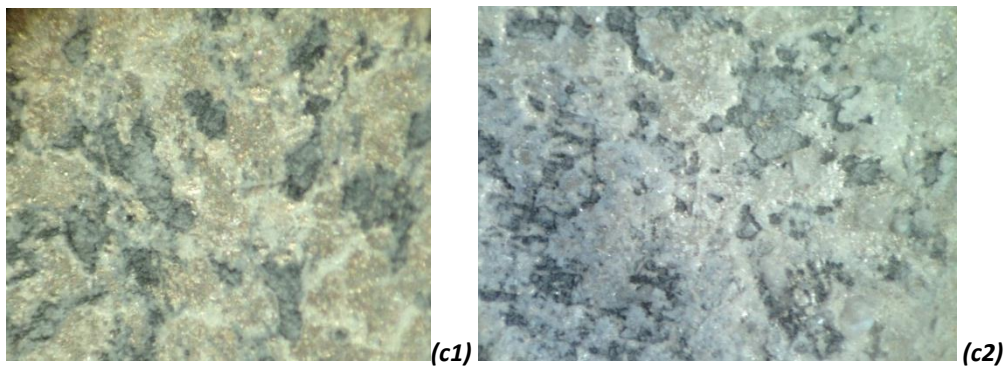


Figura 4.44 - (Arriba) Resultados estereoscópicos – (b1) Fotografía a 5x. (b2) Fotografía a 100x. Donde $x=10$ aumentos. Mg fosfatizado después de inmersión en Kokubo; se muestran zonas de ataque localizado (integranularmente) en la superficie, en donde la tonalidad sugiere la presencia de óxido de Mg. La prueba realizada en este caso fue una curva cíclica.

4.6.2.2 Magnesio modificado con fosfatos pH 9.

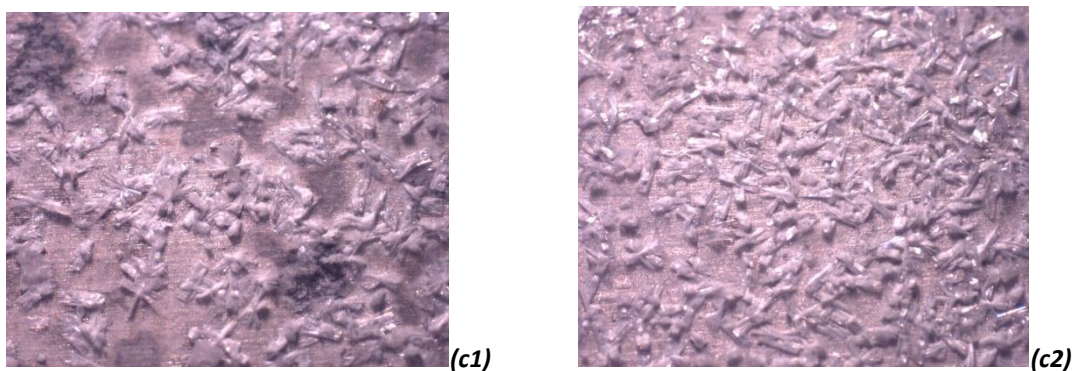


Figura 4.45 - (Arriba) Resultados estereoscópicos – (b1) Fotografía a 6.3x. (b2) Fotografía a 100x. Donde $x=10$ aumentos. Mg fosfatizado a pH 9 después de inmersión en Kokubo; se vuelven a encontrar pocas pero consistentes zonas de ataque localizado (integranularmente) en la superficie, en donde la tonalidad sugiere la presencia de óxido de Mg, sin embargo hay menor depositación de sales. La prueba realizada fue una polarización de -300 a 300mV.

4.6.2.3 Magnesio modificado con fosfatos pH 8.

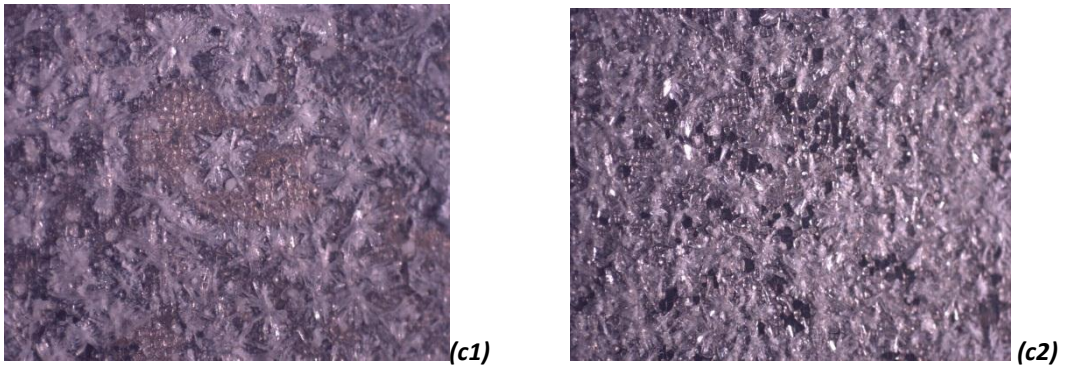


Figura 4.46 - (Arriba) **Resultados estereoscópicos** – (b1) Fotografía a 6.3x. (b2) Fotografía a 100x. Donde $x=10$ aumentos. Mg fosfatizado a pH 8 después de inmersión en Kokubo; se vuelven a encontrar zonas de ataque localizado e incluso sedimentación de cristales poco homogénea en la superficie, la tonalidad sugiere la presencia de óxidos, y en este caso hay mayor depositación de sales porque la prueba realizada fueron Rps durante de 16 hr.

CAPÍTULO 5:

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A fin de no redundar en tecnicismos y repetir palabras, se presentan las variaciones de pruebas realizadas y se abrevian claves comunes en el análisis: Pruebas de Mg desnudo (**Mg-N**), pruebas de Mg fosfatado a pH 9 (**Mg-9**), pruebas de Mg fosfatado a pH 8 (**Mg-8**), pruebas de Mg fosfatado a pH 11 (**Mg-11**), pruebas de Mg recubierto con solgel a 10min.inm. (**Mg-solgel-Bt10**), pruebas de Mg recubierto con solgel a 30min.inm. (**Mg-solgel-Bt30**), pruebas de Mg recubierto con solgel a 60min.inm. (**Mg-solgel-Bt60**), pruebas de Mg recubierto con solgel a 25ppm Nb y a 10min.inm. (**Mg-solgel-25t10**), pruebas de Mg recubierto con solgel a 25ppm Nb y a 30min.inm. (**Mg-solgel-25t30**), pruebas de Mg recubierto con solgel a 50ppm Nb y a 10min.inm. (**Mg-solgel-50t10**), pruebas de Mg recubierto con solgel a 50ppm Nb y a 30min.inm. (**Mg-solgel-50t30**); Impedancia Electroquímica (**IE**), elementos de circuito equivalente (**ECQ**), Resistencia a la Polarización (**Rp**), Resistencia a la Polarización en función del tiempo (**Rpt**) y finalmente, curvas de polarización (**CP**).

DIFERENCIAS GENERALES ENTRE SISTEMAS

La diferencia más importante en las modificaciones superficiales es el tamaño de poro y por ende la actividad de los sistemas. A pesar de la irregularidad de los fosfatos, su densidad y propiedades eran mejores que las de las películas de solgel. A pesar de haber agregado Nb que funcionaría como un inhibidor, y en concentraciones considerables para observar un efecto, no se observó un efecto de inhibición sino al contrario, hubo mayor susceptibilidad a la corrosión.

Tal vez el primer efecto negativo se tuvo desde el tratamiento térmico para conversión a fase anatasa del gel. La conversión de esta fase se realiza a temperaturas mayores a los 500°C y al tener el sustrato que se tenía, no era posible tratar a más de 500°C sin ocasión de fundir la probeta. Un método que se podría poner en uso es la oxidación por microarco de la fase anatasa, una especie de anodizado superficial que modifica sólo la superficie al hacer pasar corriente a altos voltajes. Y la conversión de hidróxido de Mg a óxido sólo a partir de un recocido a temperaturas menores a 300°C.

Parte I.

5.1 Impedancia Electroquímica

Como se mencionó, las pruebas de (*IE*) y de (*Rp*) se realizaron en función del tiempo para observar el cambio de la tasa de corrosión y las modificaciones de la superficie en cada sistema.

Cada batch de pruebas comprendió la evolución de este ensayo electroquímico de bajo campo (pequeñas polarizaciones) a través del tiempo, contemplando un tiempo de reposo entre cada barrido.

Se fijaron parámetros: de amplitud de onda, con ± 10 mV; de escala de frecuencias: de 0.01Hz a 30,000Hz (en el caso de (*Mg-N*), (*Mg-11*), solgel blanco (*Mg-solgel-Bt30*) - (*Mg-solgel-Bt60*) y solgel dopado con Nb (*todos los sistemas*)) y 0.01Hz a 10,000Hz (en el caso de (*Mg-8*) y (*Mg-9*)). El tiempo de cada prueba fue de 13 minutos por barrido para la primera escala de frecuencias y de 30 minutos para la segunda escala de frecuencias.

Se realizaron por pruebas una serie de barridos a $t=0$, $t=15\text{min}$, $t=30\text{min}$, $t=45\text{min}$, $t=1\text{h}$, $t=1.5\text{h}$, $t=2\text{h}$, $t=3\text{h}$, $t=4\text{h}$, $t=6\text{h}$, $t=8\text{h}$, $t=12\text{h}$ y $t=16\text{h}$, ya que el proceso de atacar constantemente al material por un tiempo largo y en reiteradas ocasiones presenta mayor similitud al proceso natural de degradación del material. Al finalizar la prueba anterior, el equipo GILLAC se programó para dejar pasar el intervalo de tiempo correspondiente, siendo el siguiente igual o dos veces mayor al anterior, entre pruebas se tomaron mediciones de Ereposo (V) vs tiempo. De no realizarse lo mencionado se tendrían que haber realizado ensayos aislados en probetas diferentes a tiempos y polarizaciones.

De acuerdo a los diagramas de Nyquist trabajados, en la mayoría de los casos sólo se muestra una de las tres pruebas realizadas para cada sistema a excepción de (*Mg-11*). Sin embargo las gráficas de Nyquist de todos los resultados así como los diagramas de Bode se encuentran en la sección de anexos.

5.1.1 Elementos de circuito que simulan mejor las etapas de los sistemas e Interpretación del comportamiento electroquímico como parte de fenómenos físicos.

Cada curva de cada compendio de pruebas de **(IE)** vs t se simuló con ajuste de semicírculos, y por cada semicírculo se obtuvo un circuito de Randles. Los elementos de este circuito simple se colocaron en las gráficas de parámetros de impedancia **(ECQ)**, es decir, se generaron curvas que dan a conocer el efecto que tiene la polarización sobre las contribuciones resistivas del material a lo largo del tiempo.

Para **(Mg-N)** [figuras: 4.1-pp.76, 4.2-pp.77, 4.16- pp.84] la evolución de la resistencia a la transferencia de carga R_{tc} para cada prueba se encuentra en $1E+01 \Omega \text{ cm}^2$, $1E+02 \Omega \text{ cm}^2$ a tiempos bajos, sin embargo a tiempos altos (16h) llega a valores de $1E+03 \Omega \text{ cm}^2$, con un solo **loop ó semicírculo**, lo cual quiere decir que la R_{tc} se convierte en la resistencia de poro como R_p . A pesar de que a través del tiempo la R_p del sistema va incrementándose, esta sigue siendo baja, esto significa que el sistema evoluciona traspasando únicamente los poros del Mg, directamente hacia la formación de H_2 y Mg^{2+} el cual reacciona con el agua y oxígeno presente en la solución formando hidróxidos de magnesio $Mg(OH)_2$; estables en pH neutro y básico. El burbujeo de H_2 impide que estos productos de corrosión se adhieran a la superficie por lo que no se tienen cantidades para producir el efecto aislante de inhibición de la corrosión.

Por otra parte la evolución de la reactancia capacitiva C_{dl} [figura 4.19- pp.85] para cada prueba se encuentra en $1E-04 \text{ F/cm}^2$, $1E-05$ a tiempos bajos y a tiempos altos (16h) se mantiene en valores de $1E-05$, lo cual quiere decir que se tiene no se tiene una estabilización de la transferencia de carga, se procura el fenómeno de doble capa, sin embargo hay la reacción electroquímica de producción de Hidrógeno que impide la formación de una doble capa estable. Significa que el material presentará corrosión y esta no se verá inhibida por un fenómeno significativo de barrera superficial lo cual concuerda con el fenómeno de R_{tc} .

En el caso de superficies modificadas químicamente **(Mg-11)**, las curvas del sistema presentan en la mayoría de los casos sólo un loop [figuras 4.3 pp.77, 4.4 pp.78] que en ocasiones se alarga hacia valores de Z' de $1E+03 \Omega \text{ cm}^2$ [figura 4.5 pp.78] y en

una ocasión de prueba [figura 4.4-pp.78] llega a diámetros mayores de $1E+06 \Omega \text{ cm}^2$, lo que significa que la polarización y el electrolito sólo actuaron sobre la superficie, que a pesar de no ser totalmente pasiva, ya que la capa de fosfatos de Magnesio $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ no la cubre totalmente (hay secciones irregulares), generó el efecto macroscópico de protección al material. El nivel de protección es sin duda menor que el de sistemas **(Mg-9) y (Mg-8)**. Posteriormente del loop y en la misma prueba [figura 4.4 pp.78] se tiene una pendiente positiva con ángulo de 45° la cual ya se identificará en la sección siguiente.

La evolución del parámetro R_{tc} se describe de la siguiente manera: para cada prueba se encuentra en $1E+02 \Omega \text{ cm}^2$ a tiempos bajos, manteniéndose en valores de $1E+03 \Omega \text{ cm}^2$ a tiempos altos (16h), considerando curvas solo loop la R_{tc} se convierte en la resistencia de poro de la capa mixta de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(s)} + \text{Mg}^0$ y se puede interpretar como la R_p del sistema. La R_p del sistema va incrementándose con el tiempo, y cambia de órdenes de magnitud, esto significa que el sistema evoluciona a través del efecto combinado de traspaso de los poros de las zonas sin $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ y las zonas con $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$, en las primeras, la formación de H_2 y Mg^{2+} deriva a tiempos bajos en reacciones con el agua y oxígeno presente en la solución formando hidróxidos magnesio, sin embargo el burbujeo de H_2 impide que estos productos de corrosión permanezcan en la superficie por lo que no se tienen cantidades para producir el efecto de inhibición de la corrosión con R_p superiores a $1E+03 \Omega \text{ cm}^2$. Otra explicación para la escasa formación de hidróxidos es que a este pH la formación y estabilidad de $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(s)}$ es mayor que la de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ por lo que la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ no se presenta mas que en las zonas sin cristales.

Por parte de la evolución de la C_{dl} se tiene que para cada prueba este parámetro se encuentra entre $1E-04 \text{ F/cm}^2$ y $1E-05 \text{ F/cm}^2$ [figura 4.19] en un par de pruebas a tiempos bajos y se mantiene en valores de $1E-05 \text{ F/cm}^2$ a tiempos altos (16h) lo cual quiere decir que se tiene una estabilización de la transferencia de carga, se procura el fenómeno de doble capa, sin embargo hay la reacción electroquímica de producción de Hidrógeno que impide la formación de una doble capa estable. En el caso de una prueba [figura 4.4] se llega a valores de C_{dl} entre $1E-08 \text{ F/cm}^2$ y $1E-10 \text{ F/cm}^2$. Significa que el material presentará corrosión hasta cierto punto controlada por efecto barrera superficial concordante con el fenómeno de R_{tc} .

En comparación con **(Mg-N)**, los efectos resistivos se incrementan considerablemente hasta en órdenes de magnitud siendo muy alta la resistencia de los poros de la capa combinada de $Mg_3(PO_4)_2(s)+Mg$; la pendiente positiva [figura 4.4] correspondiente al segundo periodo, es decir después de la transferencia de carga (semicírculo), simboliza una amplia zona de transferencia de masa, se presenta un fenómeno difusivo que se asocia con la recurrente evolución de gas H_2 como reacción de reducción complementaria al tiempo de oxidar Mg donde no hubo o hay pocos y ralos cristales.

Es probable que a tiempos altos (16h) algunos de los cristales de menor tamaño se hayan desprendido del sustrato al estar perimetrados por zonas o anillos de evolución de gas H_2 , lo anterior viene seguido de la posible migración de iones fosfatos y cloruros del seno de la solución hacia la superficie del electrodo, este comportamiento de especies del seno de la solución también se va incrementando conforme avanza el tiempo porque la densidad de carga positiva en la doble capa incrementa (iones Mg^{2+}) lo cual demanda mayor densidad de carga negativa, por ende los iones negativos atraídos van reaccionando con iones Mg^{2+} cercanos a la zona de interfase ó doble capa, sin embargo estos productos son altamente solubles así que las especies positivas del electrolito también migran hacia la doble capa, siendo las últimas las que finalmente al reaccionar con Cl^- y saturando la región cercana a la interfase, por efecto de gravedad aseguran su depositación en la superficie del electrodo de trabajo.

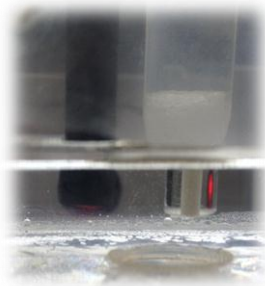


Figura 5.1 - (Arriba) Arreglo Vertical de Celda de pruebas –Donde los electrodos de trabajo y contraelectrodo poseen la misma área expuesta para pruebas de **(IE)**.

Lo último sucede debido al arreglo geométrico de la celda, estando el electrodo de trabajo colocado en la cara inferior de la celda, los productos de corrosión añadidos

a su superficie difícilmente se pueden despegar porque la gravedad les ayuda a sedimentarse.

Para **(Mg-9)** el límite superior de rango de frecuencias de evaluación se disminuyó de 30,000H a 10,000Hz. Sin embargo el comportamiento es similar a lo presentado en **(Mg-8)** con valores menores de resistencia.

La evolución del parámetro R_{tc} fue la siguiente: a tiempos bajos se alcanzan valores de $1E+07 \Omega \text{ cm}^2$ incrementándose hasta $2E+07 \Omega \text{ cm}^2$ en el caso de [figura 4.6] que corresponde a la primer prueba, y a tiempos bajos $2E+08 \Omega \text{ cm}^2$ en caso de [figura 4.7] incrementando en tiempos altos hasta $1E+09 \Omega \text{ cm}^2$ en el caso de la tercer prueba de impedancia. La R_p se puede leer en el punto al finalizar el primer loop y al comenzar la zona de difusión, se logra conocer este valor al sustraer de los valores de R_{tc} la R_s (resistencia del electrolito). Al ser los valores de resistencia mucho más grandes que en **(Mg-11)**, se habla de que el material se opone mejor al paso de la corriente polarización.

La evolución del parámetro C_{dl} fue la siguiente: en el caso de [figura 4.6] que corresponde a la primer prueba a tiempos bajos se alcanzan valores de $1E-11 \text{ F/cm}^2$ incrementando hasta $1E-10 \text{ F/cm}^2$ en tiempos altos; y en caso de [figura 4.7] a tiempos bajos $1E-09 \text{ F/cm}^2$, descendiendo a $1E-11 \text{ F/cm}^2$ en tiempos intermedios e incrementando a $2E-10 \text{ F/cm}^2$ que corresponde a la tercer prueba de impedancia. El efecto capacitivo en este sistema está mucho más presente, siendo el más alto de todos los sistemas estudiados. Lo cual se puede traducir a que la superficie con sus efectos combinados funge más como una capa aislante entre el sustrato y el electrolito que como una capa de transferencia de carga. En el caso del **(Mg-9)** se tenían morfologías intermedias entre **(Mg-8)** (cristales finos cubriendo densamente secciones de la superficie) y **(Mg-11)** (cristales grandes y de esparcimiento más ralo), ya que lo que sucedió la pH 9 fue obtener cristales de tamaños intermedios (gama de tamaños) y con mayor homogeneidad de esparcimiento en la superficie. Los cristales son capacitores, pues tienden a almacenar mejor la carga y esta carga tarda en pasar hasta los poros del sustrato para generar la reacción de oxidación. Y sin oxidación no hay reducción continua por parte del H_2 . Los valores de C_{dl} están en el orden de magnitud

de los recubrimientos aislantes. Por ende, el mecanismo de corrosión se inhibe, y la inhibición de éste es mucho mejor que la del sistema **(Mg-8)**, esto se corroboró al observar la huella del ataque del electrolito en zonas inhibidas y corroídas, se encontraban zonas corroídas con un ataque menos agresivo pero localizadas.

Como se explicó en el sistema **(Mg-11)** el transporte de carga del sistema **(Mg-9)** se asocia con fenómeno físico de penetración del electrolito en los poros del sustrato, sin embargo este transporte de carga se retarda por los efectos capacitivos de las zonas fosfatadas, más homogéneas en la superficie de este sistema. El transporte de masa se asocia con el fenómeno físico de migración de especies del electrolito, principalmente el ion Cl^- , hacia la zona de doble capa. Se puede hablar de que existe una doble capa débil por los valores tan altos de capacitancia, o bien que no hay formación de doble capa en toda la superficie. Dado que en las curvas de Nyquist en la primer prueba [figuras 4.6] a las 12h y 16 hr de prueba el diámetro del loop se incrementa hasta triplicar los anteriores valores de diámetro de loop, se puede decir que los poros del material están siendo obstruidos por algún tipo de producto de corrosión, y justo en ese punto el la zona de transporte de masa comienza. Se puede interpretar que debido al arreglo de celda, el mismo fenómeno de reacciones en la superficie se presenta. Y por gravedad los productos salinos se sedimentan. No se adsorben, sólo se sedimentan. Posiblemente (y corroborando los análisis químicos con MEB), los productos formados sean cloruros de otros iones (Ca^{2+} , Na^+) y finalmente hidróxidos del sustrato, pues la producción de gas H_2 es lo suficientemente baja como para permitir que se forme esta especie, que resulta la variación hidratada del óxido de Mg (MgO) como capa pasiva en las regiones con pocos fosfatos.

En el caso de superficies modificadas químicamente **(Mg-8)** las curvas del sistema presentan en la mayoría de los casos sólo un loop [figuras 4.8, 4.9] que en a tiempos largos se alarga hacia valores de Z' de $1\text{E}+06 \Omega \text{ cm}^2$ [figura 4.8] y en varios tiempos altos de prueba [figura 4.9] llega a presentar la forma de dos loops con diámetros mayores de $1\text{E}+07 \Omega \text{ cm}^2$. En el primer caso, se tiene la misma explicación del sistema **(Mg-11)** para un loop alargado, que ahora para complementar esa explicación, se puede percibir a la figura del 'loop alargado' con la analogía de la

transición de 'metafase I' a 'anafase I' de un proceso de mitosis (reproducción de células asexuales).

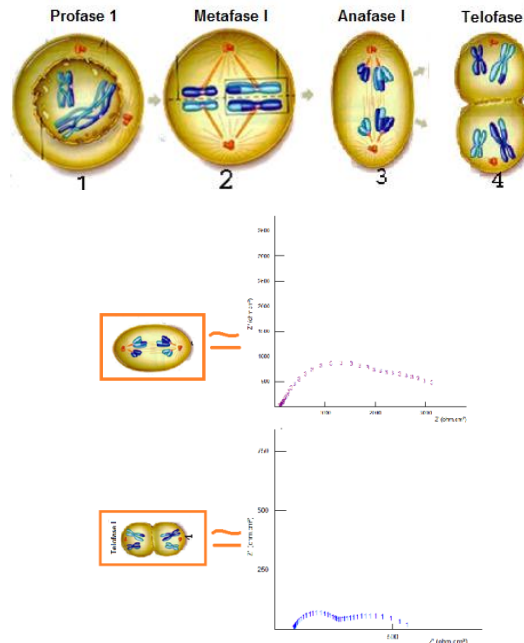


Figura 5.2 - (Arriba) Analogía de espectro de Impedancia y sus fenómenos asociados con fases del proceso de mitosis celular – Se observan que las diferentes combinaciones de las contribuciones capacitivas y resistivas pueden explicarse como la transiciones de fase de procesos, **mientras se da la transición el efecto es combinado y no se diferencian unos procesos de otros**, sólo se observa el estado inicial y el estado final de la transición.

Lo anterior significa que el efecto espectroscópico del proceso de transferencia de carga de la capa de fosfatos está combinado con el proceso de transferencia de carga de los poros del sustrato (Mg) y dichos procesos no se pueden separar.

También se puede decir que los efectos de las reactancias capacitiva y resistiva de la superficie $Mg_3(PO_4)_2(s)+Mg$ también están combinadas y no es por un alto nivel de porosidad, sino por la gran irregularidad de la modificación superficial, la densidad de cristales no es homogénea y sin embargo brinda un nivel de protección aceptable, pues sin duda el nivel de protección es mayor que el del sistema (**Mg-11**). Este no es el único fenómeno que debe explicarse; en el segundo caso [figura 4.9-pp.80] se tiene también un tercer fenómeno diferenciado de los dos primeros, correspondientes a transferencias de carga: posteriormente del loop y en sólo una prueba [figura 4.9-pp.80] se tiene una corta pendiente positiva con ángulo de 45° la cual se identifica como un fenómeno de

transferencia de masa (asociado a fenómenos de difusión) que aparentemente llega a un máximo, cae y vuelve a subir formando un pico al llegar intervalo entre (0.1, 0.01) Hz de frecuencia. Este pico no es un segundo loop, sino una falla eléctrica del equipo de medición en ese rango de frecuencias y por ello los datos posteriores a esas frecuencias no tienen base para ser analizados.

La evolución del parámetro R_{tc} fue la siguiente: a tiempos bajos se alcanzan valores de $1E+06 \Omega \text{ cm}^2$ incrementándose hasta $1E+07 \Omega \text{ cm}^2$ en el caso de [figura 4.8-pp.80] que corresponde a la primer prueba, y a tiempos bajos $1E+08 \Omega \text{ cm}^2$ en caso de [figura 4.9-pp.80] descendiendo en tiempos altos hasta $1E+07 \Omega \text{ cm}^2$ en el caso de la tercer prueba de impedancia. La R_p se puede leer en el punto al finalizar el primer loop y al comenzar la zona de difusión, se logra conocer este valor al sustraer de los valores de R_{tc} la R_s (resistencia del electrolito). Al ser los valores de resistencia mucho más grandes que en (**Mg-11**), se habla de que el material se opone mejor al paso de la corriente polarización.

La evolución del parámetro C_{dl} fue la siguiente: en el caso de [figura 4.8] que corresponde a la primer prueba a tiempos bajos se alcanzan valores de $1E-04 \text{ F/cm}^2$ descendiendo hasta $1E-05 \text{ F/cm}^2$, y en caso de [figura 4.9 pp.80] a tiempos bajos $1E-09 \text{ F/cm}^2$ descendiendo en tiempos altos hasta $1E-10 \text{ F/cm}^2$ en tiempos intermedios e incrementando a $2E-09 \text{ F/cm}^2$ que corresponde a la tercer prueba de impedancia. El efecto capacitivo en este sistema está mucho más presente que en los sistemas anteriores (**Mg-N**, **Mg-11**). Lo cual se puede traducir a que la superficie con sus efectos combinados funge más como una capa aislante entre el sustrato y el electrolito que como una capa de transferencia de carga. Este aislamiento se refleja en control ohmico, presente a lo largo de las pruebas de fosfatos y normalizado a lo largo del tiempo con transporte de masa. Al tener una mayor densidad de cristales finos, (sin considerar las irregularidades y definitivamente sin considerar porosidad) se puede pensar que dichos cristales tienden a almacenar mejor la carga y esta carga tarda en pasar hasta los poros del sustrato para generar la reacción de oxidación. Los valores de C_{dl} están en el orden de magnitud de los recubrimientos aislantes. Por ende, el mecanismo de corrosión se inhibe. Este sistema sin embargo no superó las propiedades de inhibición del sistema (**Mg-9**) porque los cristales que se tenían eran pequeños y a pesar de su densidad

superficial no estaban homogéneamente repartidos, en zonas donde no había tanta homogeneidad se presentó fenómeno de corrosión al estar el sustrato desnudo y las huellas del ataque con Kokubo mostraron una agresividad mayor y tendencias polarizadas entre zonas recubiertas (efecto de mucha protección) y zonas descubiertas (efecto sin protección alguna).

Una vez analizados los sistemas con fosfatos, se procede a analizar los sistemas con solgel. Para los sistemas de solgel sin agente dopante se buscó encontrar las mejores condiciones de parámetros de preparación de las películas, siendo objetos de ensayo probetas a diferentes tiempos de inmersión en el solgel, los resultados de impedancia se discuten a continuación:

Para **(Mg-solgel-Bt30)**, se tuvo que el comportamiento de la impedancia a tiempo cero mostró efectivamente dos loops, el primero corresponde al paso de corriente a través de la película porosa de solgel y el segundo al sustrato de Mg. A continuación el comportamiento general a lo largo del tiempo continua con dos loops, cuya suma de diámetros tienen bastante parecido a los valores de diámetro de **(Mg-N)** en cuanto a valores de contribuciones resistivas. Al poseer la película de solgel bastante homogeneidad, en este caso sí se puede hablar de poros. Se pueden hacer dos argumentos contrapuestos para explicar el fenómeno de dos loops: El primer argumento de discusión señala que los poros de la película eran bastante grandes y al contacto con el electrolito tan agresivo, se pudo atravesar fácilmente el recubrimiento a bajos tiempos (primer loop), posteriormente sólo se tuvieron que penetrar los poros del sustrato (segundo loop). El segundo argumento de discusión señala que la probeta de Mg presentó condiciones de actividad desde el momento de la formación de la película de solgel, es decir, que en lugar de tener una pureza alta de TiO_2 en la película también se tenían óxidos de Mg (MgO) debido a que desde el momento en que la probeta de Mg puro se sumergió en el solgel, al cabo de poco tiempo los iones de Mg comenzaron a reaccionar con el medio ácido del gel y hubo formación de hidróxido de Mg: $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Al momento de realizar las pruebas electroquímicas, el MgO en contacto con H_2O , se hidrata a su forma $\text{Mg}(\text{OH})_2$ la cual reacciona preferentemente con Cl^- según lo reportado en^[8] y se solubilizan esas zonas descubriendo al sustrato, ésto se debe a una adsorción momentánea del ion Cl^- en la superficie. El ion Cl^- migra del electrolito a la

zona de doble capa, mientras se da el proceso de difusión en el electrolito. Al existir una actividad alta por baja capacitancia y baja resistencia de la superficie, a este ion no se le dificulta seguir avanzando y reaccionar con los productos de Mg de la superficie. Lo comentado de la adsorción de una especie se corrobora al constatar que los loops de las curvas correspondientes a la [figura 4.10] tienen la forma de una combinación entre la figura 2.13 y la figura 2.11 correspondientes al marco teórico de este trabajo. Posteriormente, el electrolito sólo tiene que penetrar en esas regiones los poros del sustrato y presentar el fenómeno de transferencia de carga característico del Mg.

Por otra parte, la evolución del parámetro R_{tc} fue la siguiente: en el caso de [figura 4.10] que corresponde a la primer prueba a tiempos bajos se alcanzan valores de $2E+02$ incrementando hasta $5E+02$. La R_p es el efecto combinado de la película de solgel y la resistencia de poros del sustrato al ser la contribución resistiva del último punto del espectro de impedancia.

Y la evolución del parámetro C_{dl} fue la siguiente: en el caso de [figura 4.10] a tiempos bajos se alcanzan valores de $3E-04$ F/cm² incrementando hasta $1E-04$ F/cm² a tiempos intermedios y volviendo a $3E-04$ F/cm² en tiempos altos. El efecto capacitivo de la película de solgel es efímero, y por ello este efecto cae en las curvas de la mitad de la prueba y vuelve a incrementar con depositación de sales diferentes de Mg en la superficie a tiempos altos.

Debido a la revisión de la fuente ^[10] se sabe que el TiO₂ reacciona para formar formas oxidadas y reducidas, según sean las condiciones del medio en que se ensaye. Al tener condiciones oxidantes, se tiene una tendencia hacia la transferencia de carga (un loop). Mientras que al tener condiciones reductoras se tiene tendencia hacia la transferencia de carga y masa (un loop + una pendiente positiva con ángulo de 45°).

Para (**Mg-solgel-Bt60**) correspondiente a [figura 4.11], los resultados se pueden explicar con los argumentos de discusión del sistema (**Mg-solgel-Bt30**) a diferencia de que no se presentó caso de dos loops. Sólo a tiempos bajos el único loop presentaba terminación de curva de adsorción de especies. En lugar de un segundo semicírculo, el efecto combinado de curva del fenómeno de transferencia de carga (semicírculo) y masa (recta seguida del semicírculo con pendiente a 45°) se presentó con mayor

frecuencia en las curvas. La R_p disminuyó a ser menor a la R_p de **(Mg-N)**, esto se puede explicar asumiendo que no se presentó formación de productos de corrosión en poros, sino más bien que existe una obstrucción de algunos poros del sustrato por un fenómeno de depositación de sales debido al efecto de la gravedad inducido por el tipo de arreglo de celda. El mecanismo controlante es transporte de carga en los poros del sustrato.

Desde este punto y antes de continuar con sistemas dopados con Nb se puede decir a partir de los dos argumentos manejados con películas de solgel sin dopar que los sistemas con las películas de solgel no poseen las propiedades de inhibición de la corrosión deseadas debido a la porosidad, a parámetros del método de fabricación de la película en conjunción con una alta actividad del sustrato.

La evolución del parámetro R_{tc} fue del mismo orden de magnitud y tendencia que del sistema **(Mg-solgel-Bt30)** sin embargo los valores de R_{tc} fueron ligeramente más grandes para el caso de **(Mg-solgel-Bt60)**. La evolución del parámetro C_{dl} fue del mismo orden de magnitud, valores y tendencia que del sistema **(Mg-solgel-Bt30)**. Se puede decir que el factor de tiempo de inmersión no afecta a modificar la contribución capacitiva del sistema. En cambio sí afecta hacia modificar la contribución resistiva y por ende a la R_p .

Para **(Mg-solgel-25t10)** [figura 4.12], para **(Mg-solgel-25t30)** [figura 4.13], para **(Mg-solgel-50t10)** [figura 4.14] y para **(Mg-solgel-50t30)** [figura 4.15] el comportamiento fue sorprendente en cuanto a que la combinación de variables (concentración de Nb + tiempo de inmersión) arrojando relaciones interesantes. Aparentemente los espectros de impedancia de las pruebas de solgel dopado son demasiado semejantes entre sí, sin embargo existen diferencias:

Para **(Mg-solgel-25t10)** [figura 4.12], se obtuvieron en los casos de tiempos bajos dos loops siendo el primero un caso de transferencia de carga y el segundo un caso de adsorción de especies; en tiempos intermedios bajos de prueba se obtuvieron dos loops, ambos de transferencia de carga, pero en tiempos intermedios altos de prueba se comenzaron a obtener 1 loop + una recta con ángulo de 45° ; finalmente a tiempos

altos de prueba se volvieron a obtener dos loops, en esta ocasión ambos resultaron de transferencia de carga.

Las contribuciones capacitivas y resistivas para este sistema son las más bajas de todos los sistemas, llegando a lo mucho a $70\text{F}/\text{cm}^2$ en capacitancia y $350\Omega\cdot\text{cm}^2$ en resistencia. La especie adsorbida en la superficie es el ion Cl^- que reacciona con los hidróxidos para formar cloruros solubles, con ello deja huecos sin protección en la película. Es por ello que la transferencia de carga se procura sin problemas, entre los poros de la película, los poros del sustrato y el medio. Posteriormente la transferencia de masa se explica como la migración de iones, todo lo anterior como se explicó en los sistemas de solgel sin agente dopante.

Hasta este punto nada o poco se ha dicho del efecto dopante del Nb. Gracias a la revisión de la fuente ^[10] se puede saber que a concentraciones mayores de 15%at. Nb , 85% at.Ti (lo que es igual a 25.5%w Nb, 74.49%w Ti en la película), se presenta la formación de formas oxidadas y reducidas del Nb tales como TiNb_2O_7 , sin embargo en las pruebas a duras penas se alcanzan 50ppm que equivalen a 0.005%w en la película (teniendo 99.995%w Ti), por lo que estos compuestos no pueden presentarse en la estructura de la capa de solgel dopada. También debido a la revisión de la fuente ^[10] se sabe que el Nb deforma la red cristalina del Ti expandiéndola, y que las formas oxidadas y reducidas del Ti con Nb derivan: al tener condiciones oxidantes del medio se tiene una tendencia hacia la transferencia de carga y masa (un loop + una pendiente positiva con ángulo de 45°). Mientras que al tener condiciones reductoras del medio se tiene tendencia hacia la adsorción de especies (una cola de ballena al finalizar el loop). Sólo se puede hablar de que dadas las formas oxidadas del TiO_2 , se tuvieron presentes ambos fenómenos en distintas etapas de tiempo de pruebas.

A pesar de que se tiene un diferente efecto de barrera que el obtenido en las películas de solgel sin dopar, una contribución específica del Nb no se puede explicar a través de los resultados obtenidos y la información consultada.

Para **(Mg-solgel-25t30)** [figura 4.13], se obtuvieron en los casos de tiempos bajos dos loops siendo el primero un caso de transferencia de carga y el segundo un caso de adsorción de especies; en tiempos intermedios de prueba se obtuvieron primero dos

loops ambos correspondientes a transferencias de carga y segundo, 1 loop + una recta con ángulo de 45° , completándose el segundo comportamiento a tiempos altos.

Las contribuciones capacitivas y resistivas para este sistema aun sin ser las más bajas no superan a las del sistema **(Mg-N)**, llegando a lo mucho a 130 F/cm^2 en capacitancia y $450\Omega\cdot\text{cm}^2$ en resistencia. La especie adsorbida en la superficie vuelve a ser el ion Cl^- , siendo los mecanismos de transferencia de masa y carga explicados de la misma manera que en los sistemas de solgel sin agente dopante.

Para **(Mg-solgel-50t10)** [figura 4.14], se obtuvieron en los casos de tiempos bajos dos loops siendo el primero un caso de transferencia de carga y el segundo un caso de adsorción de especies; en los primeros tiempos intermedios se obtuvieron dos loops ambos correspondientes a fenómenos de transferencia de carga, en los tiempos intermedios altos la resistencia del electrolito ($R_s \rightarrow R_s'$) se modificó aproximándose a valores superiores hasta por 30 unidades de densidad óhmica resistiva, el espectro más grande se tuvo justo al tiempo de mitad de pruebas que corresponde a 8h, además este espectro como los posteriores presentaron 1 loop + una recta con ángulo de 45° ; finalmente conforme se incrementó el tiempo de pruebas (tiempos altos) las curvas comenzaron a retraerse obteniéndose las huellas de espectro cada vez menores con la modificación de su punto inicial en R_s' .

Las contribuciones capacitivas y resistivas para este sistema aun sin ser las más bajas no superan a las del sistema **(Mg-N)**, llegando a lo mucho a 150 F/cm^2 en capacitancia y $450\Omega\cdot\text{cm}^2$ en resistencia. La especie adsorbida en la superficie vuelve a ser el ion Cl^- , siendo los mecanismos de transferencia de masa y carga explicados de la misma manera que en los sistemas de solgel sin agente dopante.

Para **(Mg-solgel-50t30)** [figura 4.15], se obtuvieron en los casos de tiempos bajos dos loops siendo el primero un caso de transferencia de carga y el segundo un caso de adsorción de especies; en los primeros tiempos intermedios la resistencia del electrolito ($R_s \rightarrow R_s'$) también se modificó, aproximándose a valores superiores hasta por 20 unidades de densidad óhmica resistiva y se obtuvieron dos loops ambos correspondientes a fenómenos de transferencia de carga; en los tiempos intermedios altos se presentaron 1 loop + una recta con ángulo de 45° mismo que a tiempos altos.

Las contribuciones capacitivas y resistivas para este sistema aun sin ser las más bajas no superan a las del sistema **(Mg-N)**, llegando también como en **(Mg-solgel-50t10)** a lo mucho a 150 F/cm^2 en capacitancia y $450\Omega\cdot\text{cm}^2$ en resistencia. La especie adsorbida en la superficie vuelve a ser el ion Cl^- , siendo los mecanismos de transferencia de masa y carga explicados de la misma manera que en los sistemas de solgel sin agente dopante.

5.1.2 Mecanismos de Transporte de Carga o Masa controlantes en cada sistema.

Para **(Mg-N)**, de acuerdo con las formas de los diagramas y en base a lo consultado para el marco teórico, se puede mencionar que el mecanismo controlante para **(Mg-N)** es la transferencia de carga, observándose sólo un loop cuyo diámetro va incrementando se incrementa el tiempo.

Para **(Mg-11)** se puede decir que el mecanismo controlante del sistema es el transporte difusivo debido a que después de los loops de transferencia de carga se observa la presencia de las rectas a 45° que continúan creciendo y que corresponden a elementos de impedancia de Warburg en circuitos eléctricos, característicos del transporte de masa. Dicho en otras palabras, el loop es más chico en diámetro y altura que la sección de pendiente positiva.

Para **(Mg-9)** el mecanismo controlante vuelve a ser el transporte de carga en los poros de la superficie de fosfatos+Mg. A pesar de que prácticamente se presenta la combinación de dos de los transportes se considera menos representativo que frecuencias bajas se produce el transporte de masa, así que se considera que el efecto de la transferencia en los poros del sustrato sigue afectando.

Para **(Mg-8)** el mecanismo controlante vuelve a ser el transporte de carga en los poros de la superficie de fosfatos+Mg. Ya que el loop es más grande en diámetro que la sección de pendiente positiva.

Para **(Mg-solgel-Bt30)** el mecanismo controlante es transporte de carga en los poros del sustrato. Debido a que los loops son más grandes en diámetro que la sección de pendiente positiva.

Para **(Mg-solgel-Bt60)** el mecanismo controlante es transporte de carga en los poros del sustrato. Debido a que los loops son más grandes en diámetro que la sección de pendiente positiva.

Para **(Mg-solgel-50t30)** y todos los anteriores de solgel dopado con Nb el mecanismo controlante es el transporte de carga en el sustrato. Debido a que los loops son más grandes en diámetro que la sección de pendiente positiva.

Parte II.

5.2 Resistencia a la Polarización (R_p)

5.2.1 Análisis y comparación de la evolución de los valores V_{corr} obtenidos de R_p entre los sistemas y respecto al tiempo.

PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

En esta sección también sólo se muestra 1 de las tres pruebas realizadas para cada sistema. En el caso de **(Mg-N)** se observa una R_p creciente con el tiempo con buen coeficiente de correlación lo cual se puede interpretar en la activación de Mg y formación de hidróxido de Mg en la superficie.

En el caso de superficies modificadas químicamente por fosfatos para **(Mg-11)** el sistema presenta algunas irregularidades en la medición de R_p conforme el tiempo incrementa en donde parece que la acumulación de especies en la superficie se lleva a cabo con éxito en todos los casos. Esto se puede atribuir a las irregularidades de la película discutidas en la sección de impedancia; a diferencia de **(Mg-N)**, la R_p empieza en su punto máximo y va decreciendo, hasta volver a incrementar pero poco en comparación con las primeras R_p . Por ende la velocidad de corrosión comienza siendo baja y se incrementa a lo largo del tiempo. Este comportamiento concuerda con lo encontrado por impedancia por lo que el mismo mecanismo de transferencia se puede atribuir en este caso.

Para **(Mg-8)** el sistema presenta el mismo comportamiento que **(Mg-11)** pero en este caso con menor homogeneidad hacia puntos de resistencia altos que se mantienen con el tiempo, y los puntos de resistencia incrementan en órdenes de magnitud. Al ser los fosfatos bastante insolubles, es posible que la película haya sido mucho más homogénea y la densidad superficial de cristales haya sido mayor, por esa razón la R_p se mantuvo a pesar de las reacciones de evolución de H_2 . La correlación de las R_p no es tan alta y se ve que se formaliza un fenómeno estadístico de apertura de poros y cerrado por productos de corrosión diferentes a los formados por el sustrato, estos productos pueden ser cloruros no solubilizados de la solución que por efecto de gravedad se sedimentan en la superficie.

Para **(Mg-9)** se tiene evolución de H_2 en la zona catódica de modo que la curva se ladea. El comportamiento es similar a lo presentado en **(Mg-8)** con valores menos altos de resistencias en algunos casos, pero por prueba entera, las variaciones sólo se presentan entre las diferentes pruebas, no entre las curvas de una misma prueba.

Para **(Mg-solgel-Bt30)**, las pruebas reflejan una realidad que no es tan similar a la del **(Mg-N)**, como mostraba la impedancia. El valor de las primeras R_p es mucho mayor a las primeras R_p de Mg. Esto significa que la película presente no dejó de súbito el paso de electrolito para activar al Mg, sino que resistió por un rato la agresividad del medio. Sin embargo los valores de R_p posteriores son menos a los encontrados para **(Mg-N)** lo que significa que hubo menos oportunidad de tapar poros tanto en la película como en el sustrato. Al tener una distribución homogénea pero no continua de TiO_2 en la película es explicable que los poros de la película contribuyeran al fenómeno de activación del sustrato así como las zonas en donde no había partículas de TiO_2 .

Para **(Mg-solgel-Bt60)**, los resultados difirieron muy poco de **(Mg-solgel-Bt30)**, al igual que para **(Mg-solgel-25t10)**, para **(Mg-solgel-25t30)**, para **(Mg-solgel-50t10)** y para **(Mg-solgel-50t30)**.

GRÁFICOS DE Rp vs. Tiempo

Dado que las Rp son proporcionales a las velocidades de corrosión, en las tablas de icorr y Vcorr se puede observar el mismo comportamiento de los gráficos. Las Rp tienden a estabilizarse a largos tiempos, ya sea porque los poros se volvieron huecos y nunca se pudieron sellar con productos de corrosión, o bien porque se continuó con un transporte de transferencia de carga totalmente desprotegido por la modificación superficial.

En los casos de las modificaciones se empleó el logaritmo de Rp dado que los valores interpruebas (de un batch de curvas a diferentes tiempos) e intrapruebas (de curvas de ese batch) diferían hasta por órdenes de magnitud entre sí. Estas unidades permitieron observar que una variable a considerar para corregir esta anomalía puede ser el trabajar en homogenizar los procesos de realización de los recubrimientos y modificaciones químicas.

5.2.2 Interpretación del comportamiento electroquímico como parte de fenómenos físicos.

Básicamente y a menor detalle, los fenómenos físicos que ocurren en los sistemas estudiados a partir de Rp son los mismos que los estudiados por Impedancia electroquímica.

Parte III.

5.3 Curvas de Polarización (CP)

CURVAS DE POLARIZACIÓN PARA EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Las **(CP)** al igual que los diagramas de Nyquist de **(IE)** muestran una concordancia con los resultados de **(Rp)** en cuanto a información mecanística.

5.3.1 Comparación de valores de Vcorr obtenidos de CP respecto a los obtenidos de Rp.

De primera instancia se observan dos grupos de curvas, las que presentan densidades de corrosión del orden de $1\text{E-}09 \text{ A/cm}^2$ y las que presentan icorr en $1\text{E-}03$

A/cm². Los grupos son claros: fosfatos en la sección de menores densidades de corriente y el resto de los sistemas en altas densidades de corriente.

Los resultados de velocidad de corrosión por vía Rp a diferencia de los obtenidos por **(CP)** evidenciaron más detalles de los fenómenos que ocurren en los sistemas, ya que además de contener el efecto del tiempo, mostraban anomalías de mediciones según la técnica. Por ejemplo, mostrar en los casos de fosfatos 'picos de resistencia', donde las polarizaciones hacia el material emitían una señal muy distorsionada de corriente, poco legible y poco aceptable para tomar datos.

5.3.2 Interpretación del comportamiento electroquímico como parte de fenómenos físicos.

Para **(Mg-N)** se tienen curvas gobernadas por la transferencia de carga en donde es muy sencillo realizar las extrapolaciones de Tafel. Para fosfatos en general, se presentaron curvas que mostraban una anodización del Ecorr y otras que se mantenían en el rango de Ecorr del Mg, lo mencionado apela a la poca reproducibilidad de resultados debido al control que se tiene para realizar las modificaciones químicas, sin embargo para **(Mg-11)** la zona tafeliana fue más evidente que las zonas tafelianas de **(Mg-8)** y de **(Mg-9)**. Se menciona lo de las zonas tafelianas ya que los ramales anódicos de las curvas de fosfatos crecen con una pendiente muy pronunciada a diferencia de las pendientes de los sistemas afectados totalmente por la transferencia de carga del sustrato.

Para la determinación de velocidades de corrosión siempre se considera la Vcorr mayor, pues es la que da mayor rango de protección ante la verdadera situación de inmersión del sistema. Aun así, las velocidades de corrosión del sistema disminuyeron por órdenes de magnitud respecto a las de **(Mg-N)**.

Para las curvas con solgel, en general la zona tafeliana fue bastante evidente, al igual que la reproducibilidad del Ecorr, esto sólo puede significar que la película protegió muy poco. Y las velocidades de corrosión fueron por mucho muy similares a las de **(Mg-N)** sin importar los parámetros variados.

Parte IV

5.4 Anomalías e inconvenientes con la aplicación deseada (biomaterial)

El objetivo de realizar los ensayos respecto al tiempo fue proponer una vía de simulación experimental del proceso de degradación in vivo de una pieza de Mg, siendo posible en un futuro plantear un estudio de comparación entre los resultados de velocidades de corrosión esta etapa y los resultados de degradación de los sistemas en la siguiente fase de estudios de biocompatibilidad (in vivo).

El inconveniente claro de cualquier sistema con Mg es la reacción catódica que se presenta: la formación de Hidrógeno gaseoso. Este gas se difunde en los materiales siendo causa de fragilización de metales y fracturas en cerámicos. De ser posible atrapar dicho producto, o tal vez hacerlo reaccionar para formar agua, podría ser también un planteamiento a resolver para continuar por la senda de considerar al Mg como un material de aplicación biológica.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

Parte I.

6.1 Conclusiones

- Los sistemas estudiados que cumplen con una velocidad de corrosión aceptable para ser empleados como biomateriales degradables en prótesis reabsorbibles para soporte y sujeción ósea son: Mg fosfatizado a pH 11, Mg fosfatizado a pH 9, Mg fosfatizado a pH 8 y solgel de TiO_2 dopado con 50ppm de NbCl_5 de 30 min de inmersión. La conclusión engloba el comparativo con la vel. regeneración ósea realizado con los resultados de ambas técnicas electroquímicas (Resistencia a la Polarización y Curvas de Polarización por aproximación de Tafel).
- Los mecanismos gobernantes de transporte de especies para cada modificación superficial indican que la protección brindada al sustrato por cada sistema es muy diferente, siendo para los sistemas de fosfatos pH 11 un mecanismo de difusión de especies ajenas al sustrato en los poros de la película, para pH 8 y 9 la presencia de un control óhmico que se torna en difusión cuando los poros de la película han sido atravesados y siendo finalmente para el resto de los sistemas un mecanismo de activación del sustrato debido al gran tamaño de poros de las películas. Estos mecanismos se refieren al comportamiento del sistema frente al tiempo.
- El mecanismo de corrosión en todos casos fue de tipo localizado, específicamente corrosión por picaduras, identificada en las tomas estereoscópicas de zonas ensayadas. Lo que permite anticipar que los sistemas con vel.corr. más bajos (con eficiencias relativas arriba del 1000% frente a la Vel.prom. de regeneración ósea) serán los más efectivos, eligiendo específicamente a los sistemas de pH 8 y pH 9, porque la tasa de corrosión inicialmente tan baja se verá modificada cuando más área del sustrato quede expuesta debido al fenómeno de picaduras y su eficiencia decrementará.

- Sólo hubo un resultado aceptable para la propuesta de aplicación en sets de solgel a partir de la técnica de Rp: película de TiO_2 generada después de 30min inmersión en el solgel con 50ppm de NbCl_5 .
- No se pudo determinar el porcentaje de fase anatasa vs rutilo por falta de análisis de Rayos X, sin embargo, se debe proponer otro tratamiento térmico para convertir el TiO_2 a la fase más biocompatible, porque el sustrato consistente en Mg puro no puede llevarse a Temperaturas $> 500^\circ\text{C}$ sin perder propiedades estructurales o incluso superar la línea de liquidus (650°C).
- Se deben proponer una mejor metodología de fabricación de películas de solgel considerando sustancias orgánicas que reduzcan el tamaño de poro de la película y refinen la estructura del recubrimiento y analizar mejores posibilidades para conversión de la fase anatasa. Otra propuesta sería dar paso a ocupar una aleación en donde el elemento aleante sea biocompatible y exista una formación de película pasiva en su superficie. Dicha propuesta excluye al Aluminio.
- Las mayores eficiencias relativas se obtuvieron con las modificaciones de fosfatos, siendo esta vía de modificación química una posibilidad más factible para seguir investigando la aplicación de biomateriales reabsorbibles como piezas de sujeción y soporte óseo frente a fracturas.
- En caso de fosfatos, el parámetro que condujo a mejores resultados fue el pH y en el caso de sistemas de solgel, el parámetro de éxito fueron la cantidad de elemento dopante añadido para la formación de la película solgel y el tiempo de inmersión en el solgel de la probeta para la formación de la película: La elección de los valores de pH (8, 9 y 11) valida la hipótesis planteada al principio del trabajo para fosfatos. Y la elección de emplear hasta 50ppm de NbCl_5 valida la hipótesis planteada para solgel, sin embargo se requiere la exploración de otros parámetros de fabricación de película como son el tamaño de poro generado debido a la utilización de ciertos solventes orgánicos en lugar de otros.

Parte II.

6.2 Recomendaciones

El inconveniente claro de los sistemas con Mg es la producción de $H_{2(g)}$ y el contacto de $H_{2(g)}$ con el resto de los biomateriales, ya que la difusión de éste a través de las estructuras de Fe, Ti y otros metales sigue siendo causa de fragilización y fracturas, no sólo en las secciones metálicas de piezas insertadas sino también en las partes cerámicas. Se tendría una solución parcial ante el inconveniente para continuar por la senda de considerar al Mg como un material de aplicación biológica de ser posible atrapar dicho producto, o encontrar la manera de conducirlo preferencialmente hacia las zonas biológicas para ser expulsado intersticialmente del cuerpo.

Si se considera que la producción de gas Hidrógeno (como reacción de reducción complementaria a la reacción de oxidación de Mg) se ve contrarrestada por el hecho de que el Hidrógeno es un elemento intersticial que puede atravesar todos los tejidos y salir del cuerpo, se pueden descartar una lista de efectos secundarios en el cuerpo. Si esta consideración se toma en cuenta, se refuerza su viabilidad de esta propuesta de biomateriales.

BIBLIOGRAFÍA

1. The American Heritage® Medical Dictionary Copyright; Houghton Mifflin Company; © 2007, 2004.
2. Daniels A. U., Chang M. K., et al.; “Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone”; J. Appl. Biomater (1990) 1:57-78.
3. Kraus Tanja, Fischerauerb Stefan F., Hänzic Anja C., Uggowitzerc Peter J., Löfflerc Jörg F., Weinbergb Annelie M.; “Magnesium alloys for temporary implants in osteosynthesis: In vivo studies of their degradation and interaction with bone”; Acta Biomaterialia (2012)8:1230–1238.
4. Denkena Berend, Lucas Arne, Thorey Fritz, Waizy Hazibullah, Angrisani Nina, Meyer-Lindenberg Andrea; “Biocompatible Magnesium Alloys as Degradable Implant Materials - Machining Induced Surface and Subsurface Properties and Implant Performance”; InTech; (2011):109-128. ISBN: 978-953-307-391-0. Obtenido del sitio: http://cdn.intechopen.com/pdfs/18851/InTech-Biocompatible_magnesium_alloys_as_degradable_implant_materials_machining_induced_surface_and_subsurface_properties_and_implant_performance.pdf
5. Magaña Zavala Carlos Raúl; “Comportamiento de Películas Delgadas de Níquel Obtenidas por Diferentes Técnicas para la Prevención de Corrosión en Medio Amargo”; UNAM; (2006) p.41, 46.
6. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mgd/hernandez_m_js/capitulo1.pdf
7. http://web.usal.es/~tonidm/DEI_03_teoría.pdf
8. R. Ambat, N.N. Aung, W. Zhou;” Studies on the Influence of Chloride ion and pH on the corrosion and electrochemical behaviour of AZ91D magnesium alloy”; J. Appl. Electro. (2000) 30:865-874.
9. Chatelon J.P., Terrier C., Roger J.A.;” Influence of Elaboration Parameters on the Properties of Tin Oxide Films Obtained by the Sol-Gel Process”; Journal of Sol-Gel Science and Tech. (1997) 10: 55–66.

Obtenido del sitio:

<http://link.springer.com/content/pdf/10.1023/A:1018384205766.pdf>

10. Trenczek-Zajac A., Rekas M.; "Electrical properties of Nb-doped titanium dioxide TiO₂ at room temperature"; Materials Science-Poland, Vol. 24, No. 1, (2006) p.53-60. Obtenido del sitio:
http://www.materialsscience.pwr.wroc.pl/bi/vol24no1/articles/ms_2006_007.pdf
11. Lasia A.; "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications"; Modern Aspects of Electrochemistry, B. E. Conway, J. Bockris, Vol. 32, p. 143-248. Obtenido del sitio:
http://pirg.ch.pw.edu.pl/instrukcje/eis_extensive_introduction.pdf
12. Hladky K., Callow L. M., Dawson J. L.; "Corrosion Rates from Impedance Measurements: An Introduction"; Br. Corros. J., (1980) Vol.15, No.1 pp.21-25.
13. Gan J., Tan L., Yang K., Hu Z., Zhang Q., Fan X., Li Y., Li W.; "Bioactive Ca-P coating with self-sealing structure on pure Magnesium"; J Mater Sci: Mater Med (2013) 24:889–901.
14. Gao J. H., Shi X.Y., Yang B., Hou S.S., Meng E. C., Guan F. X., Guan S. K.; "Fabrication and characterization of bioactive composite coatings on Mg–Zn–Ca alloy by MAO/solgel"; J Mater Sci: Mater Med(2011)22:1681–1687.
15. Macwan D. P., N. D. Pragnesh, Chaturvedi S.; "A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications"; J Mater Sci (2011) 46:3669–3686.
16. Wittmar A., Wittmar M., Ulrich A., Caparrotti H., Veith M.; "Hybrid sol–gel coatings doped with transition metal ions for the protection of AA 2024-T3"; J Sol-Gel Sci Technol (2012) 61:600–612.
17. Piveteau L. -D., Girona M. I., Schlapbach L., Barboux P., Boilot J. -P., Gasser B.; "Thin films of calcium phosphate and titanium dioxide by a sol-gel route: a new method for coating medical implants"; Journal of Materials Science: Materials In Medicine, Vol.10 (1999) 161-167.
18. Facchin G., Carturan G., Campostrini R., Gialanella S., Lutterotti L., Armelao L., Marci G., Palmisano L., Sclafani A.; "Sol-Gel Synthesis and Characterisation of TiO₂-Anatase Powders Containing Nanometric Platinum Particles Employed as Catalysts for 4-Nitrophenol Photodegradation"; Journal of Sol-Gel Science and Technology (2000) 18, 29–59.
19. Li M., Chen Q., Zhang W., Hu W., Su Y.; "Corrosion behavior in SBF for titania coatings on Mg–Ca alloy"; J Mater Sci (2011) 46:2365–2369.

20. Li P., De Groot K., Kokubo T.; "Bioactive CaO(Po&(OH)₂-TiO₂ Composite Coating Prepared by Sol-Gel Process"; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 7.27-34 (1996).
21. Tena M.A., Monros G., Carda J., Cantavella V., Escribano P.; "Fe_xTi_{1-2x}M_xO₂ (M = Nb, Ta) Rutile Solid Solutions from Gels"; *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, 381-385 (1994).
22. Vander Voort George; "*Metallography of Magnesium and its Alloys*"; *Buehler; Volume 4, Issue 2*.
23. Yu J., Zhao X., Du J., Chen W.; "Preparation, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Porous TiO₂ Anatase Coating by Sol-Gel Processing"; *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 17, 163–171 (2000).
24. Czerwinski F.; "Magnesium Alloys – Corrosion and surface Treatments"; Abela S., *Chapter 10, "Protective Coatings for Magnesium Alloys", University of Malta, Department of Metallurgy and Materials Engineering; Intech; 2011; pp 195-220*.
25. http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/09/htm/sec_10.html
26. <http://www.izt.uam.mx/cime21/extensos/Extenso%20E-4.pdf>
27. <http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/ketsu5/SBF/index.html>
28. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Tafel2.pdf>
29. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/LPR.PDF>
30. <http://depa.fquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>
31. <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/1221/1.INTRODUCCION.pdf;jsessionid=7A7F2B295AC844B2913998FDF21B58FD.tdx2?sequence=2>
32. Stroncek John D., Reichert W. Monty; "Indwelling Neural Implants: Strategies for Contending with the *In Vivo* Environment, Chapter 1- Overview of Wound Healing in Different Tissue Types"; Obtenido del sitio:
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK3938/>
33. Hufnagl, K.; "An Investigation of Time Since Injury: A Radiographic Study of Fracture Healing" 2002, pág.30; Obtenido del sitio:
http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-07082005-102907/unrestricted/Hufnagl_thesis.pdf

Anexos

A1. Gráficas de Resultados de Impedancia a través del tiempo: Diagramas de Nyquist, Bode y Theta para cada sistema y prueba

A2. Resultados de Gráficas y tablas de datos obtenidos por: Aproximaciones de semicírculo en Diagrama de Nyquist para las curvas de cada sistema

A3. Gráficas de R_p para cada sistema: $E(V)$ vs $i (A/cm^2)$

A4. Tablas de resultados de R_p , i_{corr} y V_{corr} para bajo campo en cada sistema

A3. Ampliación de Gráficas de Curvas de Polarización $E(V)$ vs $\log i (A/cm^2)$

A5. Resultados completos de análisis químico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

A1. Gráficas de Resultados de Impedancia a través del tiempo:
Diagramas de Nyquist, Bode y Bode-Theta para cada sistema y prueba

PRUEBAS DE IMPEDANCIA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

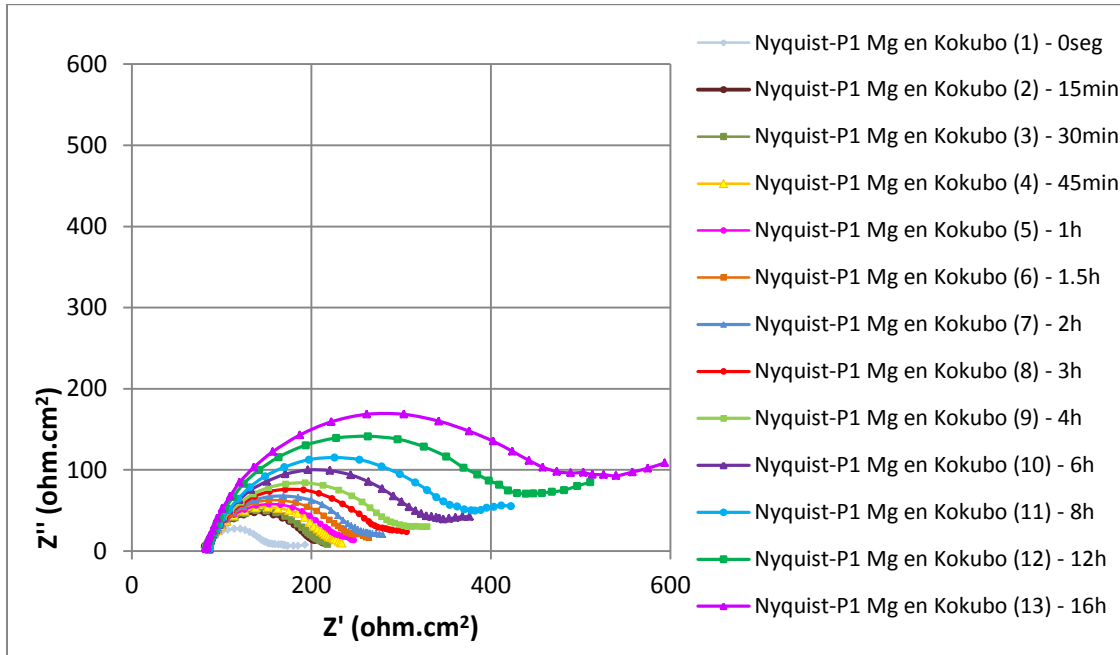


Figura A1.1- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg puro en solución Kokubo. Las 13 pruebas se realizaron consecutivamente a los tiempos marcados hasta cubrir 16 h de potencial de reposo.

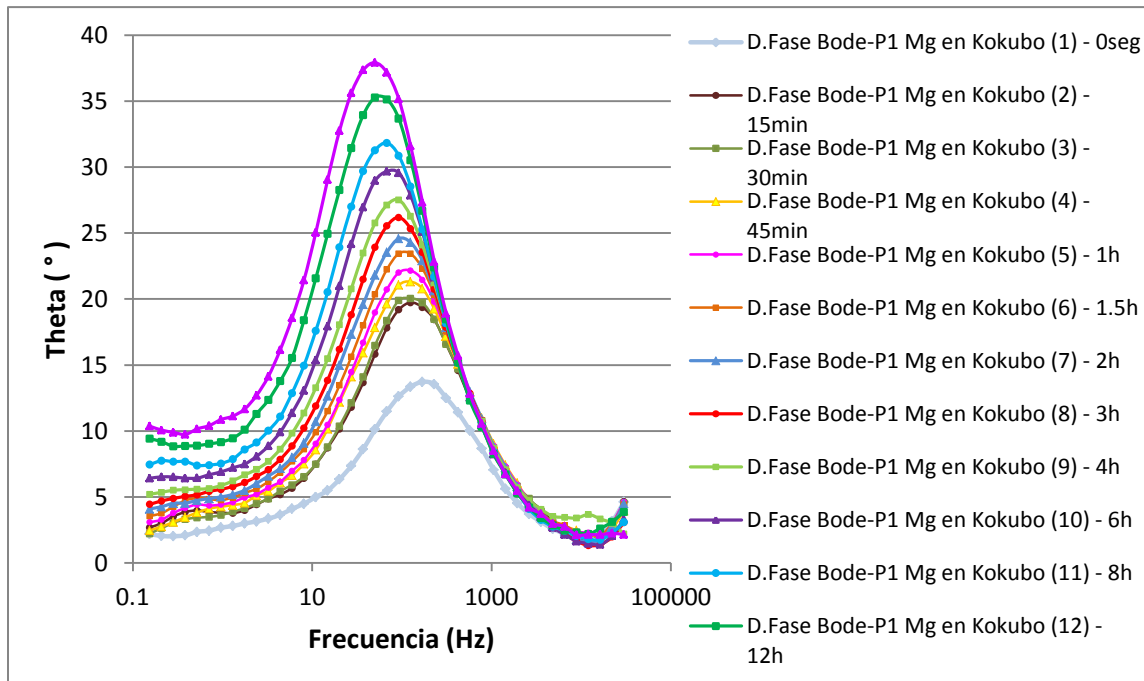


Figura A1.2 - Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg puro en solución Kokubo. Diferente representación de los datos del diagrama de Nyquist.

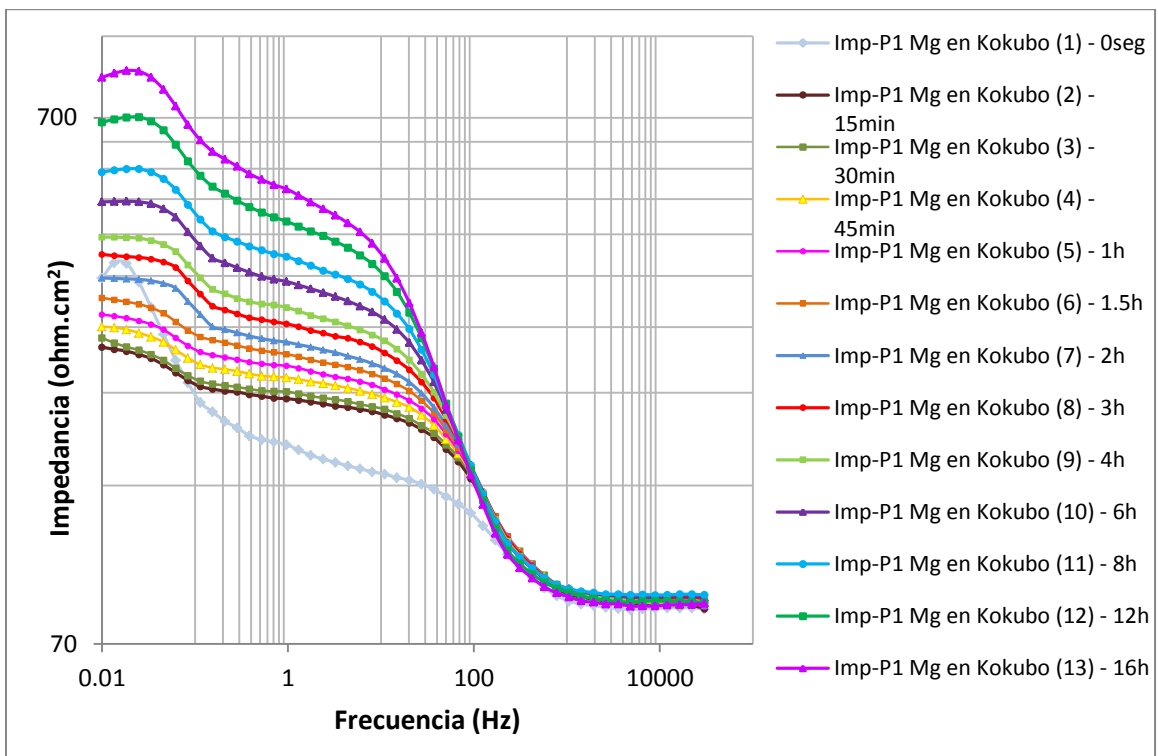


Figura A1.3 - Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg puro en solución Kokubo. Diferente representación de los datos del diagrama de Nyquist.

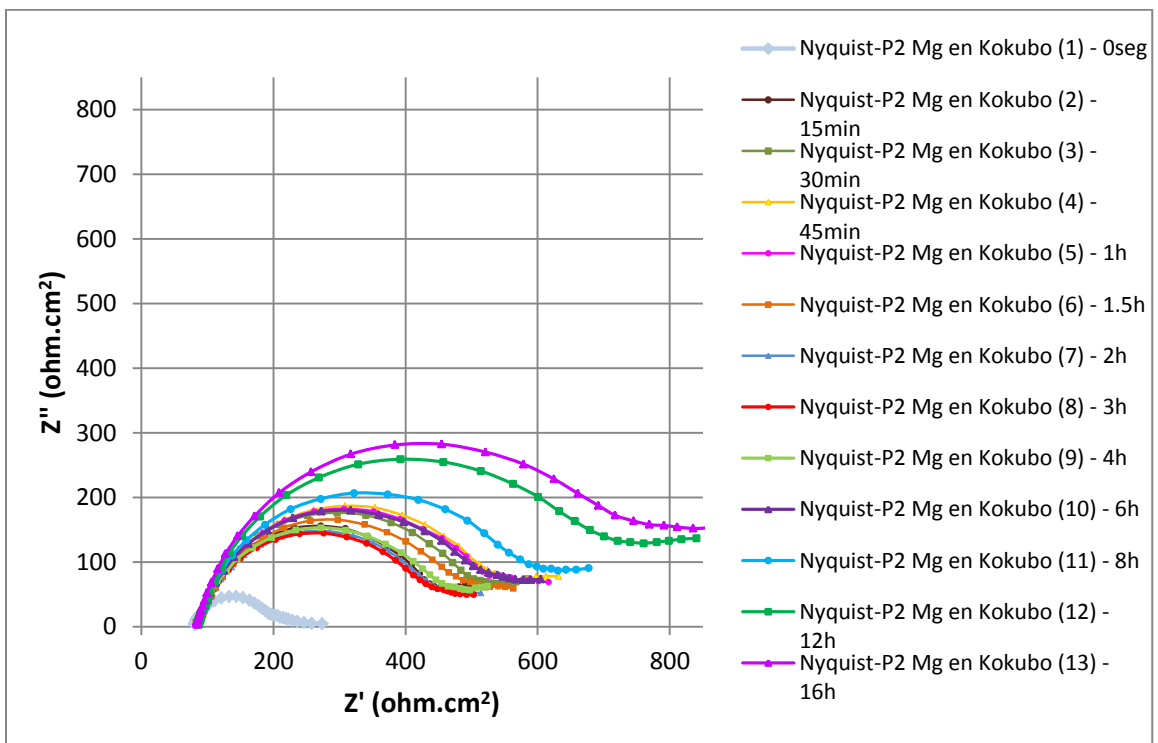


Figura A1.4- Diagramas de Nyquist para Probeta 2 – Mg puro en solución Kokubo. Las 13 pruebas se realizaron consecutivamente a los tiempos marcados hasta cubrir 16 h de potencial de reposo.

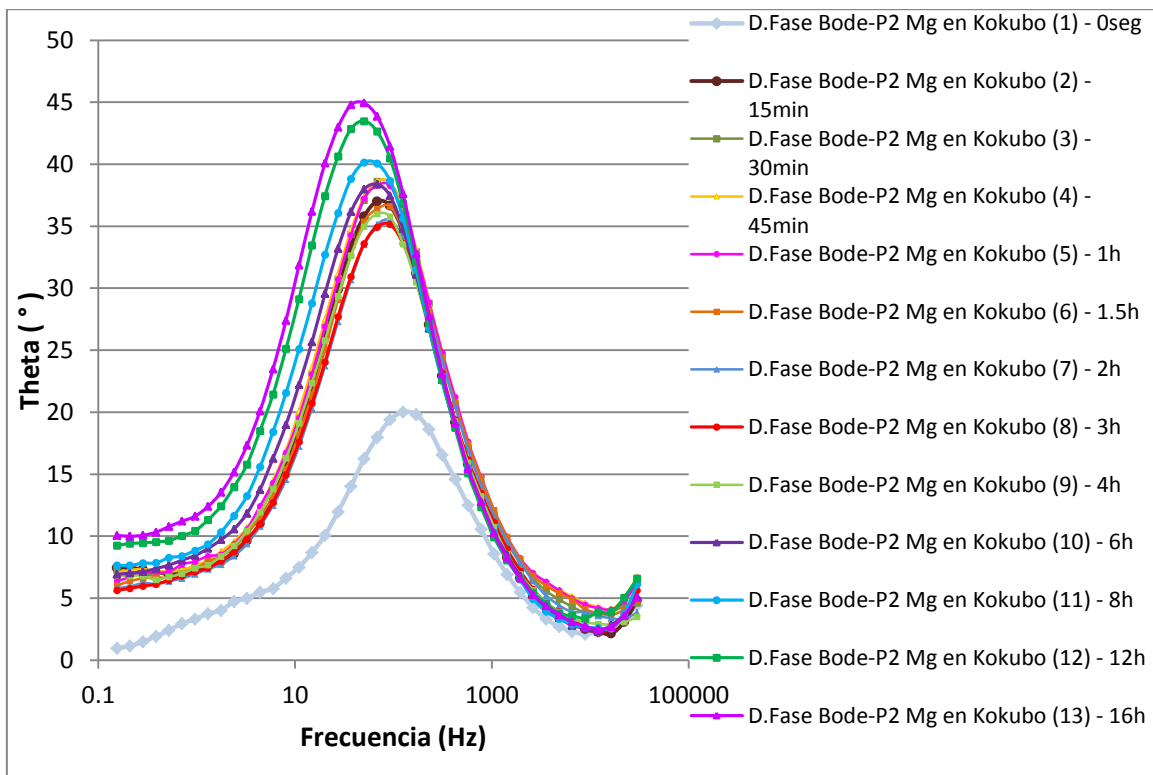


Figura A1.5 - Diagramas de Bode-Theta para Probeta 2 – Mg puro en solución Kokubo. Diferente representación de los datos del diagrama de Nyquist.

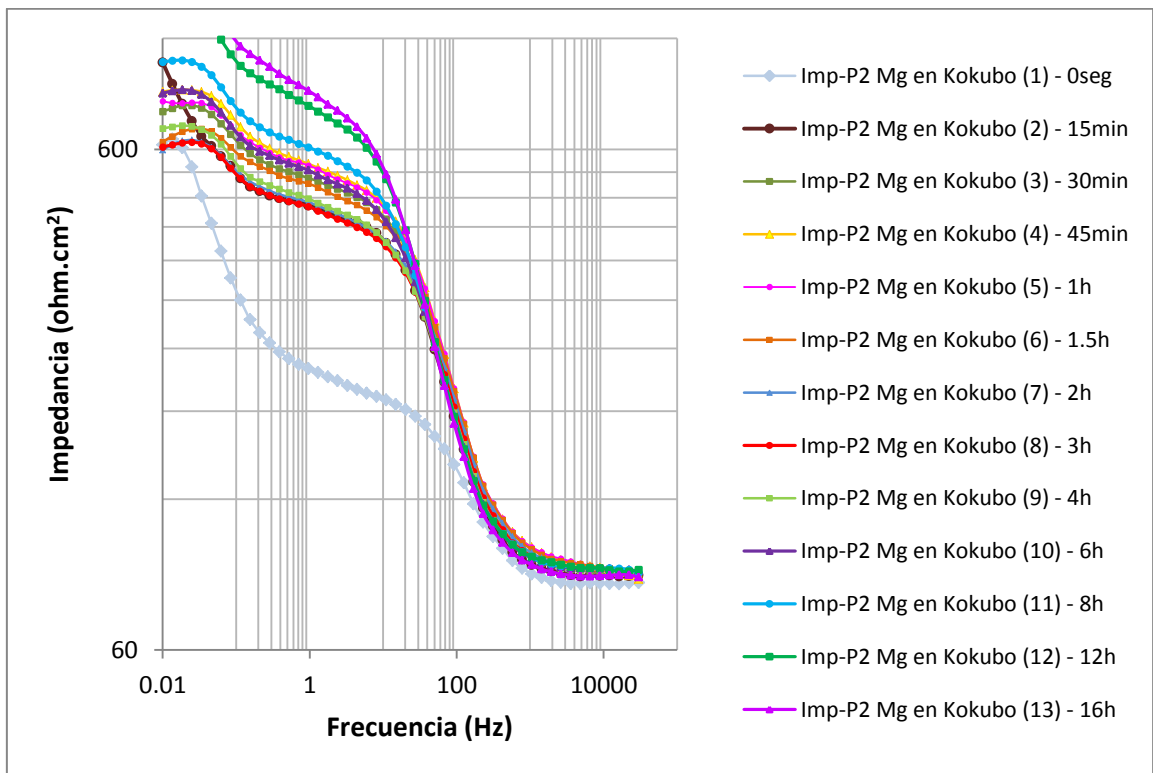


Figura A1.6- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 2 – Mg puro en solución Kokubo. Diferente representación de los datos del diagrama de Nyquist.

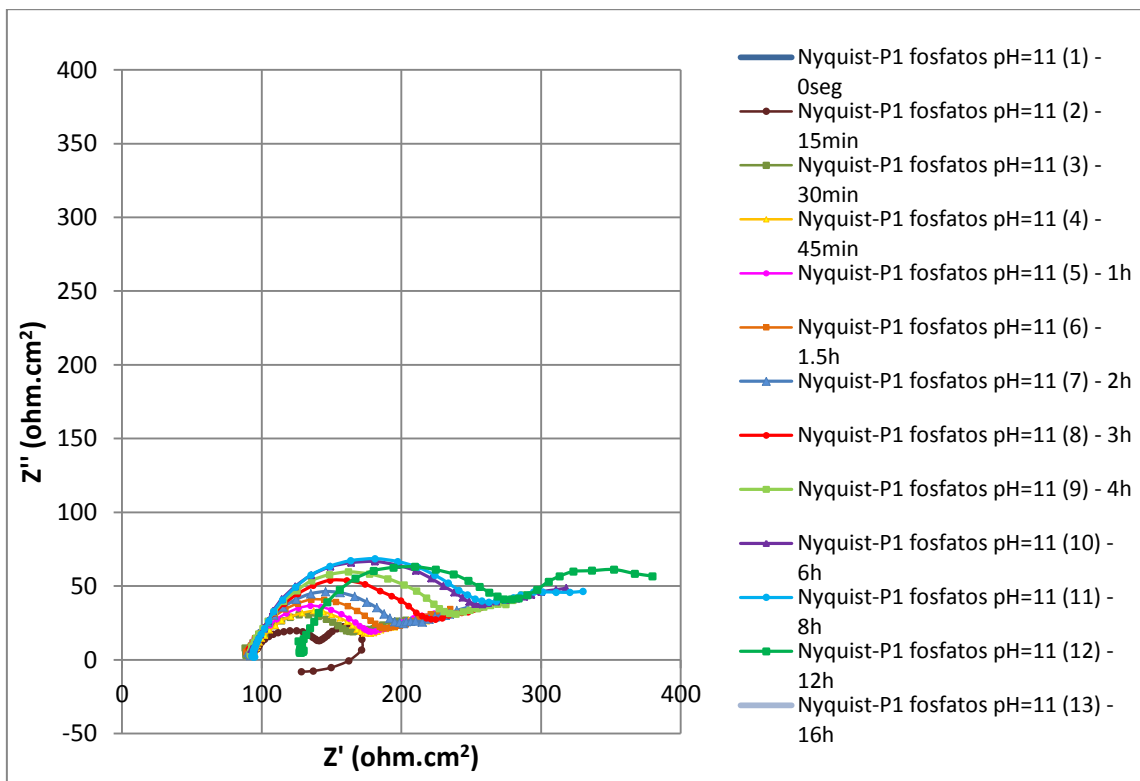


Figura A1.7- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

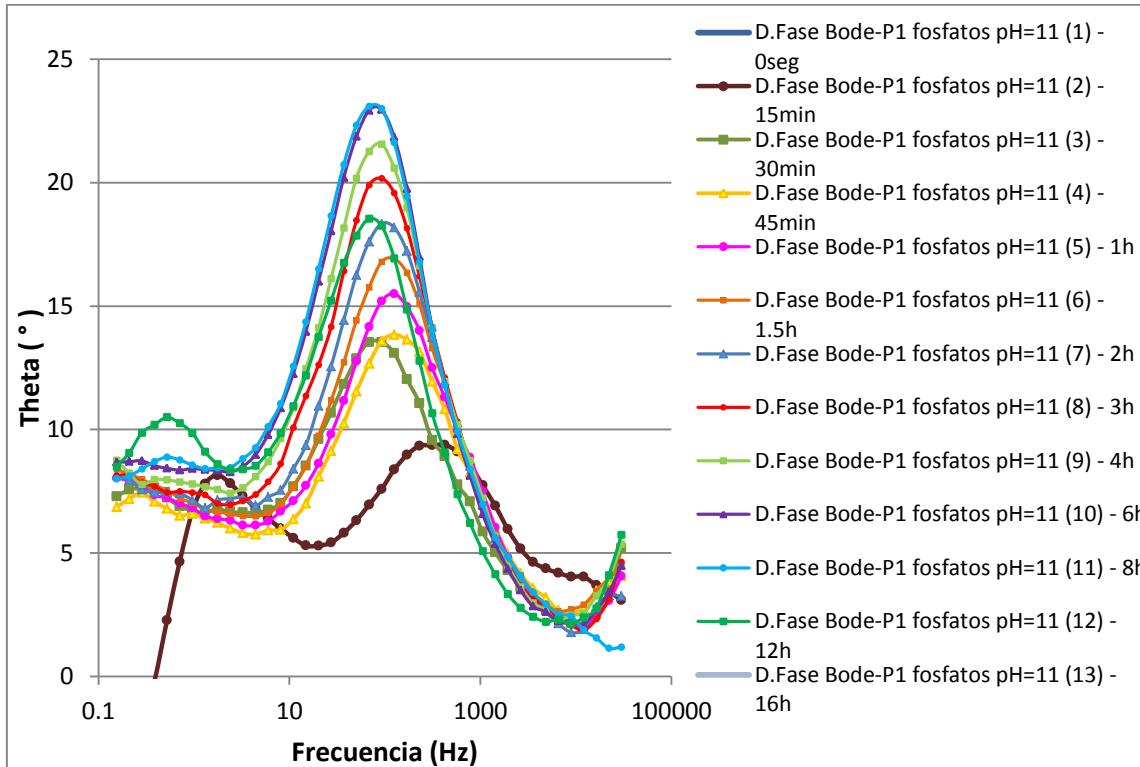


Figura A1.8- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

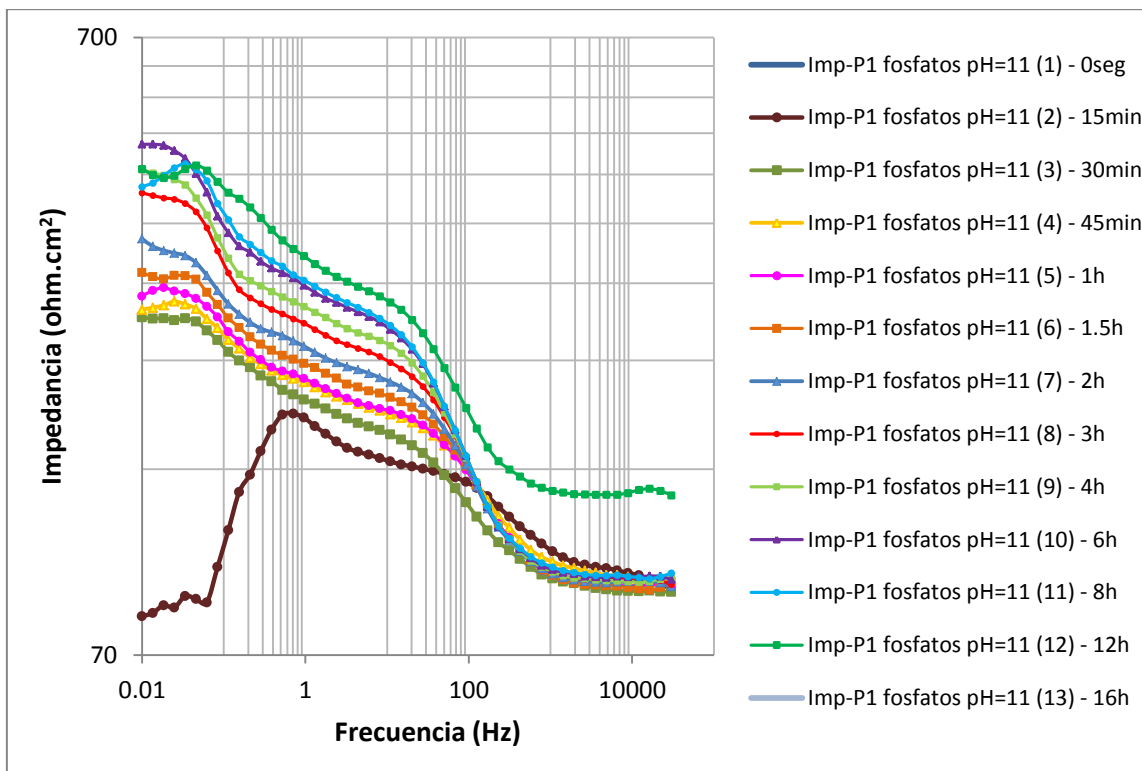


Figura A1.9- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

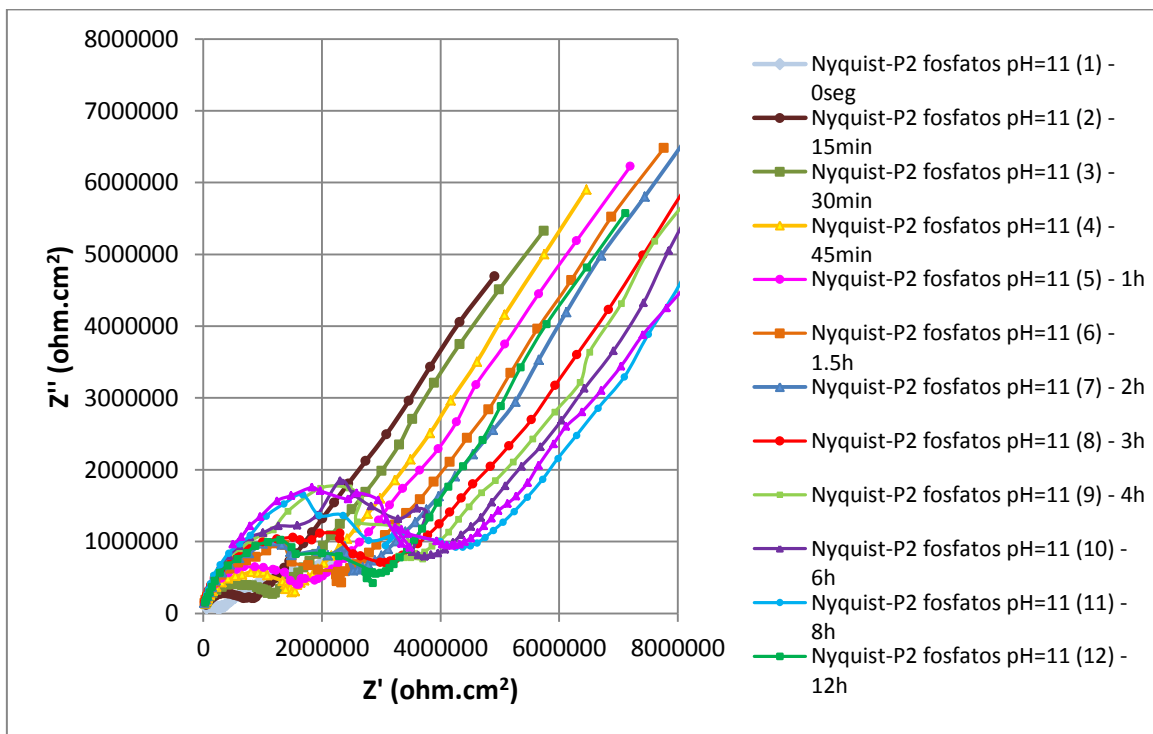


Figura A1.10- Diagramas de Nyquist para Probeta 2 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

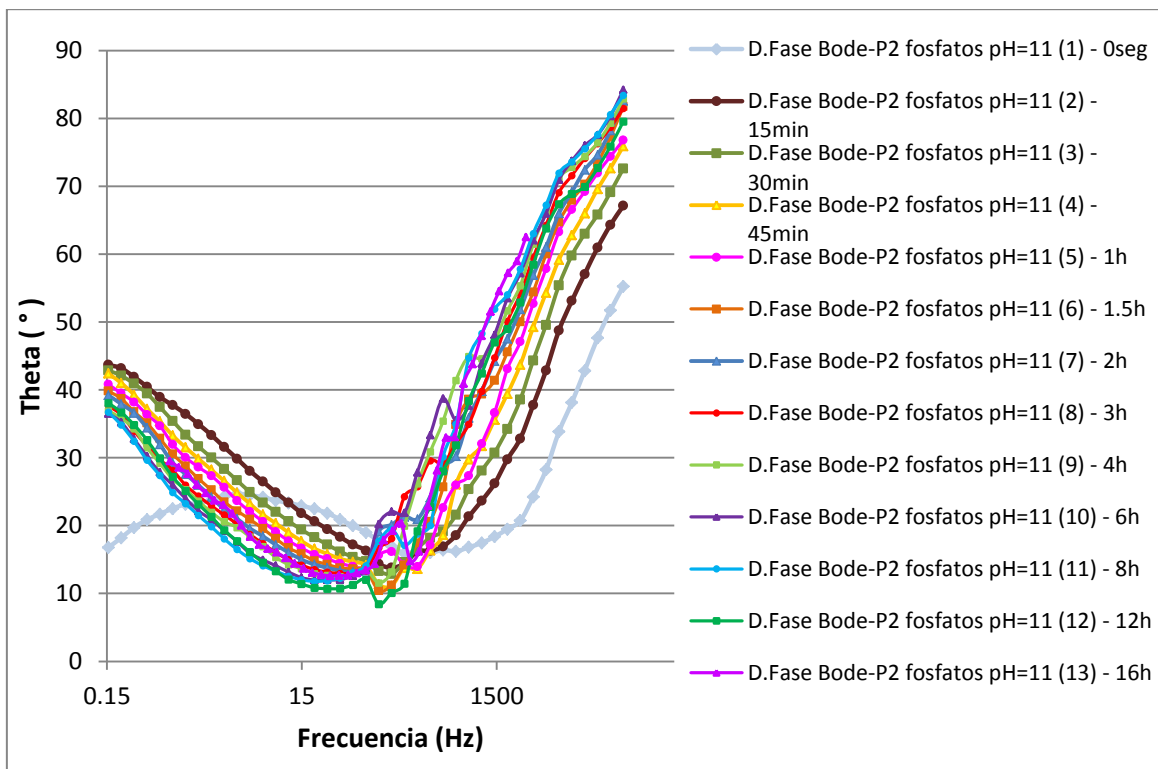


Figura A1.11- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 2 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

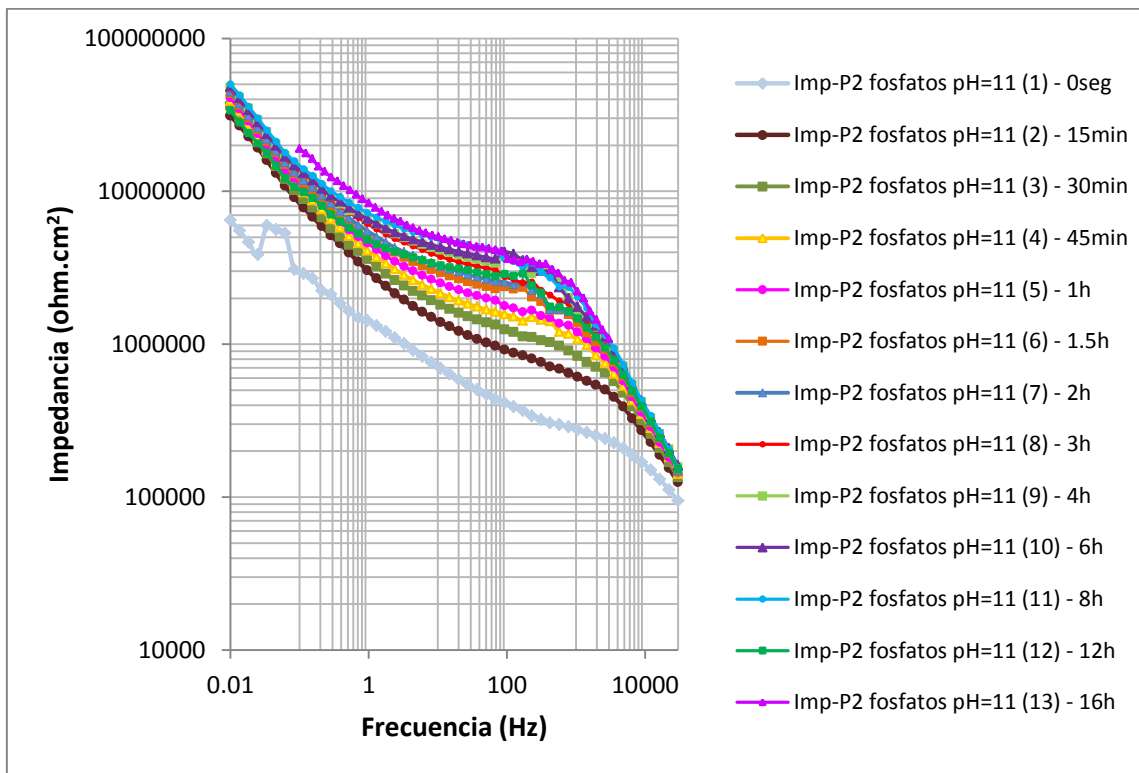


Figura A1.12- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 2 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

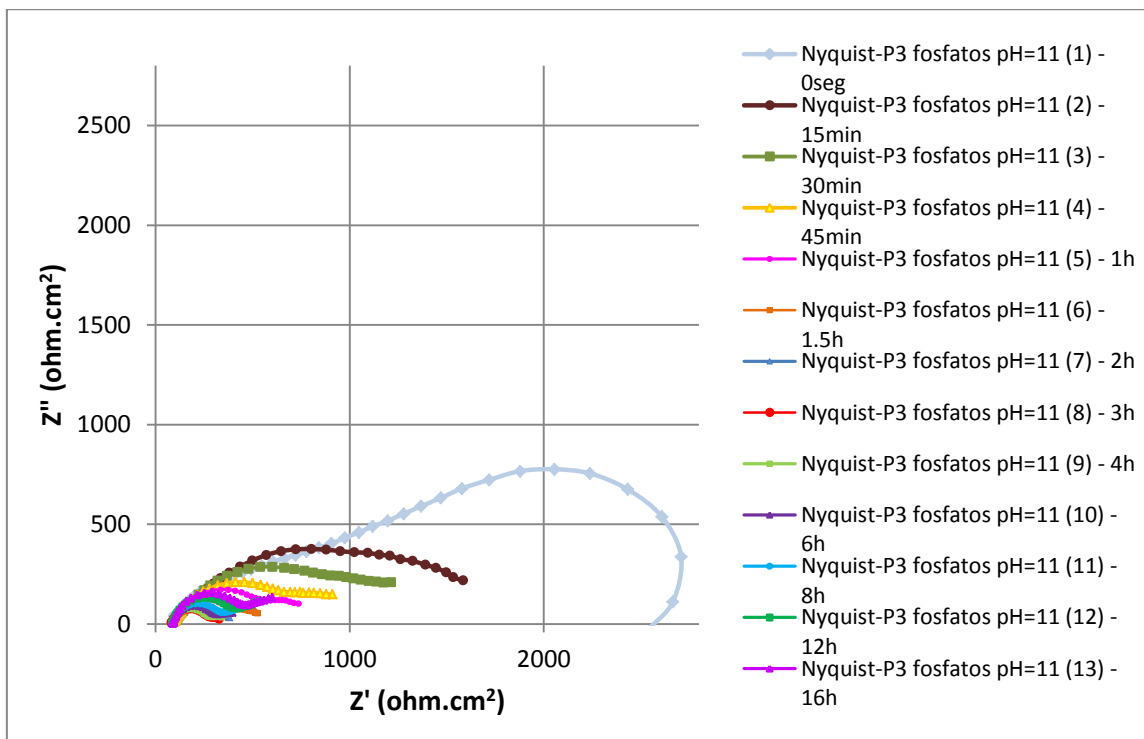


Figura A1.13- Diagramas de Nyquist para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

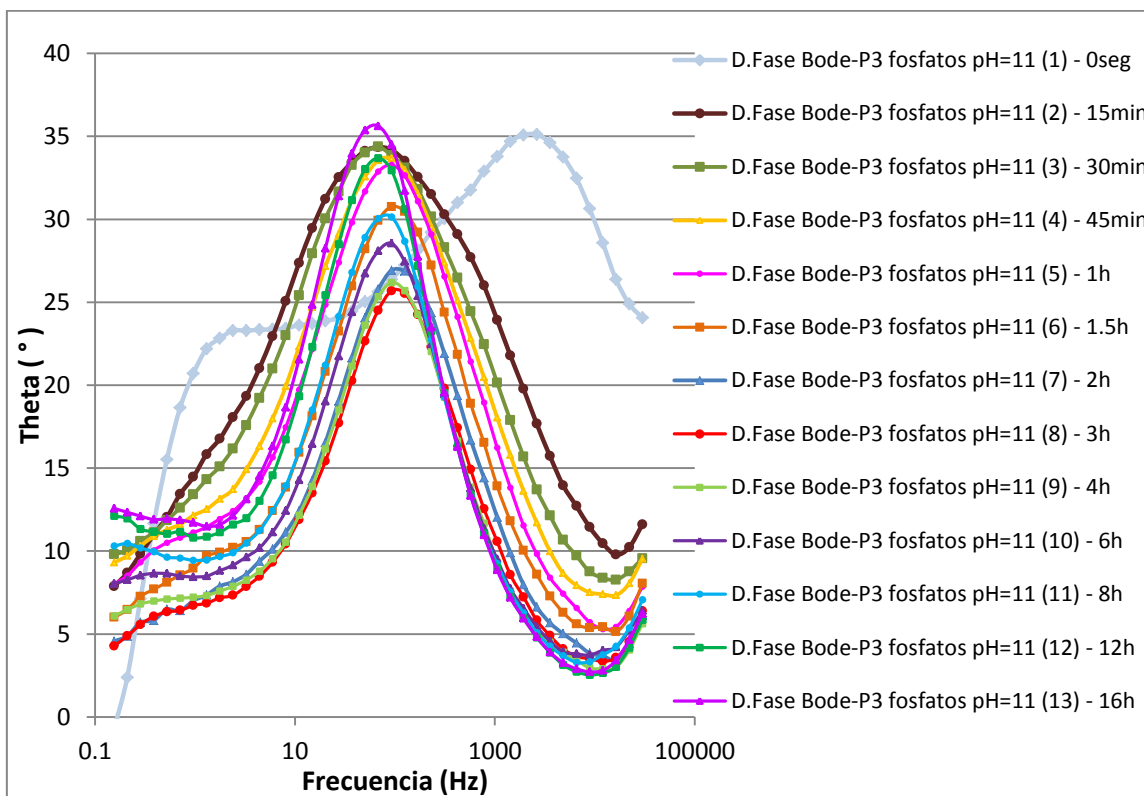


Figura A1.14- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

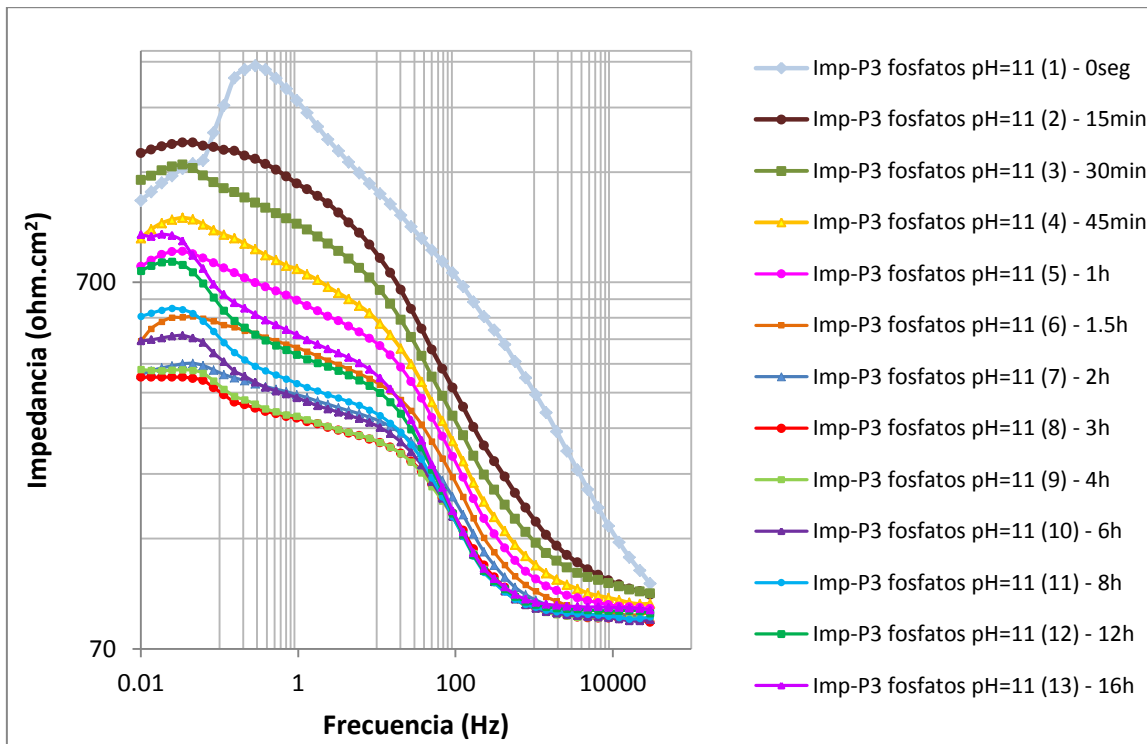


Figura A1.15- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=11 en solución Kokubo.

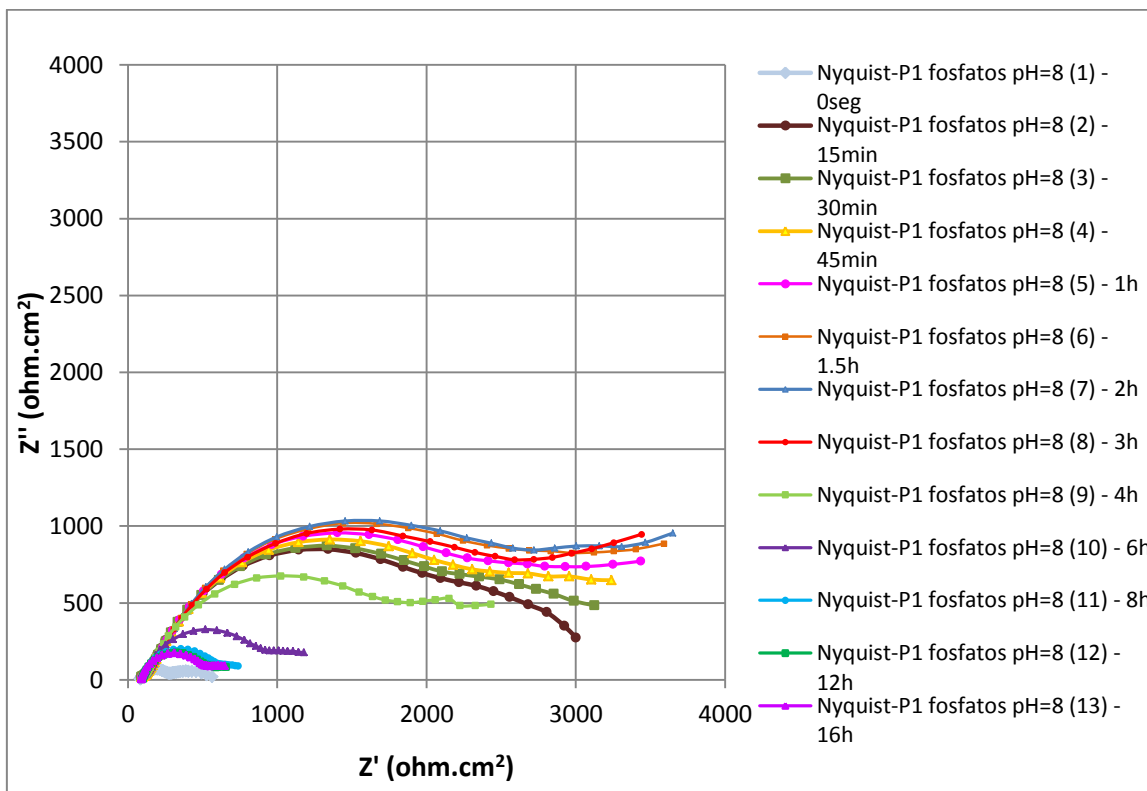


Figura A1.16- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

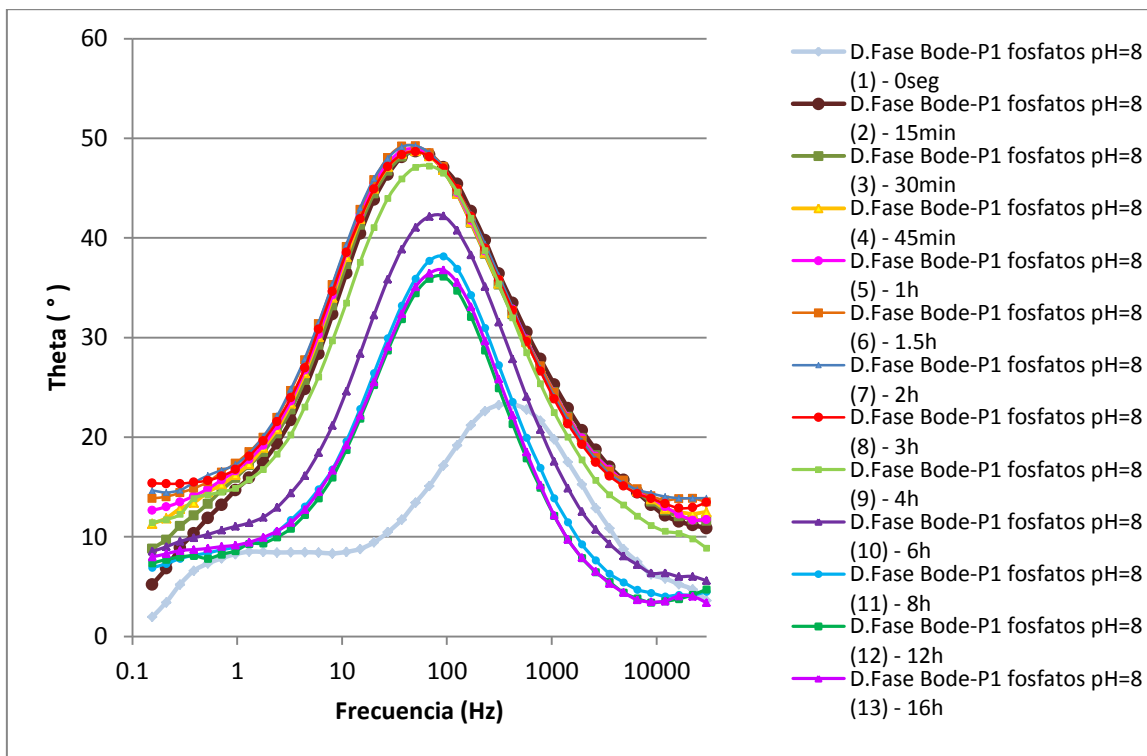


Figura A1.17- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

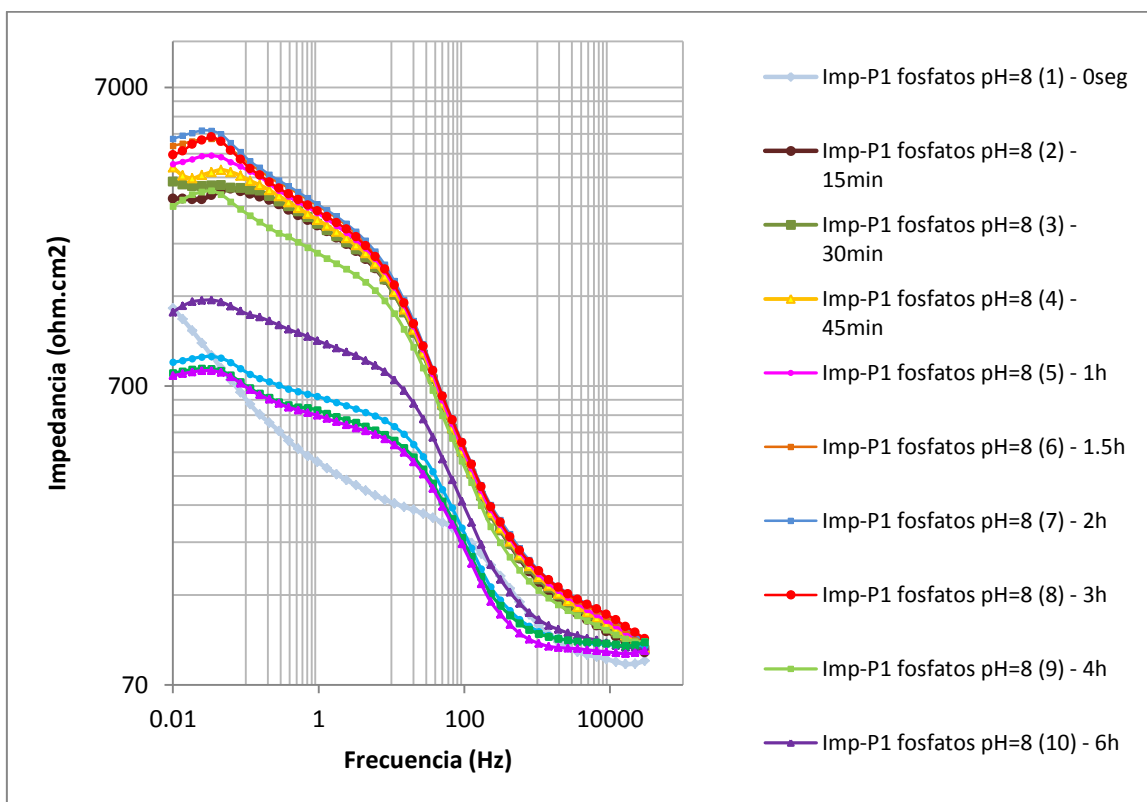


Figura A1.18- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

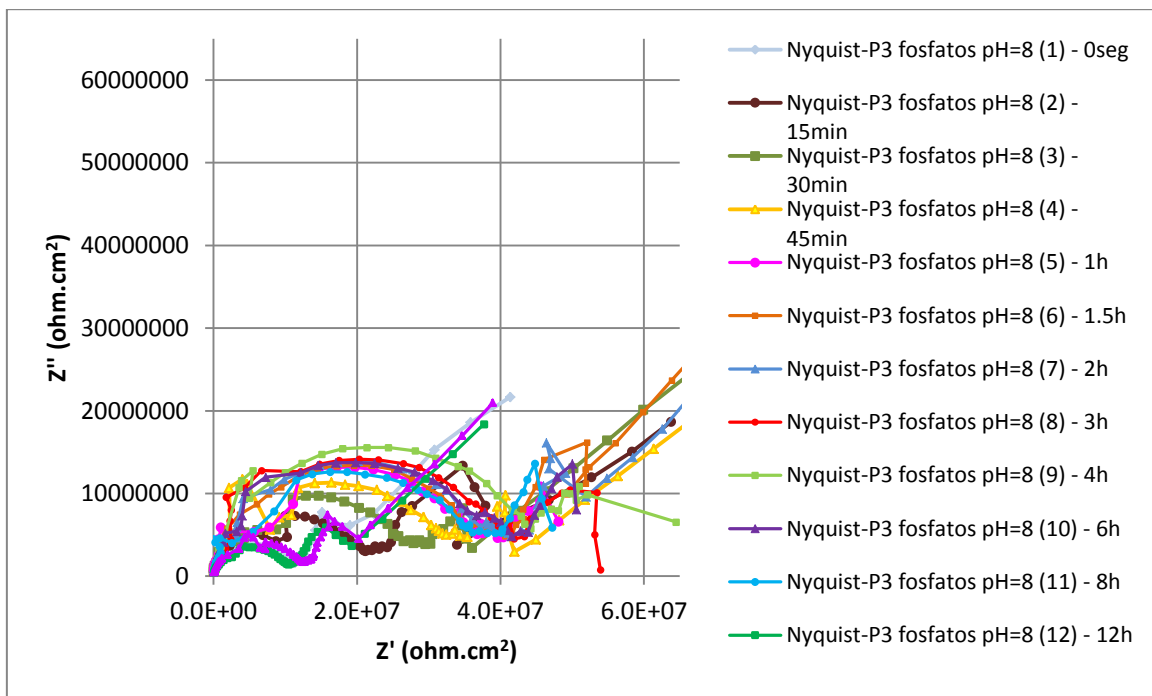


Figura A1.19- Diagramas de Nyquist para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

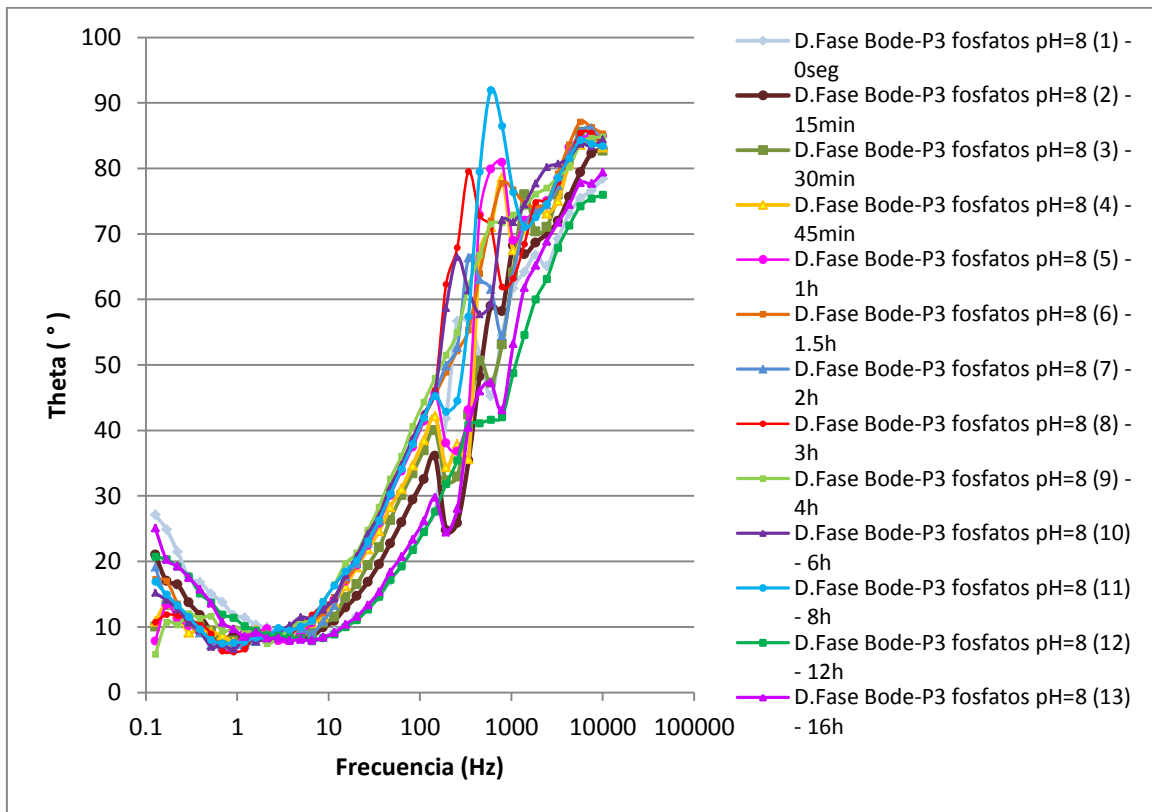


Figura A1.20- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

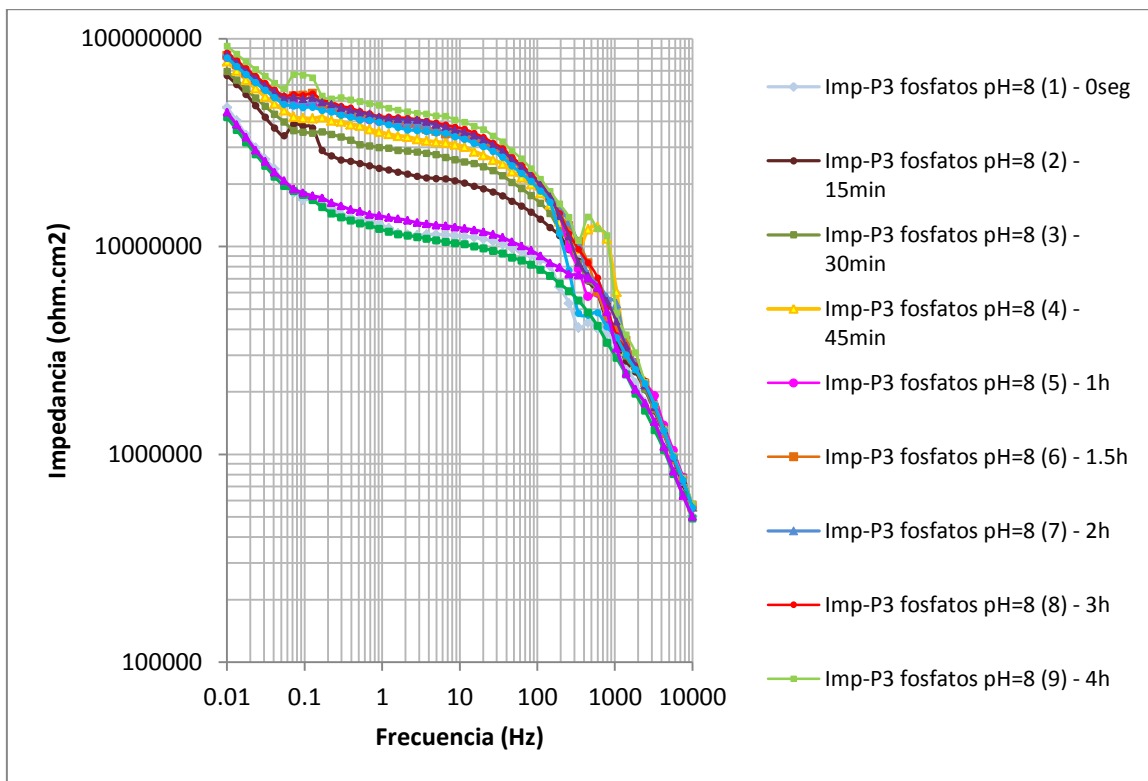


Figura A1.21- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

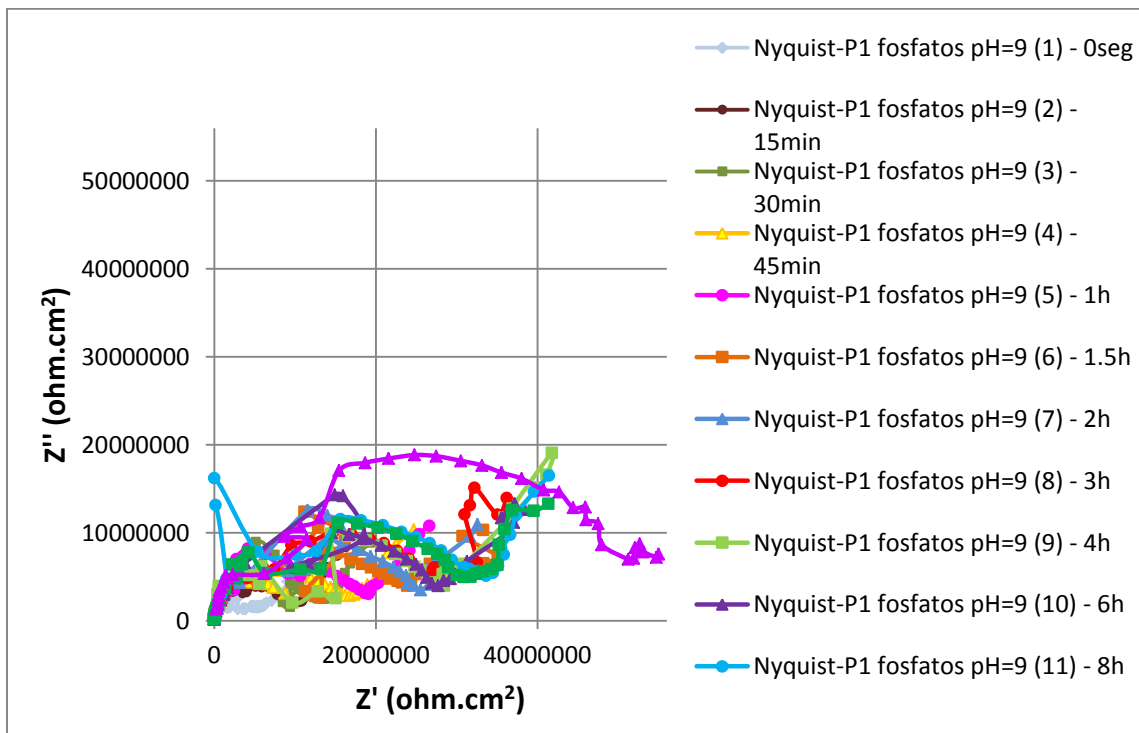


Figura A1.22- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=9 en solución Kokubo.

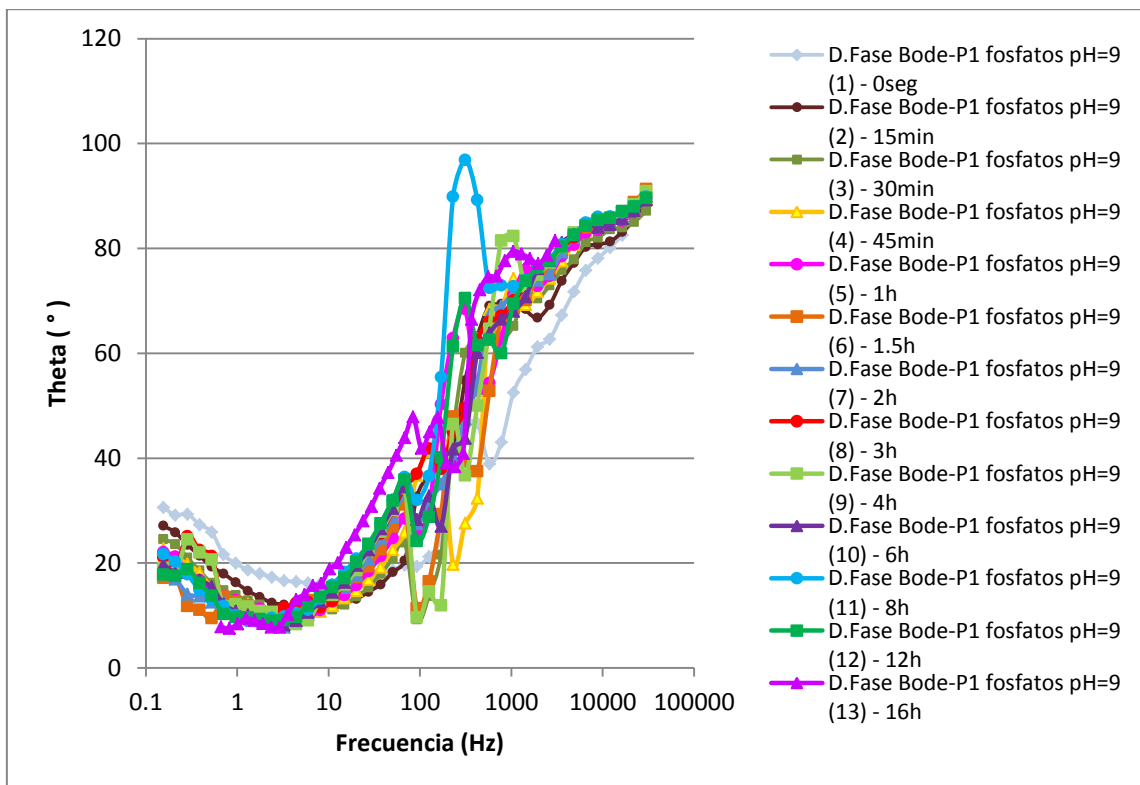


Figura A1.23- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=8 en solución Kokubo.

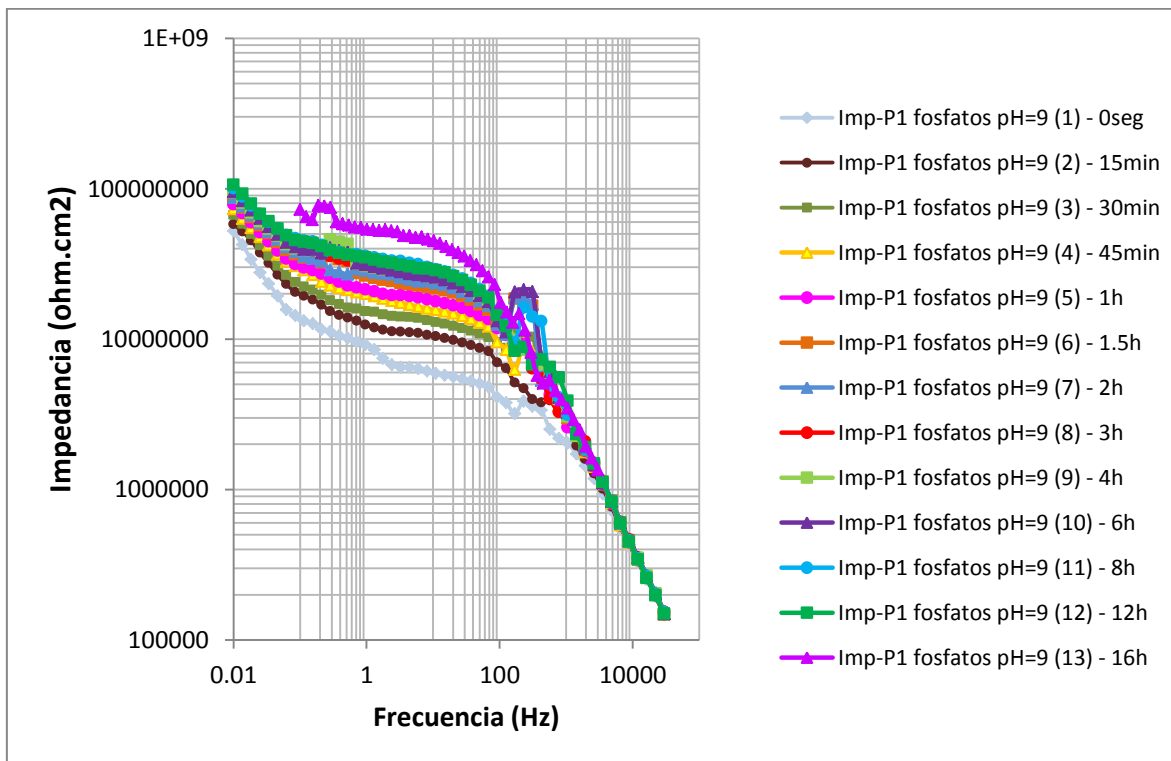


Figura A1.24- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=9 en solución Kokubo.

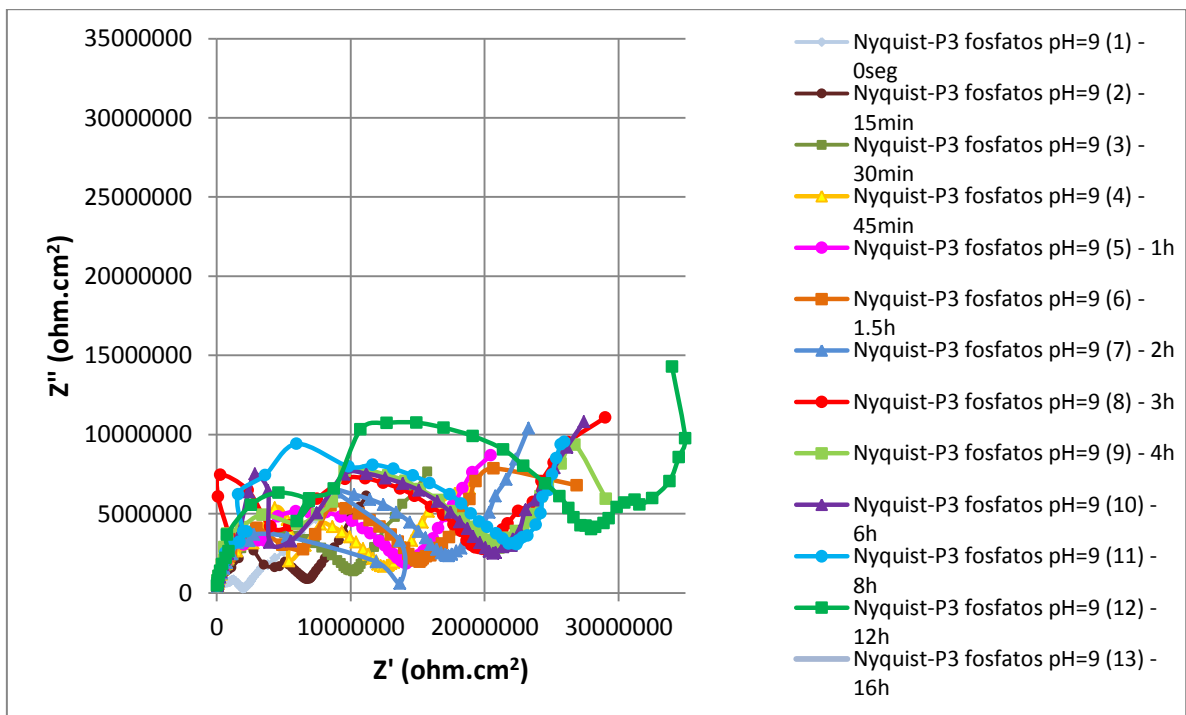


Figura A1.25- Diagramas de Nyquist para Probeta 3 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=9 en solución Kokubo.

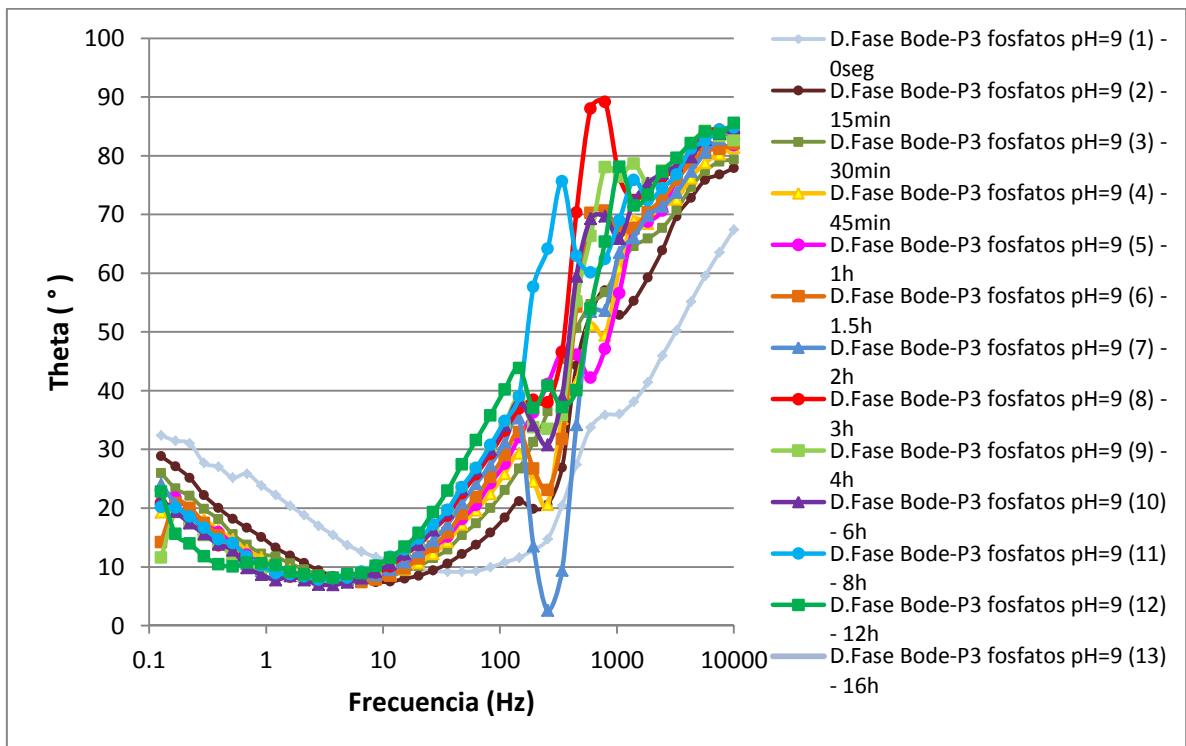


Figura A1.26- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 2 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=9 en solución Kokubo.

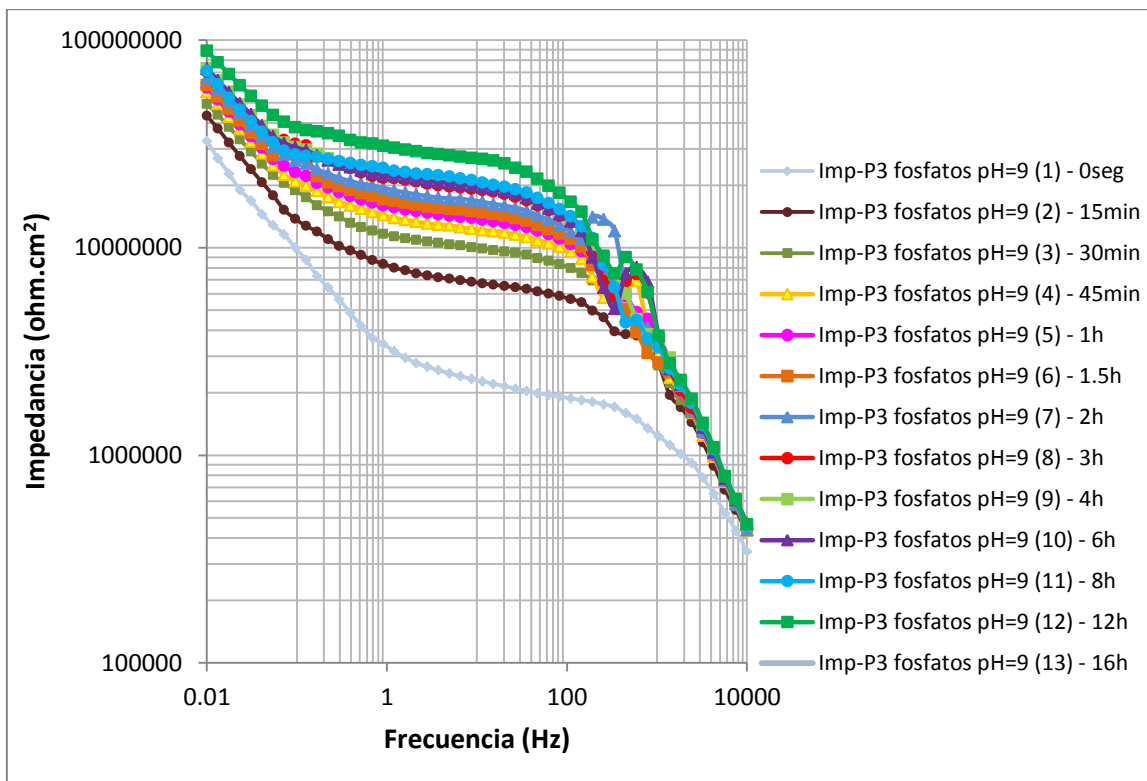


Figura A1.27- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 2 – Mg pasivado químicamente con solución de fosfatos a pH=9 en solución Kokubo.

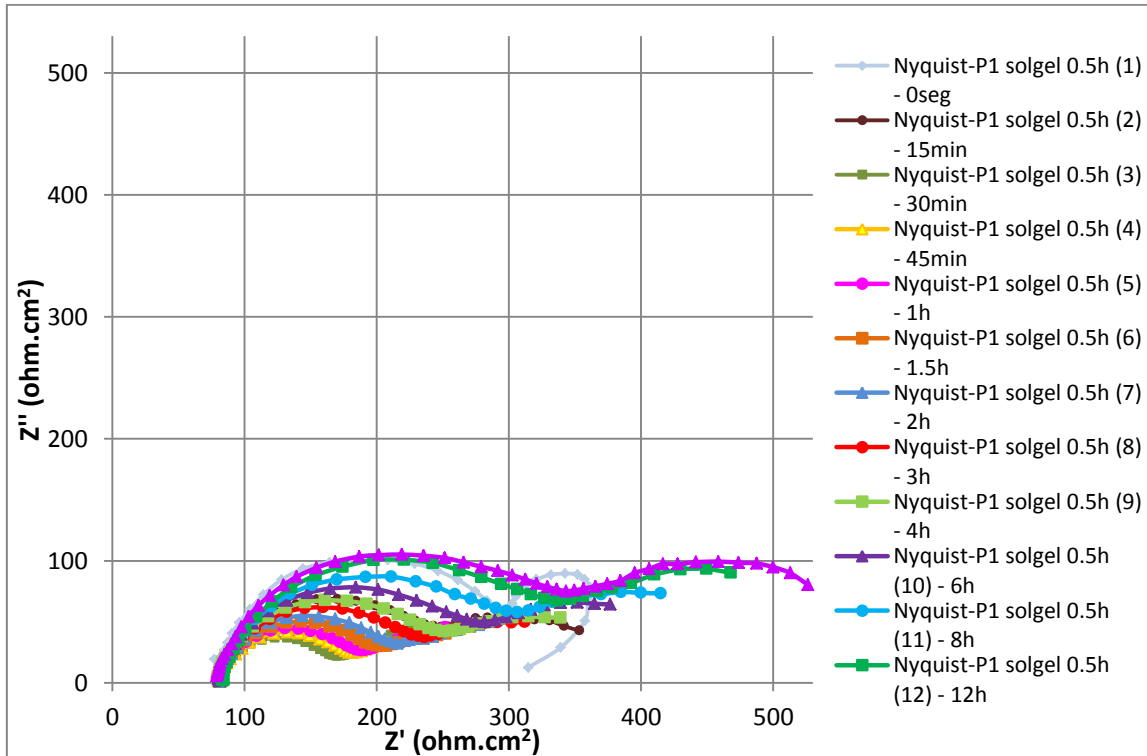


Figura A1.28- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 30min en el solgel, ensayado en solución Kokubo.

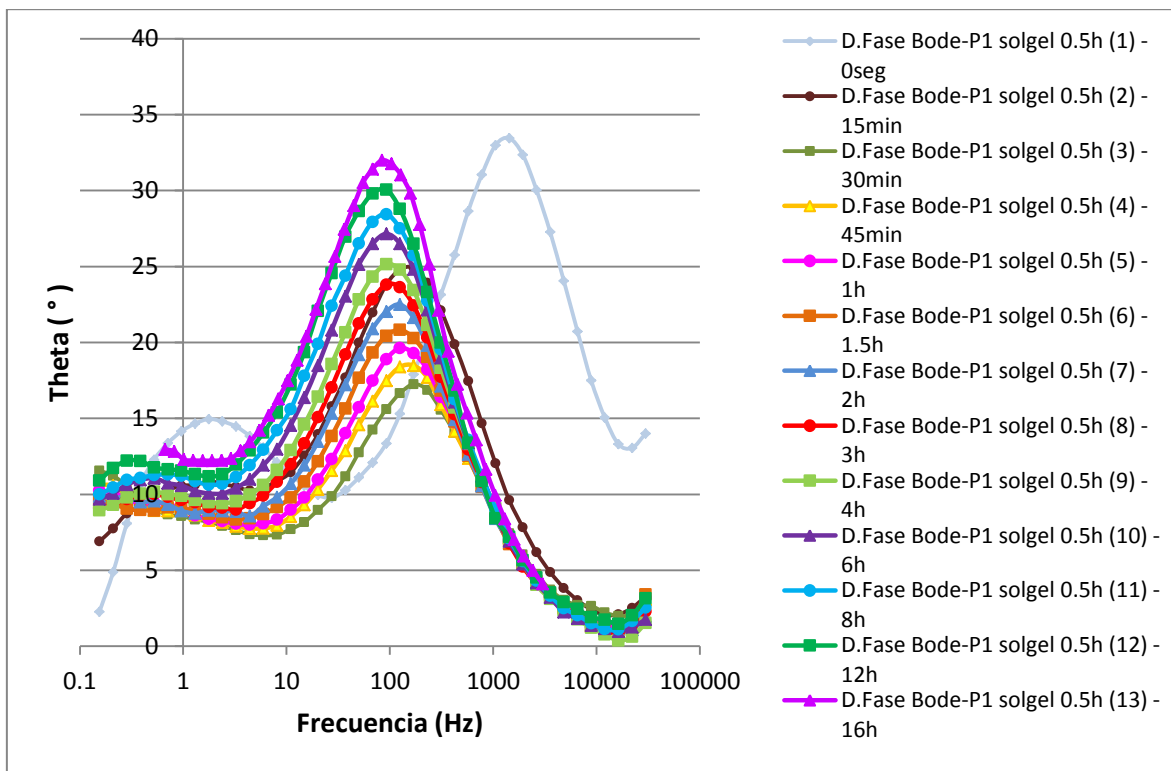


Figura A1.29- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 30min en el solgel, ensayado en solución Kokubo.

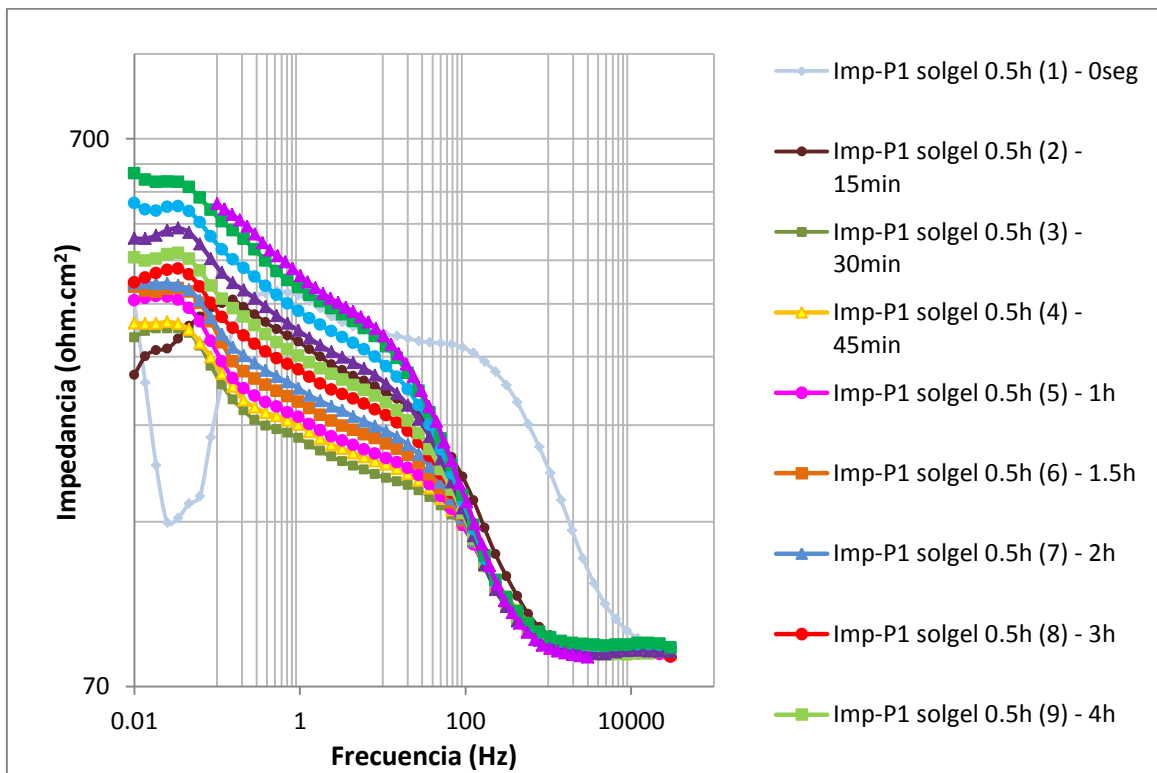


Figura A1.30- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 30min en el solgel, en Kokubo.

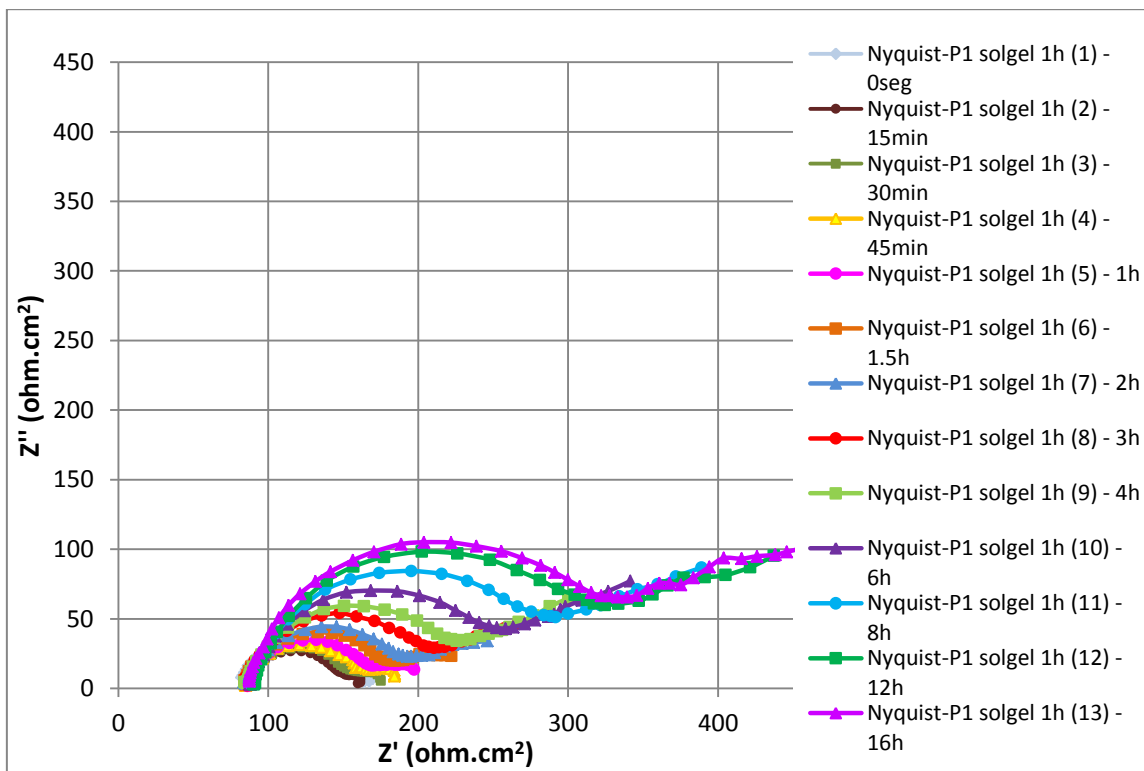


Figura A1.31- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 1h en el solgel, ensayado en solución Kokubo.

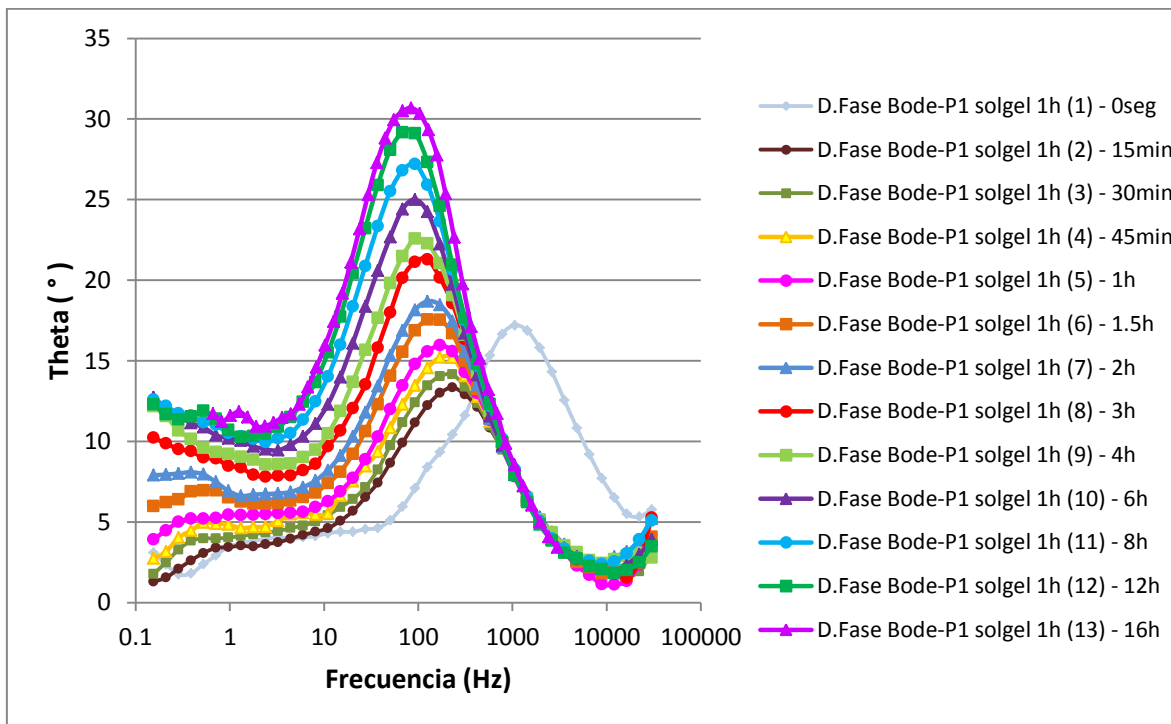


Figura A1.32- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 1h en el solgel, ensayado en solución Kokubo.

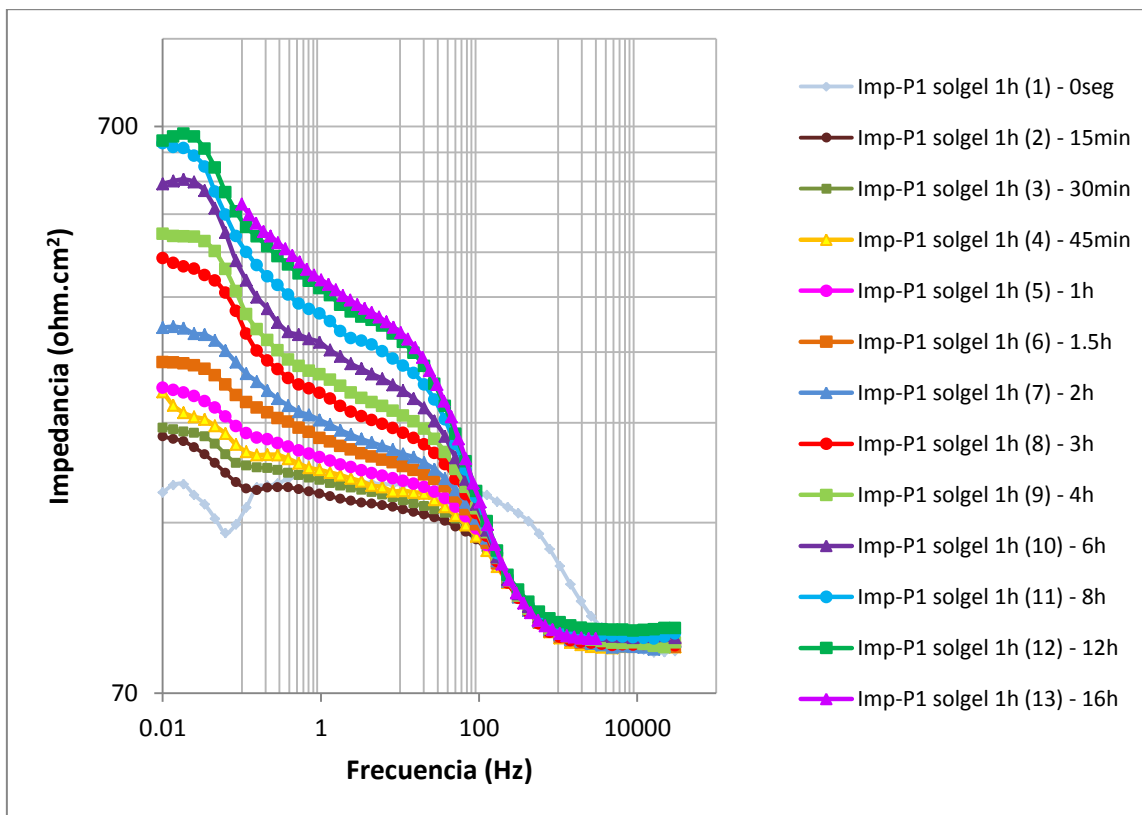


Figura A1.33- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de TiO₂ sin dopante, con un tiempo de inmersión de 1h en el solgel, en Kokubo.

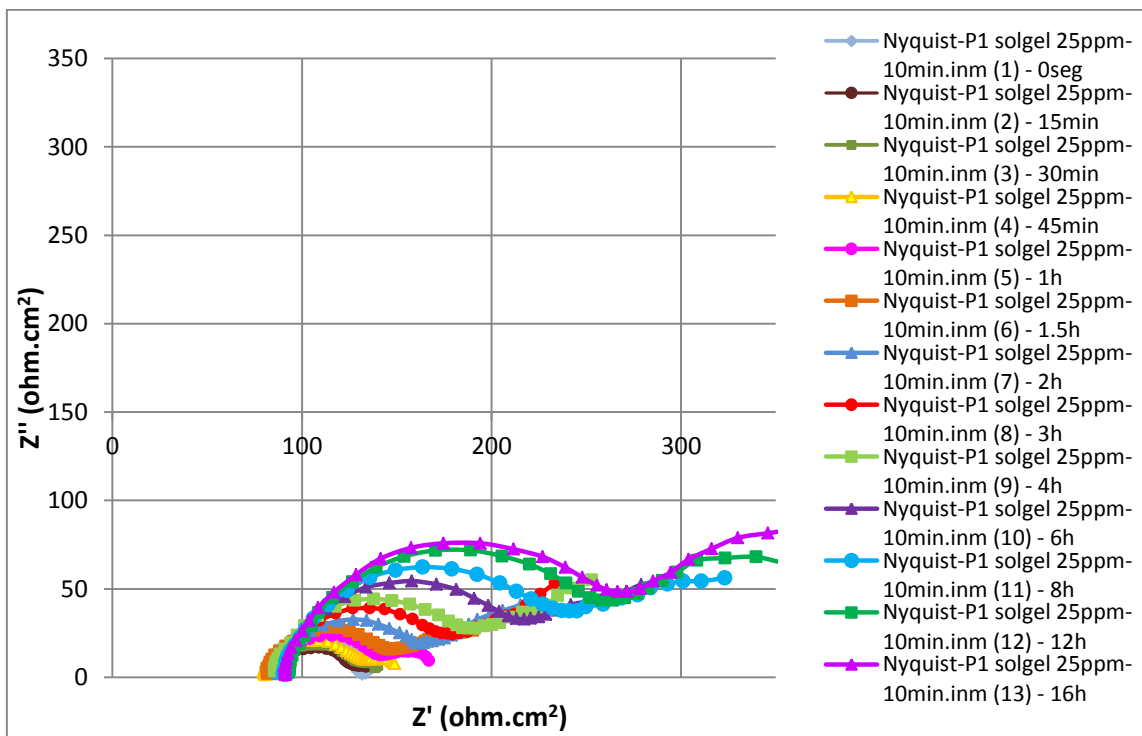


Figura A1.34- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO₂ dopado con 25ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

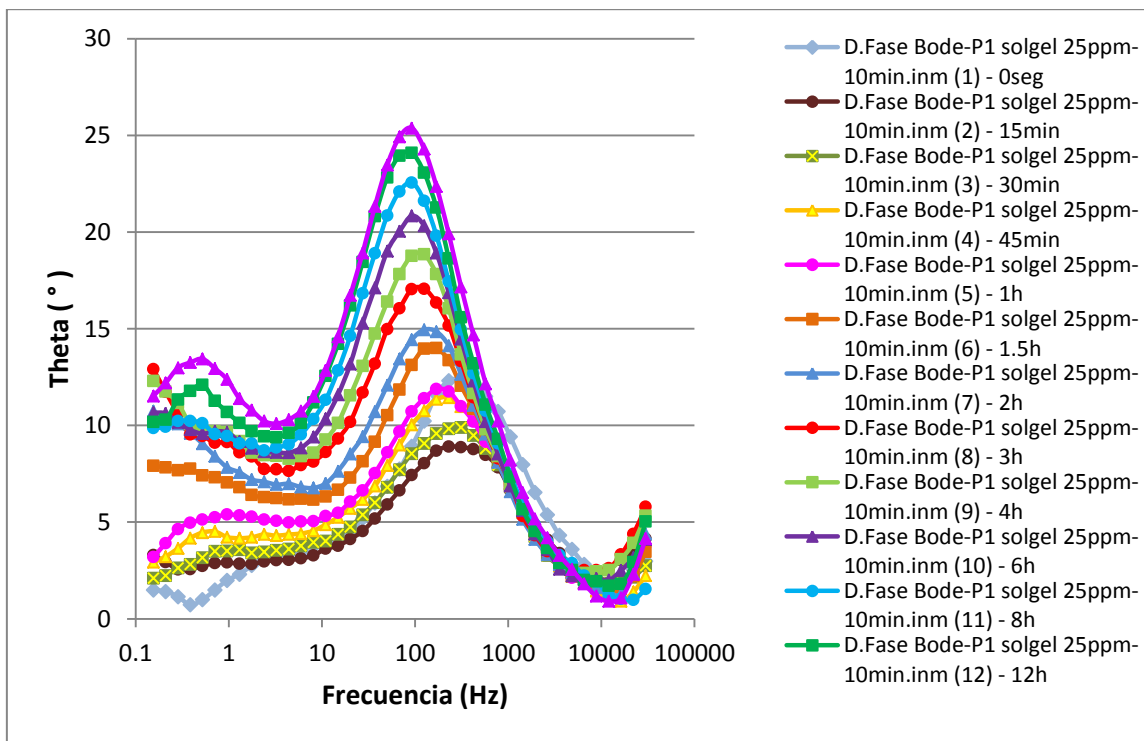


Figura A1.35- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO₂ dopado con 25ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

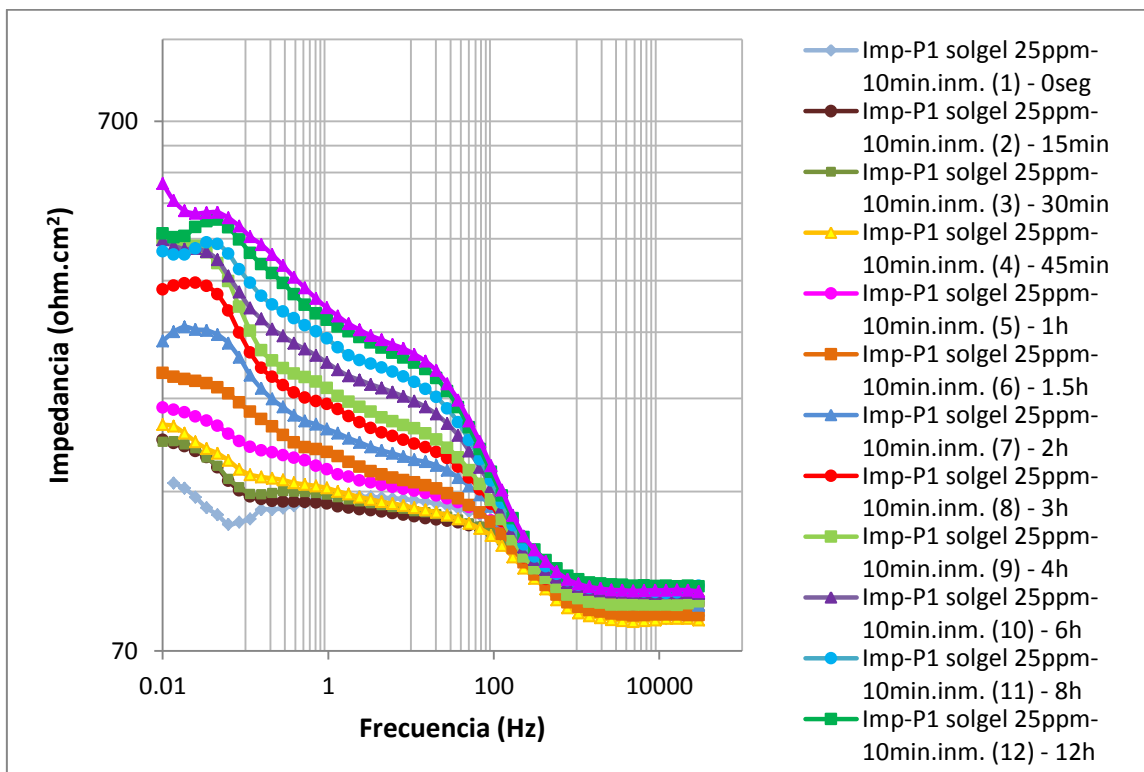


Figura A1.36- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO₂ dopado con 25ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

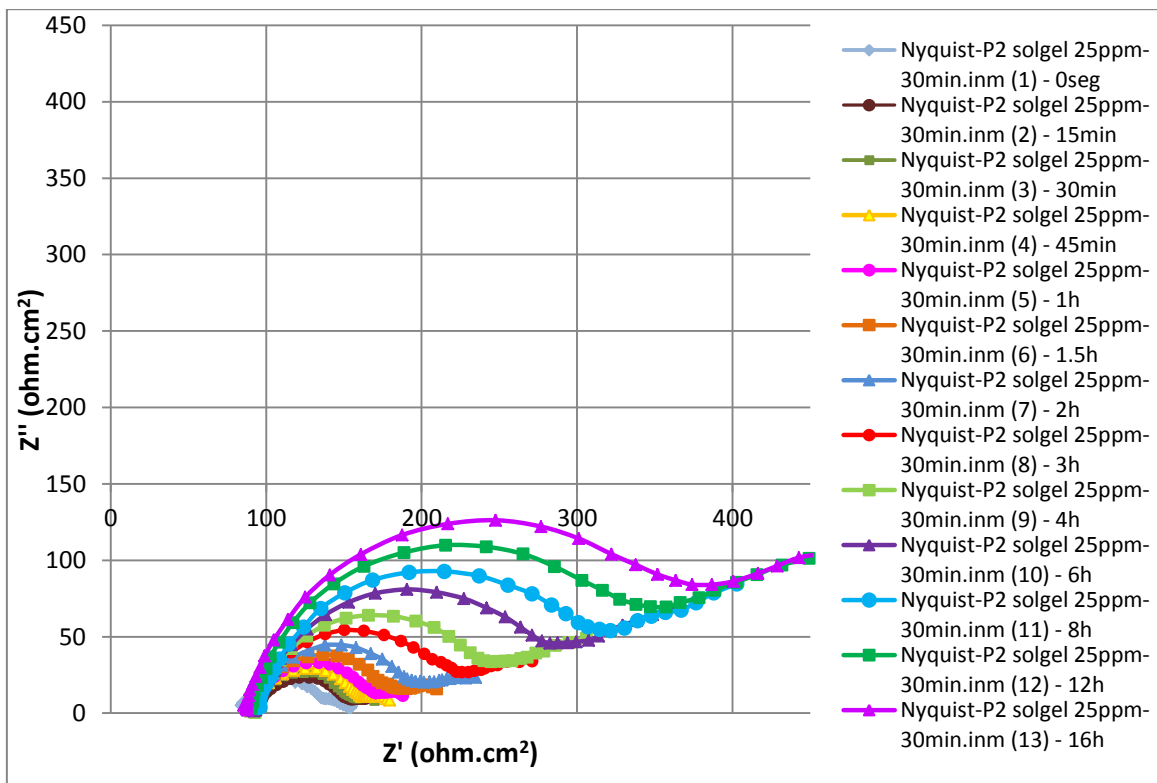


Figura A1.37- Diagramas de Nyquist para Probeta 2 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO_2 dopado con 25ppm de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo.

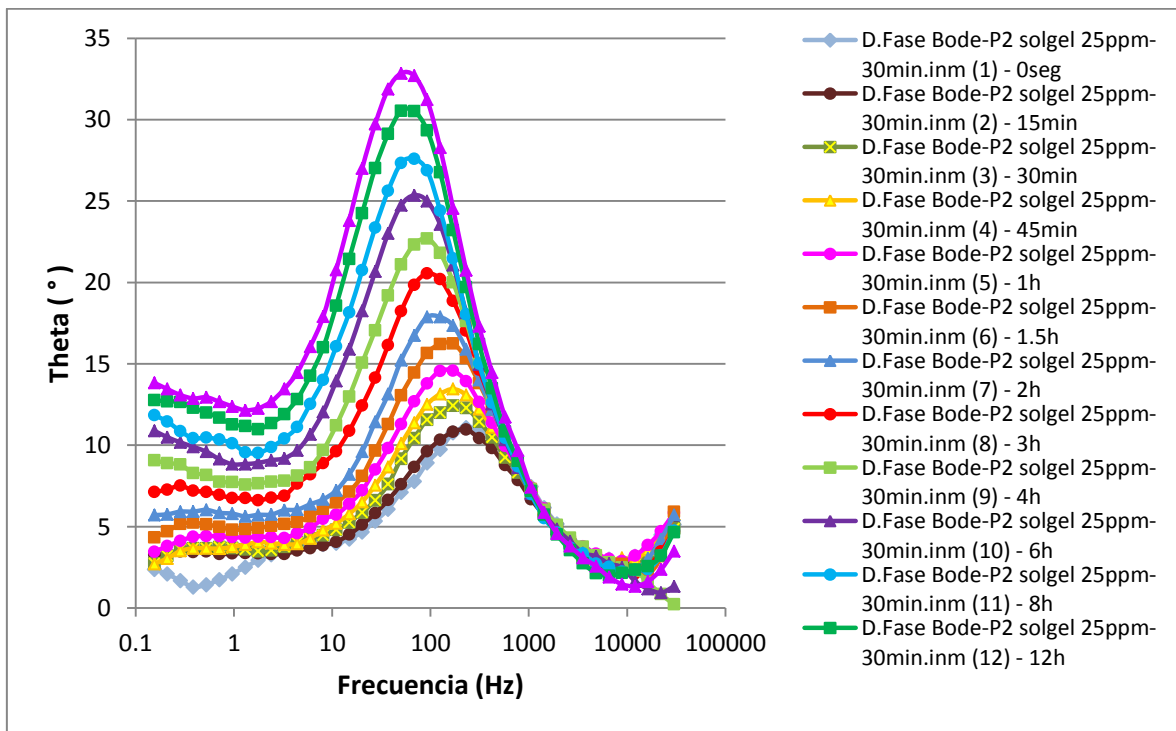


Figura A1.38- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 2 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO_2 dopado con 25ppm de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo.

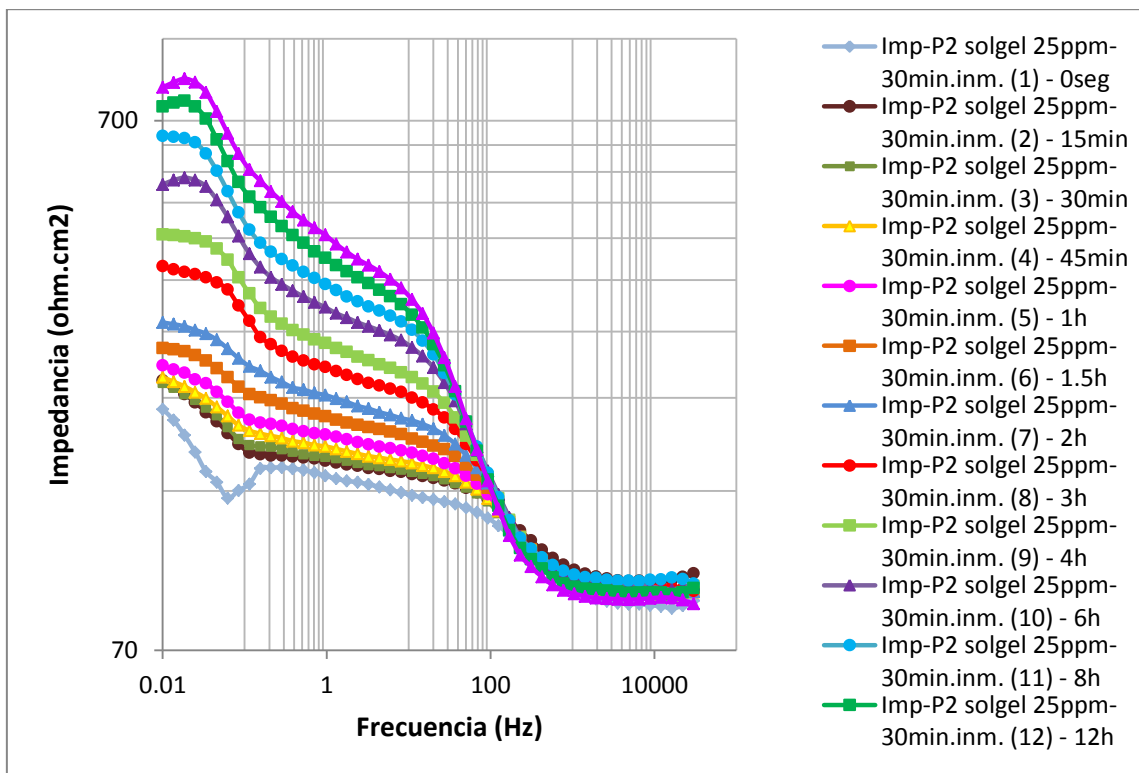


Figura A1.39- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 2 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO₂ dopado con 25ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

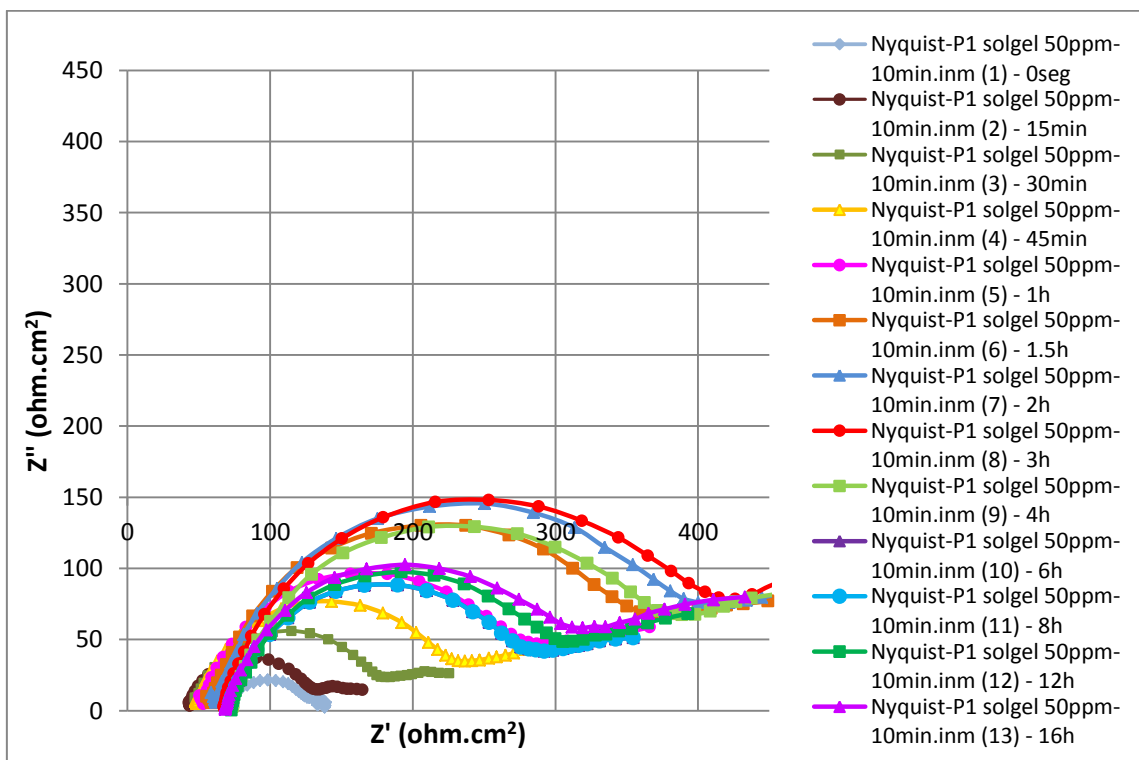


Figura A1.40- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO₂ dopado con 50ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

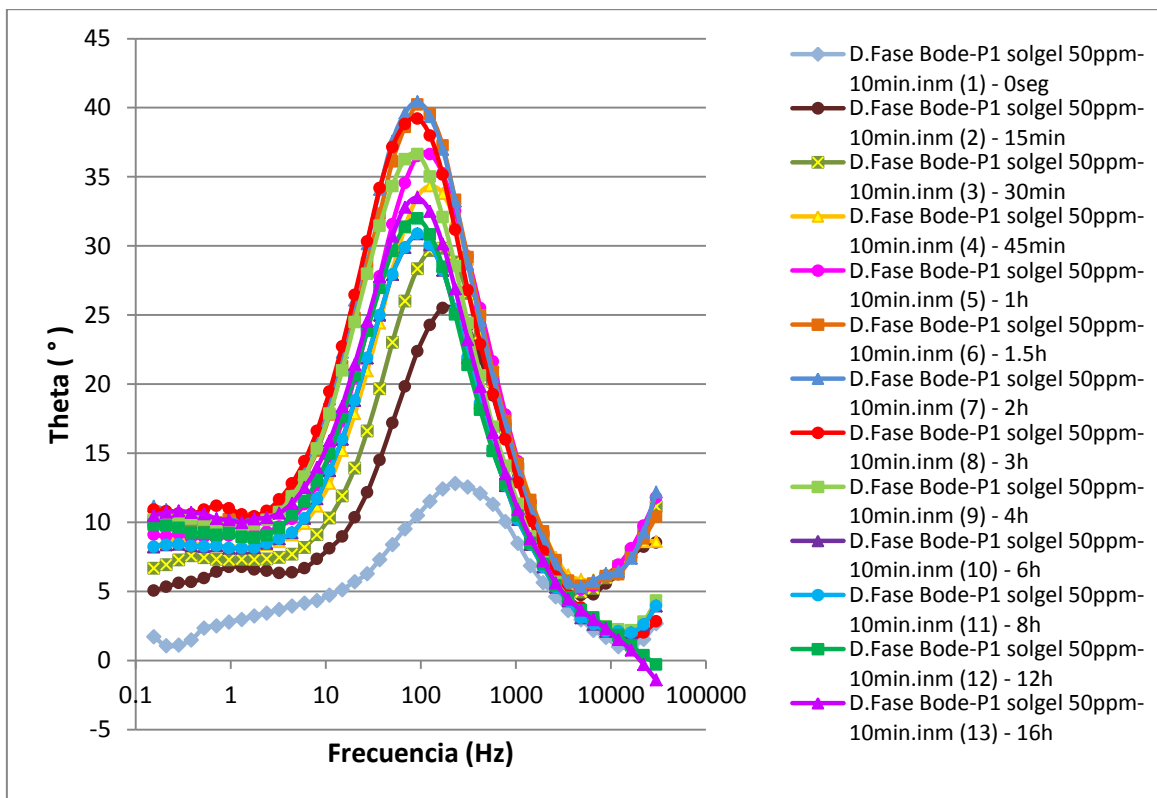


Figura A1.41- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO₂ dopado con 50ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

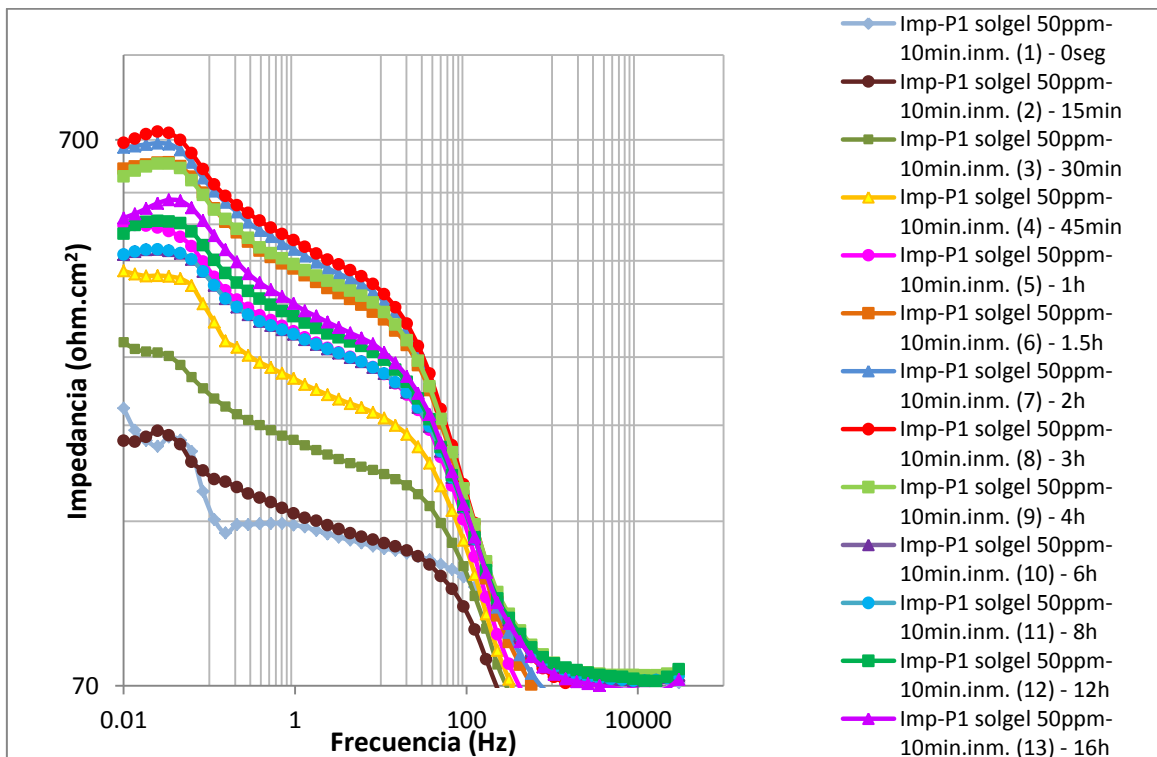


Figura A1.42- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 10min de inmersión de TiO₂ dopado con 50ppm de NbCl₅, ensayado en solución Kokubo.

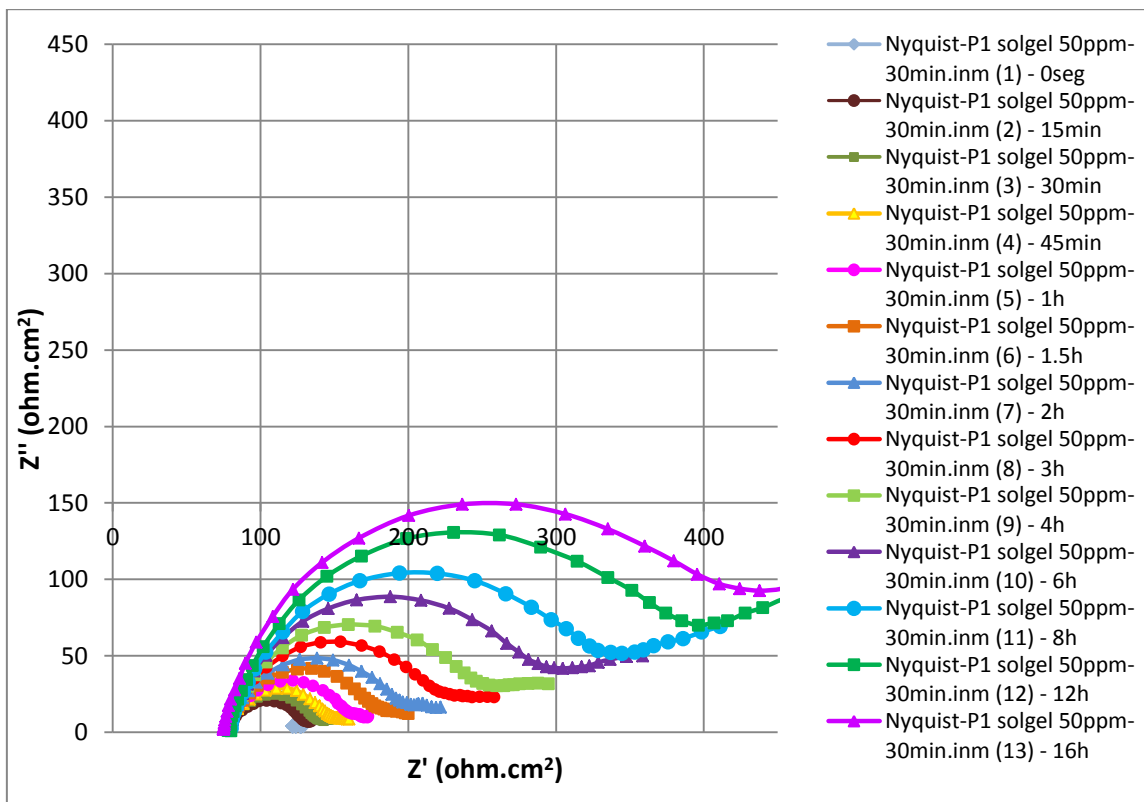


Figura A1.43- Diagramas de Nyquist para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO_2 dopado con 50ppm de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo.

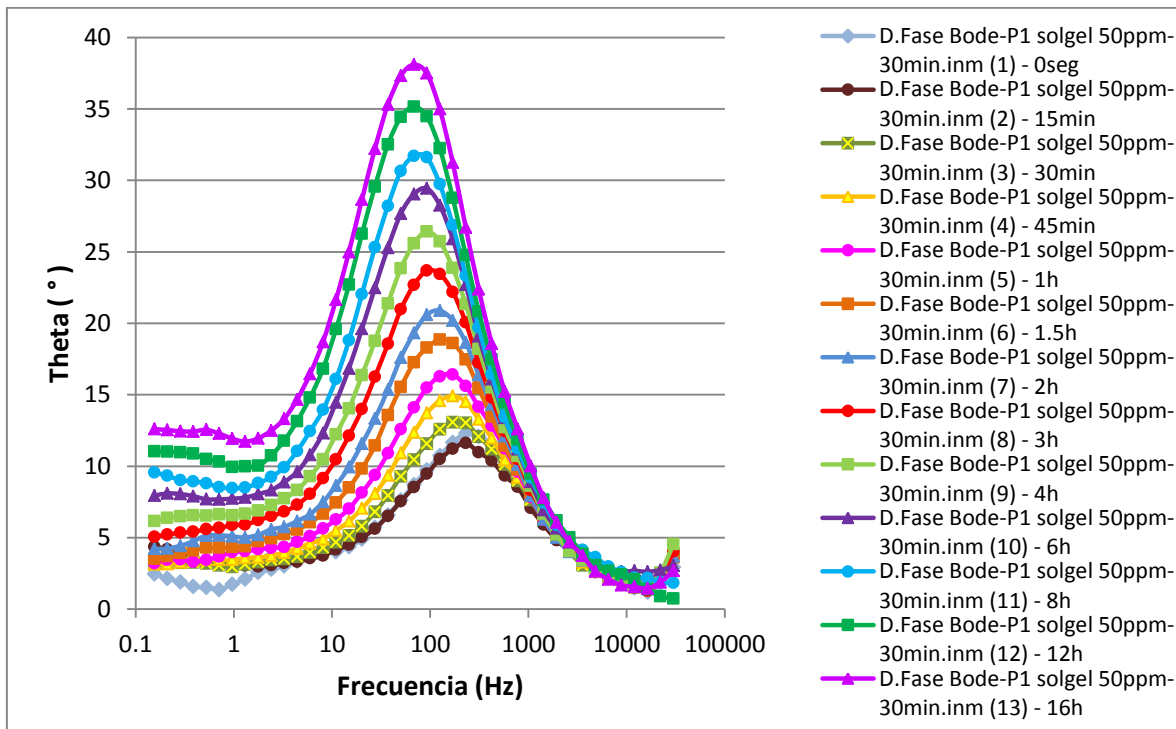


Figura A1.44- Diagramas de Bode-Theta para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO_2 dopado con 50ppm de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo.

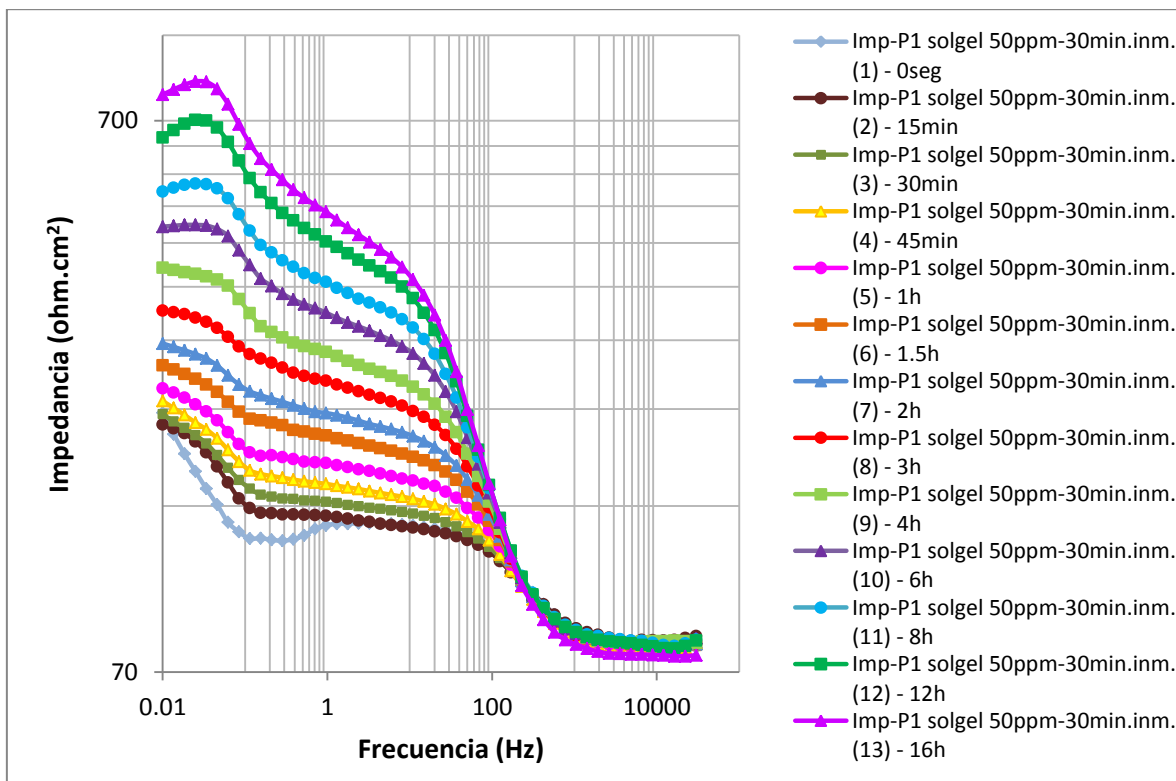


Figura A1.45- Diagramas de Bode-Impedancia para Probeta 1 – Mg recubierto con película de solgel de 30min de inmersión de TiO_2 dopado con 50ppm de NbCl_5 , ensayado en solución Kokubo.

A2. Resultados de Gráficas y tablas de datos obtenidos por:

Aproximaciones de semicírculo en Diagrama de Nyquist para las curvas de cada sistema

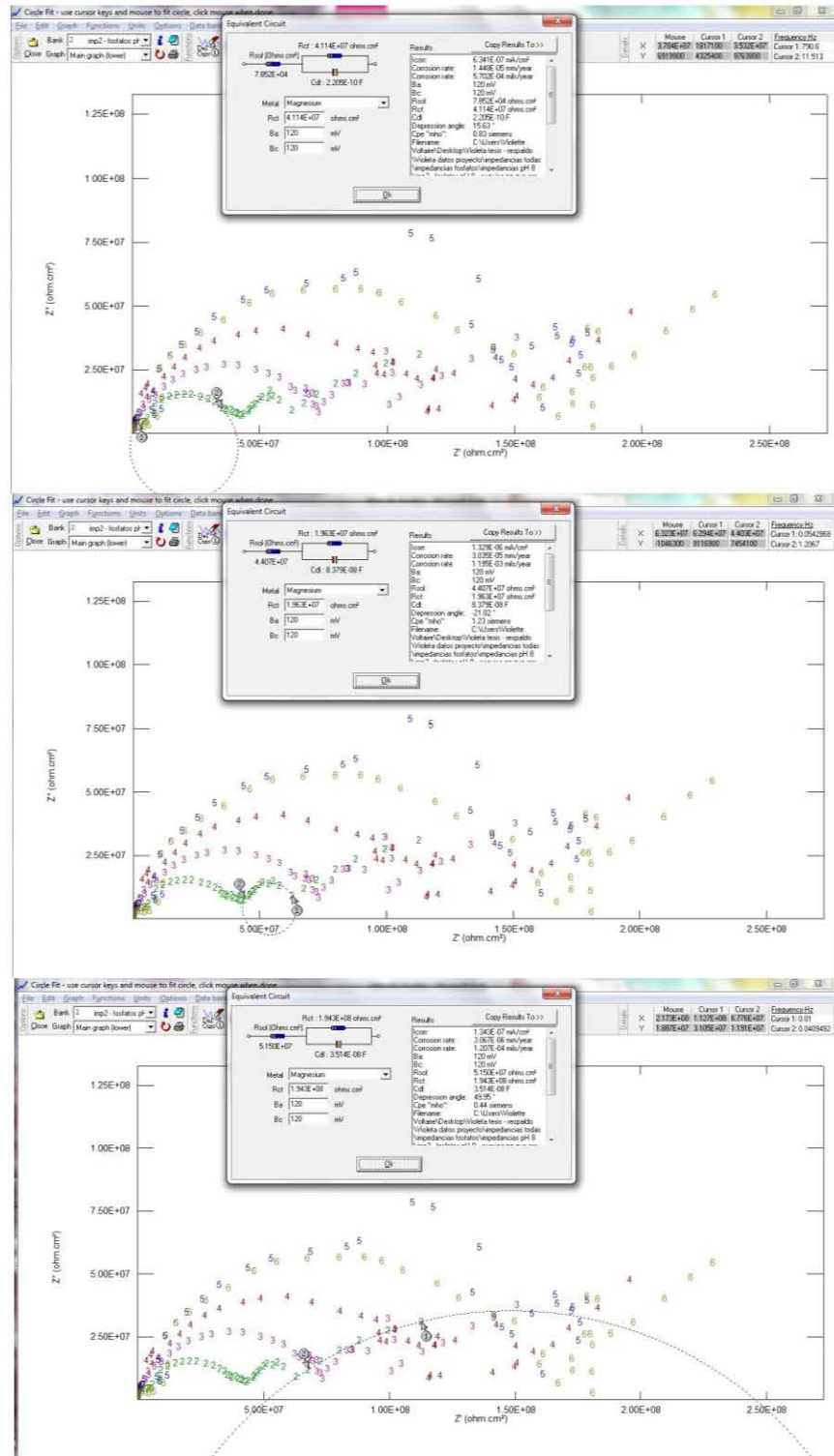


Figura A2.1 Ejemplo de procedimiento: Representación de las aproximaciones se semicírculos realizadas a la curva de impedancia 2 de fosfatos pH 8 a 30min reposo en el electrolito.

Impedancia 1 - Mg desnudo en Kokubo P1								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	3.49E+01	7.08E-06	2.47E-04	5.51E-03	6.76E+01	6.87E-05	0
	2	8.75E+01	1.07E-04	9.32E-03				
	3	8.42E+01	1.08E-04	9.11E-03				
	4	6.39E+01	5.28E-05	3.38E-03				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	1.22E+02	8.43E-05	1.03E-02	1.03E-02	1.22E+02	8.43E-05	15
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	1.26E+02	7.39E-05	9.27E-03	9.27E-03	1.26E+02	7.39E-05	30
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	7.03E+01	5.28E-05	3.71E-03	3.71E-03	7.03E+01	5.28E-05	45
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	1.18E+02	5.18E-05	6.12E-03	6.12E-03	1.18E+02	5.18E-05	60
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	1.24E+02	6.30E-05	7.81E-03	7.81E-03	1.24E+02	6.30E-05	90
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	1.38E+02	6.69E-05	9.24E-03	9.24E-03	1.38E+02	6.69E-05	120
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.47E+02	6.00E-05	8.81E-03	8.81E-03	1.47E+02	6.00E-05	180
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.54E+02	4.25E-05	6.52E-03	6.52E-03	1.54E+02	4.25E-05	240
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	1.69E+02	5.11E-05	8.64E-03	8.64E-03	1.69E+02	5.11E-05	360
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	1.90E+02	4.95E-05	9.38E-03	9.38E-03	1.90E+02	4.95E-05	480
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	2.16E+02	5.57E-05	1.20E-02	1.20E-02	2.16E+02	5.57E-05	720
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	2.43E+02	4.67E-05	1.14E-02	1.14E-02	2.43E+02	4.67E-05	960
P1 -Mg en Kokubo (14) - 20 h	1	2.81E+02	4.65E-05	1.31E-02	1.31E-02	2.81E+02	4.65E-05	1200

Figura A2.2- Tabla para Probeta 1 – Mg puro en solución Kokubo. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, mas de 1 parámetro por curva.

Impedancia 2 - Mg desnudo en Kokubo P2								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	1.20E+02	4.31E-05	5.18E-03	5.18E-03	1.20E+02	4.31E-05	0
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	3.73E+02	3.36E-05	1.25E-02	1.25E-02	3.73E+02	3.36E-05	15
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	4.32E+02	3.05E-05	1.32E-02	1.32E-02	4.32E+02	3.05E-05	30
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	4.73E+02	3.48E-05	1.64E-02	1.64E-02	4.73E+02	3.48E-05	45
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	5.22E+02	3.11E-05	1.62E-02	1.49E-02	4.78E+02	3.05E-05	60
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	4.07E+02	3.03E-05	1.23E-02	1.23E-02	4.07E+02	3.03E-05	90
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	3.75E+02	4.00E-05	1.50E-02	1.50E-02	3.75E+02	4.00E-05	120
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	3.62E+02	3.56E-05	1.29E-02	1.29E-02	3.62E+02	3.56E-05	180
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	3.85E+02	3.99E-05	1.54E-02	1.54E-02	3.85E+02	3.99E-05	240
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	4.51E+02	3.68E-05	1.66E-02	1.66E-02	4.51E+02	3.68E-05	360
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	5.23E+02	3.96E-05	2.07E-02	2.07E-02	5.23E+02	3.96E-05	480
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	6.53E+02	3.91E-05	2.55E-02	2.55E-02	6.53E+02	3.91E-05	720
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	7.00E+02	3.80E-05	2.66E-02	2.66E-02	7.00E+02	3.80E-05	960

Figura A2.3- Tabla para Probeta 2 – Mg puro en solución Kokubo. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 3 - Mg desnudo en Kokubo P3								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	7.31E+01	5.39E-06	3.94E-04	1.28E-02	7.02E+01	1.65E-04	0
	2	6.17E+01	2.12E-05	1.31E-03				
	3	6.72E+01	3.16E-05	2.12E-03				
	4	7.87E+01	6.02E-04	4.74E-02				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	3.83E+01	1.33E-08	5.09E-07	7.18E-03	1.50E+02	3.42E-05	15
	2	1.91E+02	3.79E-05	7.25E-03				
	3	2.21E+02	6.46E-05	1.43E-02				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	1.90E+02	4.55E-05	8.63E-03	8.61E-03	1.80E+02	4.79E-05	30
	2	1.71E+02	5.04E-05	8.59E-03				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	1.60E+02	5.35E-05	8.55E-03	8.55E-03	1.60E+02	5.35E-05	45
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	1.56E+02	4.72E-05	7.36E-03	7.36E-03	1.56E+02	4.72E-05	60
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	1.57E+02	3.65E-05	5.74E-03	5.74E-03	1.57E+02	3.65E-05	90
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	1.64E+02	3.40E-05	5.58E-03	5.58E-03	1.64E+02	3.40E-05	120
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.77E+02	3.68E-05	6.51E-03	6.51E-03	1.77E+02	3.68E-05	180
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.96E+02	4.16E-05	8.15E-03	8.15E-03	1.96E+02	4.16E-05	240
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	2.34E+02	3.79E-05	8.86E-03	8.86E-03	2.34E+02	3.79E-05	360
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	2.77E+02	4.08E-05	1.13E-02	1.13E-02	2.77E+02	4.08E-05	480
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	3.66E+02	3.64E-05	1.33E-02	1.33E-02	3.66E+02	3.64E-05	720
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	4.57E+02	4.26E-05	1.95E-02	1.95E-02	4.57E+02	4.26E-05	960

Figura A2.4- Tabla para Probeta 3 – Mg puro en solución Kokubo. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - P1 - Mg fosfatado pH 11								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) 0 seg	1	4.87E+05	3.60E-09	1.76E-03	1.16E+00	9.58E+06	1.33E-05	0
	2	2.38E+07	1.88E-07	4.48E+00				
	3	1.40E+07	1.06E-08	1.49E-01				
	4	6.39E+01	5.28E-05	3.38E-03				
P1 -Mg en Kokubo (2) 15 min	1	6.73E+01	1.44E-04	9.66E-03	4.06E-02	5.05E+01	1.13E-03	15
	2	3.38E+01	2.12E-03	7.16E-02				
P1 -Mg en Kokubo (3) 30 min	1	8.76E+01	1.83E-04	1.60E-02	2.60E-02	2.25E+03	9.57E-05	30
	2	4.41E+03	8.14E-06	3.59E-02				
P1 -Mg en Kokubo (4) 45 min	1	8.85E+01	9.06E-05	8.02E-03	5.29E-01	1.11E+02	3.97E-03	45
	2	1.34E+02	7.84E-03	1.05E+00				
P1 -Mg en Kokubo (5) 1 h	1	9.58E+01	8.28E-05	7.93E-03	4.98E+00	6.14E+02	4.43E-03	60
	2	1.13E+03	8.79E-03	9.95E+00				
P1 -Mg en Kokubo (6) 1.5 h	1	1.06E+02	7.67E-05	8.16E-03	1.30E+00	2.16E+02	4.01E-03	90
	2	3.25E+02	7.94E-03	2.58E+00				
P1 -Mg en Kokubo (7) 2 h	1	1.17E+02	6.12E-05	7.12E-03	9.52E-02	4.85E+02	1.38E-04	120
	2	8.53E+02	2.15E-04	1.83E-01				
P1 -Mg en Kokubo (8) 3 h	1	1.33E+02	5.56E-05	7.37E-03	3.10E+00	5.65E+02	3.13E-03	180
	2	9.98E+02	6.20E-03	6.19E+00				
P1 -Mg en Kokubo (9) 4 h	1	1.51E+02	5.82E-05	8.78E-03	1.52E+00	3.37E+02	2.92E-03	240
	2	5.24E+02	5.78E-03	3.02E+00				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	1.71E+02	7.16E-05	1.23E-02	1.23E+00	4.10E+02	1.92E-03	360
	2	6.49E+02	3.77E-03	2.45E+00				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	1.73E+02	5.82E-05	1.01E-02	3.69E-01	1.97E+02	1.67E-03	480
	2	2.22E+02	3.28E-03	7.28E-01				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	1.66E+02	8.12E-05	1.35E-02	2.64E-01	1.60E+02	1.72E-03	720
	2	1.53E+02	3.36E-03	5.14E-01				

Figura A2.5- Tabla para Probeta 1 – Mg fosfatado a pH 11. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 2 - P2 - Mg fosfatado pH 11								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P2 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	3.04E+05	7.57E-10	2.30E-04	2.33E-01	1.21E+06	1.10E-07	0
	2	2.12E+06	2.19E-07	4.65E-01				
P2 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	7.40E+05	4.12E-10	3.05E-04	5.18E-03	5.20E+05	4.09E-10	15
	2	2.99E+05	4.06E-10	1.21E-04				
P2 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	1.02E+06	2.61E-10	2.66E-04	4.42E-04	1.87E+06	2.44E-10	30
	2	2.71E+06	2.28E-10	6.18E-04				
P2 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	1.77E+06	7.07E-10	1.25E-03	6.28E-04	1.57E+06	3.55E-10	45
	2	1.36E+06	3.84E-12	5.24E-06				
P2 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	1.55E+06	1.66E-10	2.57E-04	6.42E-04	1.65E+06	3.38E-10	60
	2	1.97E+06	8.45E-10	1.66E-03				
	3	1.43E+06	3.67E-12	5.25E-06				
P2 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	1.70E+06	1.25E-10	2.13E-04	1.16E-03	1.96E+06	5.38E-10	90
	2	2.22E+06	9.52E-10	2.12E-03				
P2 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	2.22E+06	2.06E-10	4.59E-04	4.72E-04	4.17E+06	1.43E-10	120
	2	6.11E+06	7.96E-11	4.86E-04				
P2 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	4.04E+06	1.79E-09	7.25E-03	4.36E-02	3.29E+07	1.54E-09	180
	2	6.17E+07	1.30E-09	7.99E-02				
P2 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	2.47E+06	1.05E-10	2.59E-04	1.83E-03	1.91E+07	1.00E-10	240
	2	3.57E+07	9.55E-11	3.41E-03				
P2 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	3.91E+06	3.25E-10	1.27E-03	1.44E-01	7.70E+06	1.27E-08	360
	2	1.15E+07	2.50E-08	2.88E-01				
P2 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	3.81E+06	1.25E-10	4.76E-04	1.22E-01	9.91E+06	7.64E-09	480
	2	1.60E+07	1.52E-08	2.43E-01				
P2 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	2.50E+06	2.26E-10	5.63E-04	1.81E-02	5.68E+07	2.73E-10	720
	2	1.11E+08	3.21E-10	3.57E-02				
P2 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	4.34E+06	2.02E-10	8.78E-04	1.88E-02	3.43E+07	3.87E-10	960
	2	6.43E+07	5.72E-10	3.68E-02				

Figura A2.6- Tabla para Probeta 2 – Mg fosfatado a pH 11. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 3 - P3 - Mg fosfatado pH 11								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P3 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	1.16E+03	1.76E-05	2.04E-02	1.03E-01	1.44E+03	6.27E-05	0
	2	1.73E+03	1.08E-04	1.86E-01				
P3 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	1.66E+03	8.24E-05	1.37E-01	5.18E-03	1.96E+03	9.31E-05	15
	2	2.26E+03	1.04E-04	2.35E-01				
P3 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	1.05E+03	6.24E-05	6.54E-02	6.54E-02	1.05E+03	6.24E-05	30
P3 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	6.81E+02	5.26E-05	3.58E-02	2.84E-01	7.96E+02	3.19E-04	45
	2	9.10E+02	5.85E-04	5.33E-01				
P3 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	5.28E+02	5.26E-05	2.78E-02	2.20E-01	5.33E+02	4.09E-04	60
	2	5.38E+02	7.65E-04	4.12E-01				
P3 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	3.50E+02	4.53E-05	1.59E-02	1.78E-01	3.57E+02	4.91E-04	90
	2	3.63E+02	9.36E-04	3.40E-01				
P3 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	2.37E+02	3.80E-05	9.00E-03	1.45E-01	2.30E+02	6.52E-04	120
	2	2.22E+02	1.27E-03	2.81E-01				
P3 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.96E+02	4.54E-05	8.92E-03	1.57E-01	1.91E+02	8.39E-04	180
	2	1.87E+02	1.63E-03	3.05E-01				
P3 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	2.04E+02	4.98E-05	1.02E-02	2.68E-01	1.99E+02	1.39E-03	240
	2	1.93E+02	2.72E-03	5.26E-01				
P3 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	2.39E+02	5.64E-05	1.35E-02	4.70E-01	2.82E+02	1.45E-03	360
	2	3.26E+02	2.85E-03	9.27E-01				
P3 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	2.66E+02	4.70E-05	1.25E-02	7.97E-01	3.72E+02	1.68E-03	480
	2	4.78E+02	3.31E-03	1.58E+00				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	3.34E+02	4.52E-05	1.51E-02	1.74E+00	8.48E+02	1.30E-03	720
	2	1.36E+03	2.55E-03	3.47E+00				

Figura 2.7- Tabla para Probeta 3 – Mg fosfatado a pH 11. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - P1 - Mg fosfatado pH 9								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 - Mg fosfatado pH 9 (1) - 0 seg	1	2.45E+06	1.35E-11	3.32E-05	2.05E+00	2.26E+07	4.19E-08	0
	2	3.27E+06	1.89E-09	6.18E-03				
	3	2.04E+07	5.62E-08	1.15E+00				
	4	6.44E+07	1.10E-07	7.06E+00				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (2) - 15 min	1	4.01E+06	4.42E-11	1.77E-04	2.63E-03	5.27E+07	3.17E-11	15
	2	5.75E+05	5.77E-13	3.32E-07				
	3	1.53E+08	5.03E-11	7.72E-03				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (3) - 30 min	1	1.42E+07	4.61E-10	6.53E-03	3.33E+00	6.92E+07	4.13E-08	30
	2	4.16E+07	7.96E-08	3.31E+00				
	3	1.52E+08	4.40E-08	6.68E+00				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (4) - 45 min	1	1.73E+07	5.11E-10	8.83E-03	1.40E+01	5.42E+07	1.34E-07	45
	2	1.73E+07	8.34E-08	1.44E+00				
	3	1.28E+08	3.18E-07	4.07E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (5) - 1 h	1	2.05E+07	5.58E-10	1.14E-02	6.92E+00	2.15E+08	1.72E-08	60
	2	4.09E+08	3.38E-08	1.38E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (6) - 1.5 h	1	2.50E+07	5.45E-10	1.36E-02	9.41E+00	2.39E+08	2.30E-08	90
	2	7.01E+07	6.01E-10	4.21E-02				
	3	3.83E+07	4.71E-08	1.80E+00				
	4	8.21E+08	4.36E-08	3.58E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (7) - 2 h	1	2.42E+07	2.23E-10	5.38E-03	1.11E+01	2.12E+08	1.95E-08	120
	2	3.34E+07	5.82E-10	1.94E-02				
	3	5.79E+08	5.77E-08	3.34E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (8) - 3 h	1	2.32E+07	1.97E-10	4.59E-03	7.19E+00	1.33E+08	1.97E-08	180
	2	2.77E+07	3.25E-10	8.99E-03				
	3	1.00E+07	1.76E-08	1.76E-01				
	4	4.71E+08	6.07E-08	2.86E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (9) - 4 h	1	3.04E+07	3.98E-10	1.21E-02	9.67E+00	2.16E+08	2.43E-08	240
	2	3.11E+06	2.56E-08	7.95E-02				
	3	6.15E+08	4.70E-08	2.89E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (10) - 6 h	1	2.88E+07	3.11E-10	8.95E-03	2.64E+01	4.83E+08	2.83E-08	360
	2	9.38E+08	5.63E-08	5.28E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (11) - 8 h	1	3.54E+07	3.64E-10	1.29E-02	2.63E+01	4.61E+08	3.52E-08	480
	2	7.08E+07	4.60E-08	3.26E+00				
	3	1.28E+09	5.92E-08	7.56E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (12) - 12 h	1	3.40E+07	3.56E-10	1.21E-02	9.82E+00	2.29E+08	1.61E-08	720
	2	3.37E+07	4.98E-10	1.68E-02				
	3	6.19E+08	4.76E-08	2.94E+01				
P1 - Mg fosfatado pH 9 (13) - 16 h	1	5.48E+07	2.47E-10	1.35E-02	1.35E-02	5.48E+07	2.47E-10	960

Figura A2.8- Tabla para Probeta 1 – Mg fosfatado a pH 9. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 2 - P2 - Mg fosfatado pH 9								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P2 - Mg fosfatado pH 9 (1) - 0 seg	1	2.35E+02	2.55E-05	5.99E-03	7.79E-02	1.57E+02	6.29E-04	0
	2	6.14E+01	8.66E-04	5.32E-02				
	3	1.75E+02	9.96E-04	1.74E-01				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (2) - 15 min	1	6.48E+02	6.55E-05	4.25E-02	2.40E-02	5.03E+02	4.06E-05	15
	2	3.57E+02	1.57E-05	5.60E-03				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (3) - 30 min	1	6.00E+01	4.83E-07	2.90E-05	8.16E-03	3.91E+02	1.37E-05	30
	2	6.90E+02	2.72E-05	1.87E-02				
	3	4.23E+02	1.35E-05	5.72E-03				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (4) - 45 min	1	9.07E+02	3.31E-05	3.01E-02	1.85E-01	8.58E+02	3.30E-04	45
	2	1.15E+03	4.33E-05	4.97E-02				
	3	5.20E+02	9.15E-04	4.76E-01				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (5) - 1 h	1	8.13E+02	3.61E-05	2.94E-02	2.36E-01	1.42E+03	1.27E-04	60
	2	2.04E+03	2.17E-04	4.42E-01				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (6) - 1.5 h	1	6.10E+02	3.60E-05	2.19E-02	2.05E-01	1.09E+03	1.41E-04	90
	2	1.57E+03	2.47E-04	3.88E-01				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (7) - 2 h	1	5.36E+02	3.93E-05	2.11E-02	2.83E-01	7.55E+02	2.99E-04	120
	2	9.73E+02	5.59E-04	5.44E-01				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (8) - 3 h	1	5.00E+02	5.48E-05	2.74E-02	1.52E+00	1.62E+03	5.75E-04	180
	2	2.75E+03	1.10E-03	3.01E+00				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (9) - 4 h	1	4.91E+02	5.39E-05	2.65E-02	1.12E+00	2.07E+03	3.29E-04	240
	2	3.65E+03	6.05E-04	2.21E+00				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (10) - 6 h	1	5.38E+02	4.30E-05	2.32E-02	6.55E-01	7.38E+02	7.08E-04	360
	2	9.38E+02	1.37E-03	1.29E+00				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (11) - 8 h	1	5.23E+02	3.40E-05	1.78E-02	3.54E+00	3.85E+03	5.10E-04	480
	2	7.17E+03	9.85E-04	7.07E+00				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (12) - 12 h	1	5.47E+02	4.52E-05	2.47E-02	2.88E+00	2.86E+03	5.78E-04	720
	2	5.17E+03	1.11E-03	5.74E+00				
P2 - Mg fosfatado pH 9 (13) - 16 h	1	4.56E+02	3.89E-05	1.77E-02	7.75E-01	7.67E+02	7.30E-04	960
	2	1.08E+03	1.42E-03	1.53E+00				

Figura A2.9- Tabla para Probeta 2 – Mg fosfatado a pH 9. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 3 - P3 - Mg fosfatado pH 9								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P3 - Mg fosfatado pH 9 (1) - 0 seg	1	2.14E+06	6.85E-10	1.46E-03	1.93E+01	1.48E+08	8.76E-08	0
	2	2.21E+08	2.12E-07	4.68E+01				
	3	2.21E+08	5.06E-08	1.12E+01				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (2) - 15 min	1	7.27E+06	7.37E-10	5.36E-03	6.43E+00	6.14E+07	6.70E-08	15
	2	1.07E+08	1.42E-07	1.52E+01				
	3	6.96E+07	5.83E-08	4.06E+00				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (3) - 30 min	1	1.04E+07	3.55E-10	3.70E-03	8.00E+00	9.62E+07	5.82E-08	30
	2	1.34E+08	1.10E-07	1.48E+01				
	3	1.45E+08	6.40E-08	9.24E+00				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (4) - 45 min	1	1.38E+07	4.21E-10	5.82E-03	4.59E+00	8.78E+07	6.32E-08	45
	2	1.05E+07	1.38E-07	1.44E+00				
	3	2.39E+08	5.15E-08	1.23E+01				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (5) - 1 h	1	1.46E+07	3.30E-10	4.83E-03	6.30E-03	5.72E+08	1.69E-10	60
	2	1.13E+09	6.88E-12	7.76E-03				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (6) - 1.5 h	1	1.61E+07	4.17E-10	6.71E-03	1.66E+00	2.92E+07	3.92E-08	90
	2	4.24E+07	7.81E-08	3.31E+00				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (7) - 2 h	1	1.64E+07	2.56E-10	4.20E-03	8.10E+00	9.91E+07	4.47E-08	120
	2	1.82E+08	8.91E-08	1.62E+01				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (8) - 3 h	1	1.81E+07	3.58E-10	6.48E-03	1.83E+00	2.81E+07	4.82E-08	180
	2	3.81E+07	9.61E-08	3.66E+00				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (9) - 4 h	1	2.06E+07	2.61E-10	5.37E-03	1.48E+00	3.01E+07	3.73E-08	240
	2	3.97E+07	7.43E-08	2.95E+00				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (10) - 6 h	1	6.72E+06	5.64E-12	3.79E-05	9.14E-03	1.71E+07	3.33E-10	360
	2	2.76E+07	6.61E-10	1.82E-02				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (11) - 8 h	1	2.16E+07	3.62E-10	7.83E-03	2.09E+00	3.49E+07	4.36E-08	480
	2	4.81E+07	8.69E-08	4.18E+00				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (12) - 12 h	1	2.24E+07	2.80E-10	6.28E-03	1.06E+00	2.15E+07	5.14E-08	720
	2	2.07E+07	1.03E-07	2.12E+00				
P3 - Mg fosfatado pH 9 (13) - 16 h	1	2.95E+07	2.43E-10	7.14E-03	1.34E-01	1.93E+07	1.43E-08	960
	2	9.16E+06	2.84E-08	2.60E-01				

Figura A2.10- Tabla para Probeta 3 – Mg fosfatado a pH 9. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - P1 - Mg fosfatado pH 8								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	2.17E+02	3.07E-05	6.66E-03	3.20E-01	3.15E+02	7.83E-04	0
	2	4.12E+02	1.54E-03	6.33E-01				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	2.29E+03	1.55E-05	3.53E-02	1.10E-01	2.97E+03	3.43E-05	15
	2	3.19E+03	2.59E-05	8.26E-02				
	3	3.43E+03	6.16E-05	2.11E-01				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	2.39E+03	1.66E-05	3.97E-02	1.70E-01	3.24E+03	4.49E-05	30
	2	4.09E+03	7.32E-05	3.00E-01				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	2.43E+03	1.74E-05	4.24E-02	2.22E-01	3.39E+03	5.60E-05	45
	2	3.45E+03	2.95E-05	1.02E-01				
	3	4.30E+03	1.21E-04	5.21E-01				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	2.79E+03	1.81E-05	5.06E-02	2.36E-01	5.07E+03	3.64E-05	60
	2	3.76E+03	2.69E-05	1.01E-01				
	3	8.66E+03	6.43E-05	5.57E-01				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	2.82E+03	1.70E-05	4.79E-02	3.16E-01	3.16E+03	9.21E-05	90
	2	3.50E+03	1.67E-04	5.85E-01				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	2.70E+03	1.86E-05	5.02E-02	1.29E+00	7.50E+03	1.01E-04	120
	2	5.33E+03	3.17E-05	1.69E-01				
	3	1.45E+04	2.53E-04	3.66E+00				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.92E+03	2.33E-05	4.47E-02	4.47E-02	1.92E+03	2.33E-05	180
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	9.32E+02	3.88E-05	3.61E-02	2.57E-01	1.25E+03	1.72E-04	240
	2	1.57E+03	3.05E-04	4.79E-01				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	5.47E+02	3.92E-05	2.14E-02	2.47E-01	6.02E+02	3.79E-04	360
	2	6.57E+02	7.18E-04	4.72E-01				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	4.74E+02	4.19E-05	1.99E-02	3.83E-01	4.31E+02	9.79E-04	480
	2	3.89E+02	1.92E-03	7.45E-01				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	4.51E+02	3.36E-05	1.52E-02	3.68E-01	6.65E+02	4.27E-04	720
	2	8.79E+02	8.19E-04	7.20E-01				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	4.57E+02	4.26E-05	1.95E-02	1.95E-02	4.57E+02	4.26E-05	960

Figura A2.11- Tabla para Probeta 1 – Mg fosfatado a pH 8. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 2 - P2 - Mg fosfatado pH 8								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	1.64E+07	3.16E-10	5.17E-03	5.70E-03	1.66E+07	3.42E-10	0
	2	1.69E+07	3.68E-10	6.23E-03				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	2.63E+07	2.14E-10	5.63E-03	2.86E+00	2.38E+08	1.18E-08	15
	2	1.79E+07	2.30E-08	4.11E-01				
	3	6.71E+08	1.22E-08	8.15E+00				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	4.11E+07	2.21E-10	9.07E-03	2.83E+00	8.50E+07	3.97E-08	30
	2	1.96E+07	8.38E-08	1.64E+00				
	3	1.94E+08	3.51E-08	6.83E+00				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	7.82E+07	2.27E-10	1.78E-02	4.18E+00	1.39E+08	2.92E-08	45
	2	2.78E+07	5.19E-08	1.44E+00				
	3	3.11E+08	3.56E-08	1.11E+01				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	1.11E+08	1.70E-10	1.89E-02	2.25E+01	4.74E+08	3.93E-08	60
	2	3.36E+07	6.67E-08	2.24E+00				
	3	1.28E+09	5.10E-08	6.52E+01				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	1.62E+08	1.49E-10	2.41E-02	9.62E-02	8.90E+07	5.45E-09	90
	2	1.57E+07	1.08E-08	1.68E-01				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	1.51E+08	1.46E-10	2.19E-02	1.39E+00	3.65E+08	2.07E-09	120
	2	2.53E+08	1.10E-10	2.78E-02				
	3	6.90E+08	5.95E-09	4.11E+00				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.35E+08	6.43E-11	8.70E-03	2.73E-02	1.05E+08	3.38E-10	180
	2	7.48E+07	6.13E-10	4.58E-02				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.59E+08	9.32E-11	1.48E-02	1.94E-01	9.12E+07	2.51E-09	240
	2	9.12E+07	5.79E-09	5.28E-01				
	3	2.32E+07	1.64E-09	3.81E-02				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	2.15E+08	1.06E-10	2.28E-02	1.49E-02	1.69E+08	8.13E-11	360
	2	1.23E+08	5.62E-11	6.89E-03				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	1.57E+08	5.81E-11	9.11E-03	1.19E-02	1.70E+08	6.88E-11	480
	2	1.84E+08	7.95E-11	1.46E-02				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	2.16E+08	1.63E-10	3.50E-02	3.50E-02	2.16E+08	1.63E-10	720
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	8.63E+07	1.11E-10	9.56E-03	3.40E-02	1.68E+08	1.86E-10	960
	2	2.11E+08	1.02E-10	2.16E-02				
	3	2.06E+08	3.44E-10	7.08E-02				

Figura A2.12- Tabla para Probeta 2 – Mg fosfatado a pH 8. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 3 - P3 - Mg fosfatado pH 8								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	9.50E+06	1.43E-10	1.36E-03	5.40E+00	4.63E+07	4.64E-08	0
	2	1.24E+07	8.62E-10	1.07E-02				
	3	1.17E+08	1.38E-07	1.62E+01				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	1.12E+07	5.72E-11	6.41E-04	5.93E-03	1.75E+07	2.64E-10	15
	2	2.38E+07	4.72E-10	1.12E-02				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	1.45E+07	8.66E-11	1.25E-03	5.66E-03	2.18E+07	2.16E-10	30
	2	2.92E+07	3.45E-10	1.01E-02				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	8.28E+06	2.37E-11	1.96E-04	7.62E-03	2.30E+07	2.11E-10	45
	2	3.77E+07	3.99E-10	1.50E-02				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	1.07E+07	4.11E-11	4.39E-04	4.95E-03	2.45E+07	1.44E-10	60
	2	3.84E+07	2.46E-10	9.45E-03				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	2.41E+07	6.80E-11	1.64E-03	5.47E-03	3.14E+07	1.54E-10	90
	2	3.88E+07	2.40E-10	9.31E-03				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	4.06E+07	2.59E-10	1.05E-02	1.48E+01	6.06E+07	1.84E-07	120
	2	8.06E+07	3.68E-07	2.97E+01				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	4.17E+07	2.56E-10	1.07E-02	1.48E+01	1.63E+08	5.23E-08	180
	2	2.83E+08	1.04E-07	2.95E+01				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	4.08E+07	1.58E-10	6.46E-03	1.50E+01	2.08E+08	2.83E-08	240
	2	4.90E+07	3.20E-10	1.57E-02				
	3	5.33E+08	8.44E-08	4.50E+01				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	4.24E+07	2.65E-10	1.12E-02	1.73E+01	1.96E+08	4.97E-08	360
	2	3.50E+08	9.92E-08	3.47E+01				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	4.00E+07	4.04E-10	1.61E-02	3.03E+00	1.64E+08	1.07E-08	480
	2	2.88E+08	2.09E-08	6.03E+00				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	5.11E+06	5.66E-11	2.90E-04	4.65E+01	3.45E+08	8.65E-08	720
	2	1.37E+07	7.61E-10	1.04E-02				
	3	7.36E+06	2.09E-07	1.54E+00				
	4	1.35E+09	1.36E-07	1.84E+02				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	7.42E+06	5.31E-11	3.94E-04	7.42E+01	5.73E+08	9.37E-08	960
	2	1.29E+07	6.82E-10	8.79E-03				
	3	1.10E+07	2.44E-07	2.69E+00				
	4	2.26E+09	1.30E-07	2.94E+02				

Figura A2.13- Tabla para Probeta 3 – Mg fosfatado a pH 8. Aproximaciones de semicírculo para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - Mg en solgel TiO ₂ 30min inmersión - P1								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	2.36E+02	3.38E-06	7.96E-04	1.44E-01	9.34E+01	5.19E-03	0
	2	1.62E+01	1.17E-03	1.91E-02				
	3	2.86E+01	1.44E-02	4.12E-01				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	1.78E+02	3.92E-05	6.96E-03	2.07E-01	1.90E+02	1.03E-03	15
	2	2.01E+02	2.03E-03	4.08E-01				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	9.71E+01	7.59E-05	7.37E-03	7.65E-03	7.55E+03	3.82E-05	30
	2	1.50E+04	5.29E-07	7.93E-03				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	1.15E+02	8.61E-05	9.91E-03	3.82E-02	5.63E+02	7.59E-05	45
	2	1.01E+03	6.58E-05	6.65E-02				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	1.19E+02	6.50E-05	7.70E-03	1.75E+00	3.40E+02	3.15E-03	60
	2	5.60E+02	6.23E-03	3.49E+00				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	1.22E+02	4.03E-05	4.92E-03	5.52E+00	1.16E+03	2.54E-03	90
	2	2.19E+03	5.05E-03	1.10E+01				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	1.49E+02	7.81E-05	1.16E-02	6.05E-02	1.09E+03	6.60E-05	120
	2	2.03E+03	5.39E-05	1.09E-01				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.61E+02	5.68E-05	9.16E-03	4.31E-01	1.98E+02	1.84E-03	180
	2	2.35E+02	3.63E-03	8.52E-01				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.89E+02	8.03E-05	1.52E-02	3.49E-01	1.98E+02	1.69E-03	240
	2	2.07E+02	3.29E-03	6.82E-01				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	2.23E+02	8.87E-05	1.98E-02	3.62E-01	2.11E+02	1.83E-03	360
	2	1.98E+02	3.56E-03	7.04E-01				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	2.28E+02	5.33E-05	1.21E-02	3.90E-01	2.65E+02	1.29E-03	480
	2	3.03E+02	2.54E-03	7.68E-01				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	2.63E+02	5.39E-05	1.42E-02	3.91E-01	2.84E+02	1.29E-03	720
	2	3.04E+02	2.53E-03	7.69E-01				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	2.79E+02	4.91E-05	1.37E-02	3.20E-01	2.86E+02	1.09E-03	960
	2	2.93E+02	2.14E-03	6.26E-01				

Figura A2.14- Tabla para Probeta 1 – Mg recubierto con capa de solgel TiO₂ de 30min de inmersión. Resultados obtenidos de realizar aproximaciones de semicírculo a diagramas de Nyquist para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 2 - Mg en solgel TiO ₂ 1h inmersión - P1								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	s
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	8.23E+01	5.18E-06	4.26E-04	1.08E-02	3.33E+01	9.39E-04	0
	2	6.06E+00	4.05E-07	2.45E-06				
	3	1.14E+01	2.81E-03	3.21E-02				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	6.97E+01	4.55E-05	3.17E-03	5.56E-02	3.70E+01	1.23E-02	15
	2	4.41E+00	2.45E-02	1.08E-01				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	7.46E+01	4.21E-05	3.14E-03	5.07E-02	4.13E+01	6.24E-03	30
	2	7.90E+00	1.24E-02	9.82E-02				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	8.61E+01	6.60E-05	5.68E-03	2.02E-02	3.64E+01	2.33E-03	45
	2	1.50E+01	9.59E-06	1.44E-04				
	3	7.93E+00	6.91E-03	5.48E-02				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	9.22E+01	5.33E-05	4.91E-03	4.12E-01	5.02E+01	4.93E-02	60
	2	8.30E+00	9.86E-02	8.18E-01				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	1.00E+02	4.49E-05	4.51E-03	3.06E-01	8.44E+01	4.47E-03	90
	2	6.84E+01	8.89E-03	6.08E-01				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	1.14E+02	5.77E-05	6.60E-03	4.57E-01	1.13E+02	4.08E-03	120
	2	1.12E+02	8.11E-03	9.08E-01				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.33E+02	5.34E-05	7.13E-03	2.61E+00	4.91E+02	3.10E-03	180
	2	8.49E+02	6.15E-03	5.22E+00				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.53E+02	6.30E-05	9.64E-03	6.19E+00	1.12E+03	2.99E-03	240
	2	2.09E+03	5.92E-03	1.24E+01				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	1.76E+02	5.34E-05	9.41E-03	4.00E+00	9.09E+02	2.46E-03	360
	2	1.64E+03	4.87E-03	8.00E+00				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	2.14E+02	5.42E-05	1.16E-02	3.16E-02	2.60E+03	3.23E-05	480
	2	4.98E+03	1.04E-05	5.16E-02				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	2.48E+02	5.49E-05	1.36E-02	5.79E+00	1.91E+03	1.65E-03	720
	2	3.57E+03	3.24E-03	1.16E+01				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	2.70E+02	6.16E-05	1.67E-02	3.01E+00	1.32E+03	1.30E-03	960
	2	2.37E+03	2.54E-03	6.01E+00				

Figura A2.15- Tabla para Probeta 1 – Mg recubierto con capa de solgel TiO₂ de 1h de inmersión. Resultados obtenidos de realizar aproximaciones de semicírculo a diagramas de Nyquist para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - Mg en solgel TiO ₂ + Nb 25ppm -10min inmersión P1								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	5.51E+01	2.86E-05	1.58E-03	9.90E-04	2.98E+01	5.82E-05	0
	2	4.60E+00	8.79E-05	4.04E-04				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	4.76E+01	9.32E-05	4.44E-03	9.15E-02	2.46E+01	5.81E-02	15
	2	1.54E+00	1.16E-01	1.79E-01				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	4.95E+01	6.17E-05	3.05E-03	5.87E-02	2.68E+01	1.40E-02	30
	2	4.09E+00	2.79E-02	1.14E-01				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	5.43E+01	5.75E-05	3.12E-03	1.93E-01	3.95E+01	7.76E-03	45
	2	2.48E+01	1.55E-02	3.83E-01				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	6.07E+01	5.63E-05	3.42E-03	1.92E-01	4.32E+01	7.46E-03	60
	2	2.56E+01	1.49E-02	3.81E-01				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	6.89E+01	6.65E-05	4.58E-03	3.35E+00	4.27E+02	4.29E-03	90
	2	7.86E+02	8.52E-03	6.70E+00				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	8.06E+01	5.27E-05	4.24E-03	6.07E-01	9.62E+01	5.44E-03	120
	2	1.12E+02	1.08E-02	1.21E+00				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.01E+02	7.91E-05	7.99E-03	1.12E-02	3.78E+03	4.05E-05	180
	2	7.46E+03	1.93E-06	1.44E-02				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.13E+02	6.80E-05	7.65E-03	3.54E+00	5.24E+02	3.82E-03	240
	2	9.35E+02	7.57E-03	7.07E+00				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	1.36E+02	6.52E-05	8.89E-03	3.80E+00	7.94E+02	2.65E-03	360
	2	1.45E+03	5.23E-03	7.60E+00				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	1.60E+02	6.91E-05	1.11E-02	4.98E-01	1.96E+02	2.16E-03	480
	2	2.31E+02	4.26E-03	9.85E-01				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	1.80E+02	4.83E-05	8.69E-03	2.77E-01	1.71E+02	1.70E-03	720
	2	1.63E+02	3.35E-03	5.44E-01				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	1.95E+02	5.68E-05	1.11E-02	3.91E-01	2.36E+02	1.42E-03	960
	2	2.77E+02	2.79E-03	7.71E-01				

Figura A2.16- Tabla para Probeta 1 – Mg recubierto con capa de solgel TiO₂ + 25ppm Nb de 10min de inmersión. Resultados obtenidos de realizar aproximaciones de semicírculo a diagramas de Nyquist para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - Mg en solgel TiO ₂ + Nb 25ppm -30min inmersión P1								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	5.55E+01	4.02E-05	2.23E-03	3.66E-03	2.81E+01	3.34E-03	0
	2	7.67E-01	6.64E-03	5.09E-03				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	3.93E+01	5.51E-05	2.16E-03	2.80E-01	3.26E+01	1.07E-02	15
	2	2.60E+01	2.14E-02	5.58E-01				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	4.85E+01	7.42E-05	3.59E-03	3.48E-03	2.49E+01	1.39E-03	30
	2	1.24E+00	2.71E-03	3.36E-03				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	6.04E+01	7.71E-05	4.66E-03	1.65E-02	3.93E+01	8.18E-04	45
	2	1.82E+01	1.56E-03	2.83E-02				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	5.47E+01	2.95E-05	1.62E-03	1.25E-01	4.08E+01	4.61E-03	60
	2	2.70E+01	9.20E-03	2.48E-01				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	6.80E+01	4.77E-05	3.24E-03	3.24E-03	3.42E+01	4.21E-03	90
	2	9.32E+00	6.50E-04					
	3	4.35E+01	8.33E-03					
	4	1.60E+01	7.80E-03					
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	7.75E+01	6.97E-05	5.40E-03	2.09E-01	6.75E+01	3.63E-03	120
	2	5.74E+01	7.18E-03	4.13E-01				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	8.61E+01	3.53E-05	3.04E-03	7.42E-01	1.45E+02	3.63E-03	180
	2	2.05E+02	7.23E-03	1.48E+00				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.09E+02	5.50E-05	5.97E-03	4.00E-02	8.76E+02	5.00E-05	240
	2	1.64E+03	4.50E-05	7.40E-02				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	1.41E+02	6.29E-05	8.89E-03	9.17E+00	1.42E+03	3.43E-03	360
	2	2.70E+03	6.80E-03	1.83E+01				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	1.69E+02	6.09E-05	1.03E-02	3.88E-01	2.10E+02	1.56E-03	480
	2	2.50E+02	3.06E-03	7.66E-01				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	1.95E+02	6.03E-05	1.17E-02	3.87E-01	2.28E+02	1.49E-03	720
	2	2.62E+02	2.91E-03	7.62E-01				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	2.10E+02	5.37E-05	1.13E-02	3.28E-01	2.22E+02	1.40E-03	960
	2	2.34E+02	2.75E-03	6.44E-01				

Figura A2.17- Tabla para Probeta 1 – Mg recubierto con capa de solgel TiO₂ + 25ppm Nb de 30min de inmersión. Resultados obtenidos de realizar aproximaciones de semicírculo a diagramas de Nyquist para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 2 - Mg en solgel TiO ₂ + Nb 25ppm -30min inmersión P2								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	5.54E+01	6.56E-05	3.63E-03	3.77E-02	5.20E+01	7.70E-04	0
	2	4.86E+01	1.48E-03	7.17E-02				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	6.10E+01	7.27E-05	4.43E-03	5.07E-01	7.35E+01	5.91E-03	15
	2	8.59E+01	1.17E-02	1.01E+00				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	6.82E+01	5.15E-05	3.51E-03	2.67E-01	4.19E+01	1.71E-02	30
	2	1.55E+01	3.42E-02	5.30E-01				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	7.55E+01	6.50E-05	4.91E-03	1.81E-01	5.57E+01	5.01E-03	45
	2	3.59E+01	9.96E-03	3.57E-01				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	8.36E+01	5.58E-05	4.66E-03	2.68E-01	5.37E+01	1.12E-02	60
	2	2.39E+01	2.23E-02	5.32E-01				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	9.27E+01	4.43E-05	4.11E-03	3.18E-01	5.99E+01	1.17E-02	90
	2	2.71E+01	2.33E-02	6.32E-01				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	1.08E+02	4.82E-05	5.21E-03	3.52E-01	9.42E+01	4.37E-03	120
	2	8.05E+01	8.69E-03	6.99E-01				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.38E+02	6.65E-05	9.17E-03	4.53E-01	1.36E+02	3.36E-03	180
	2	1.35E+02	6.66E-03	8.97E-01				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.64E+02	5.37E-05	8.78E-03	1.70E+00	3.76E+02	2.91E-03	240
	2	5.89E+02	5.76E-03	3.39E+00				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	2.10E+02	6.68E-05	1.40E-02	2.34E-02	3.36E+03	3.59E-05	360
	2	6.51E+03	5.02E-06	3.27E-02				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	2.37E+02	6.69E-05	1.59E-02	3.13E+00	8.54E+02	2.16E-03	480
	2	1.47E+03	4.25E-03	6.25E+00				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	2.88E+02	8.00E-05	2.30E-02	1.19E+00	5.40E+02	1.53E-03	720
	2	7.92E+02	2.97E-03	2.35E+00				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	3.18E+02	5.87E-05	1.87E-02	1.77E+00	8.81E+02	1.25E-03	960
	2	1.44E+03	2.43E-03	3.51E+00				

Figura A2.18- Tabla para Probeta 2 – Mg recubierto con capa de solgel TiO₂ + 25ppm Nb de 30min de inmersión.
 Resultados obtenidos de realizar aproximaciones de semicírculo a diagramas de Nyquist para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - Mg en solgel TiO ₂ + Nb 50ppm -10min inmersión P1								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	5.73E+01	5.90E-05	3.38E-03	1.43E-02	3.29E+01	1.50E-03	0
	2	8.57E+00	2.94E-03	2.52E-02				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	9.12E+01	4.50E-05	4.11E-03	1.34E-01	7.12E+01	2.60E-03	15
	2	5.13E+01	5.16E-03	2.65E-01				
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	1.37E+02	4.31E-05	5.91E-03	4.54E-01	1.63E+02	2.41E-03	30
	2	1.89E+02	4.78E-03	9.03E-01				
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	1.90E+02	3.98E-05	7.55E-03	9.38E-01	3.88E+02	1.61E-03	45
	2	5.87E+02	3.19E-03	1.87E+00				
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	2.43E+02	4.45E-05	1.08E-02	4.34E+00	1.89E+03	1.25E-03	60
	2	3.54E+03	2.45E-03	8.67E+00				
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	3.15E+02	3.37E-05	1.06E-02	1.69E+00	1.10E+03	9.09E-04	90
	2	1.89E+03	1.79E-03	3.36E+00				
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	3.56E+02	3.60E-05	1.28E-02	6.33E-02	1.99E+03	3.37E-05	120
	2	3.63E+03	3.14E-05	1.14E-01				
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	3.60E+02	3.22E-05	1.16E-02	1.51E-01	2.51E+02	1.05E-03	180
	2	1.41E+02	2.07E-03	2.91E-01				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	3.25E+02	3.97E-05	1.29E-02	4.22E-01	3.20E+02	1.34E-03	240
	2	3.16E+02	2.63E-03	8.31E-01				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	2.18E+02	4.20E-05	9.14E-03	5.40E-01	2.49E+02	1.94E-03	360
	2	2.79E+02	3.83E-03	1.07E+00				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	2.09E+02	3.26E-05	6.81E-03	5.21E-01	2.49E+02	1.81E-03	480
	2	2.89E+02	3.59E-03	1.04E+00				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	2.46E+02	5.51E-05	1.36E-02	2.83E+00	9.72E+02	1.69E-03	720
	2	1.70E+03	3.33E-03	5.65E+00				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	2.63E+02	4.89E-05	1.28E-02	6.30E-01	3.60E+02	1.39E-03	960
	2	4.57E+02	2.73E-03	1.25E+00				

Figura A2.19- Tabla para Probeta 1 – Mg recubierto con capa de solgel TiO₂ + 50ppm Nb de 10min de inmersión. Resultados obtenidos de realizar aproximaciones de semicírculo a diagramas de Nyquist para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

Impedancia 1 - Mg en solgel TiO ₂ + Nb 50ppm -30min inmersión P1								
No. Curva	PARTE	Rct	Cdl	Prod. RC	Prom. RC	Prom. Rct	Prom. Cdl	Evol. Testing Time
		ohms.cm ²	F/cm ²	s	s	ohms.cm ²	F/cm ²	
P1 -Mg en Kokubo (1) - 0 seg	1	5.61E+01	4.94E-05	2.77E-03	1.77E-03	2.83E+01	6.50E-04	0
	2	6.18E-01	1.25E-03	7.72E-04				
P1 -Mg en Kokubo (2) - 15 min	1	5.12E+01	5.23E-05	2.68E-03	2.68E-03	5.12E+01	5.23E-05	15
P1 -Mg en Kokubo (3) - 30 min	1	6.20E+01	4.97E-05	3.08E-03	3.08E-03	6.20E+01	4.97E-05	30
P1 -Mg en Kokubo (4) - 45 min	1	7.60E+01	6.53E-05	4.96E-03	4.96E-03	7.60E+01	6.53E-05	45
P1 -Mg en Kokubo (5) - 1 h	1	8.72E+01	5.84E-05	5.09E-03	5.09E-03	8.72E+01	5.84E-05	60
P1 -Mg en Kokubo (6) - 1.5 h	1	1.02E+02	4.16E-05	4.23E-03	4.23E-03	1.02E+02	4.16E-05	90
P1 -Mg en Kokubo (7) - 2 h	1	1.20E+02	4.45E-05	5.34E-03	5.34E-03	1.20E+02	4.45E-05	120
P1 -Mg en Kokubo (8) - 3 h	1	1.50E+02	5.49E-05	8.23E-03	1.02E-01	6.35E+02	1.15E-04	180
	2	1.12E+03	1.74E-04	1.95E-01				
P1 -Mg en Kokubo (9) - 4 h	1	1.76E+02	4.62E-05	8.14E-03	4.03E-01	2.04E+02	1.74E-03	240
	2	2.32E+02	3.44E-03	7.97E-01				
P1 -Mg en Kokubo (10) - 6 h	1	2.23E+02	5.04E-05	1.12E-02	7.31E-01	3.02E+02	1.93E-03	360
	2	3.81E+02	3.81E-03	1.45E+00				
P1 -Mg en Kokubo (11) - 8 h	1	2.61E+02	4.67E-05	1.22E-02	3.14E+00	9.91E+02	1.84E-03	480
	2	1.72E+03	3.64E-03	6.27E+00				
P1 -Mg en Kokubo (12) - 12 h	1	3.29E+02	4.23E-05	1.39E-02	9.37E-01	5.03E+02	1.39E-03	720
	2	6.77E+02	2.75E-03	1.86E+00				
P1 -Mg en Kokubo (13) - 16 h	1	3.68E+02	4.01E-05	1.48E-02	2.68E+00	1.52E+03	1.02E-03	960
	2	2.67E+03	2.01E-03	5.35E+00				

Figura A2.20- Tabla para Probeta 1 – Mg recubierto con capa de solgel TiO₂ + 50ppm Nb de 30min de inmersión. Resultados obtenidos de realizar aproximaciones de semicírculo a diagramas de Nyquist para obtención de parámetros de circuitos equivalentes, en algunos casos, más de 1 parámetro por curva.

A3. Gráficas de Rp para cada sistema: $E(V)$ vs $i (A/cm^2)$

PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

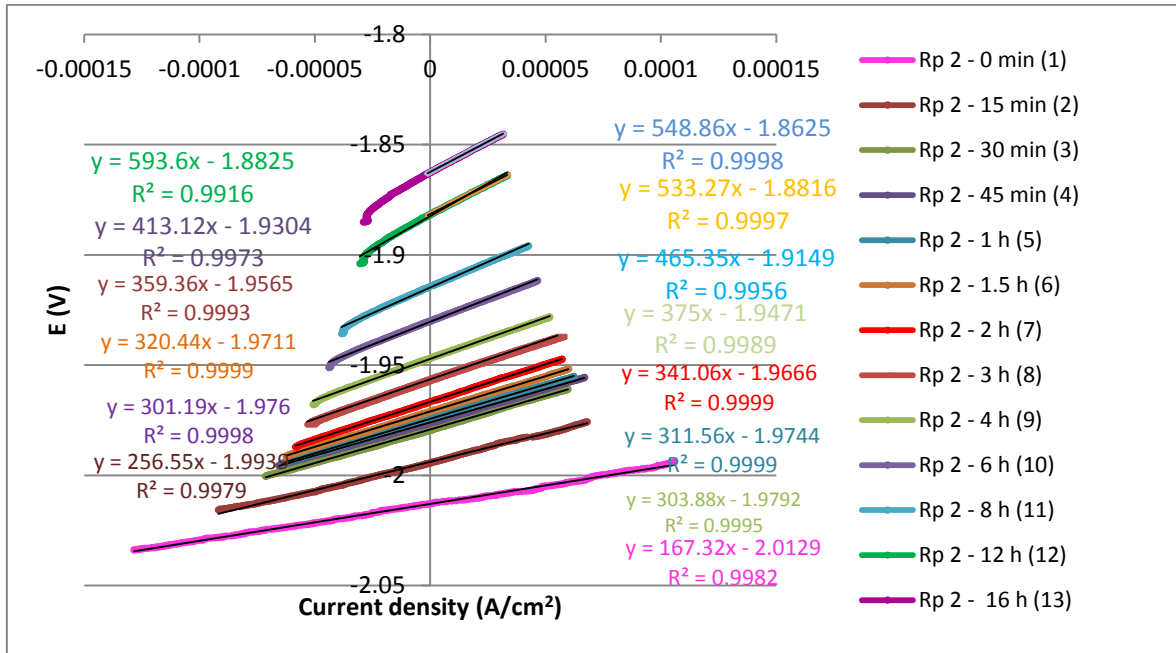


Figura A3.1 - Diagramas Rp Probeta 2 – Mg puro, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

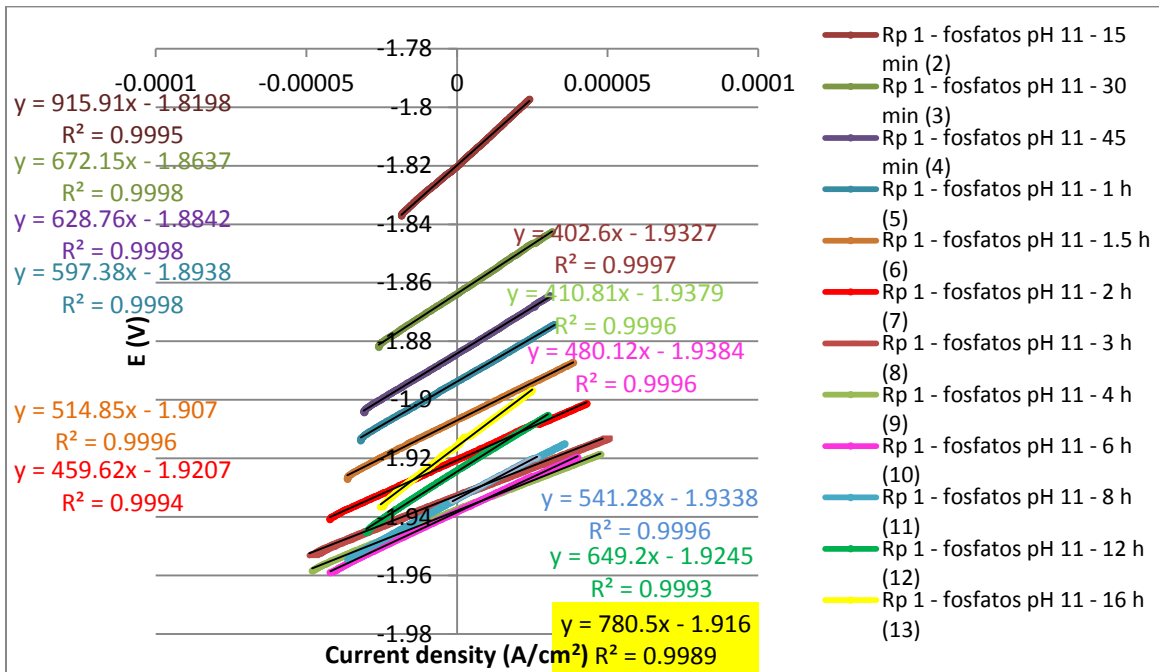


Figura A3.2 - Diagramas Rp Probeta 1 – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 11, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

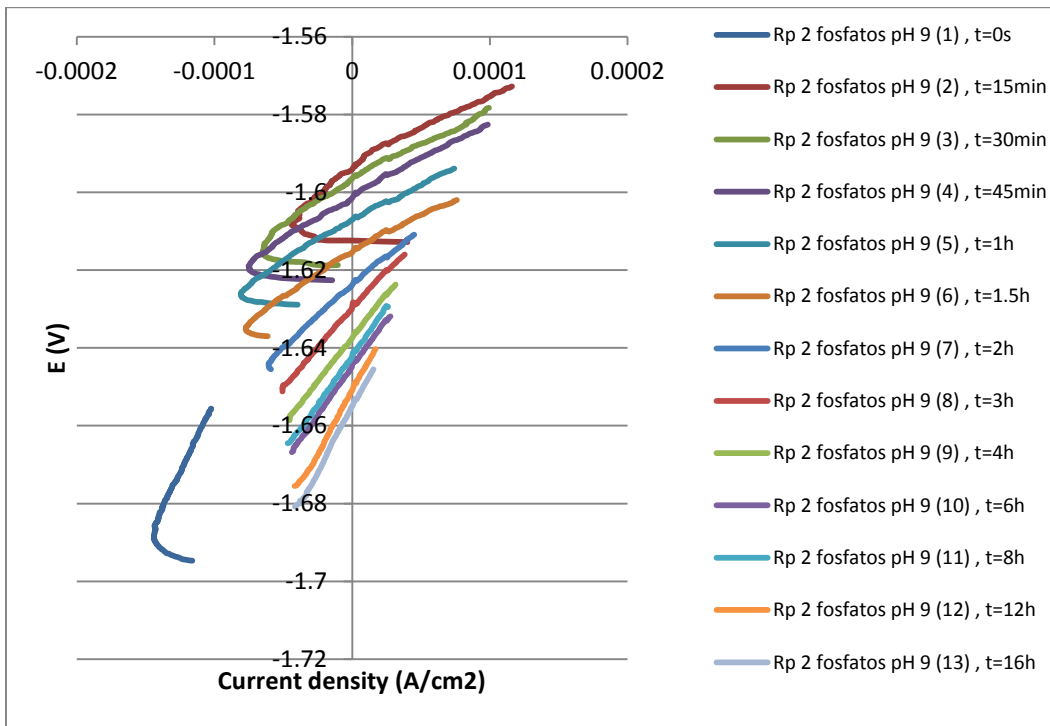


Figura A3.3 - Diagramas Rp Probeta 2 – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 9, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

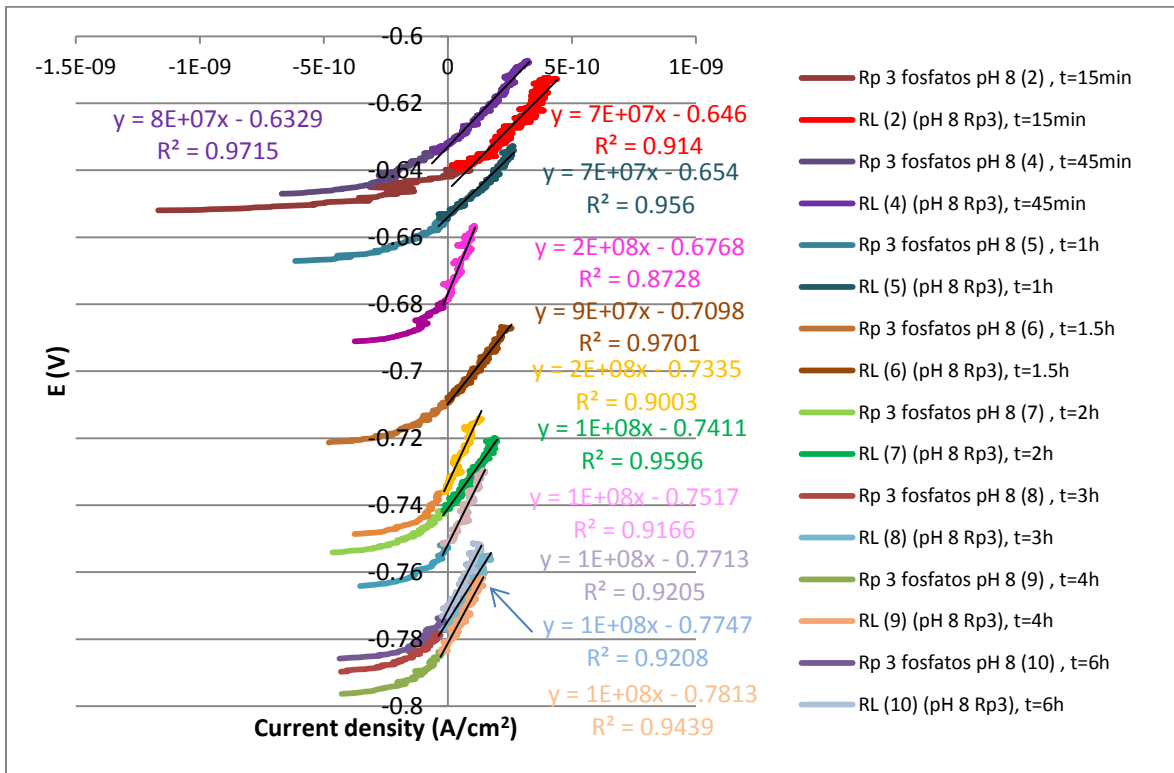


Figura A3.4 - Diagramas Rp Probeta 3 – Mg modificado químicamente a nivel de superficie con solución de fosfatos a pH 8, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

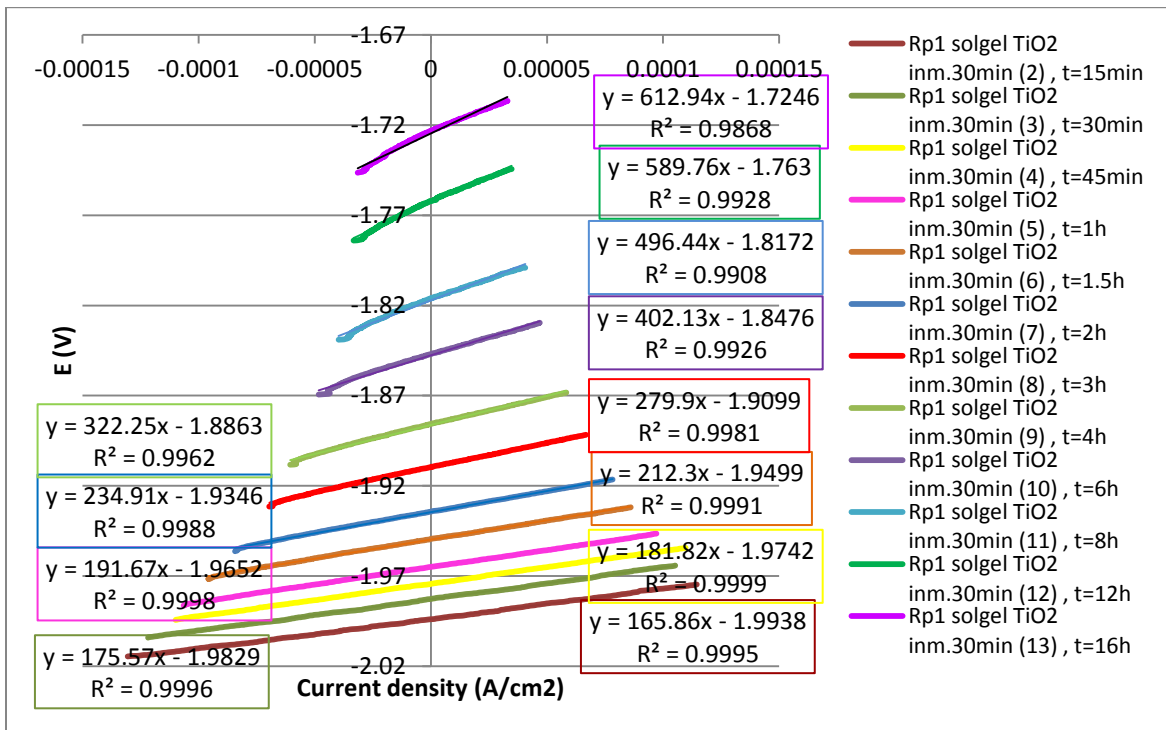


Figura A3.5 - Diagramas Rp Probeta 2 – Mg recubierto con película de TiO₂ por via solgel sin dopante a 30min. de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

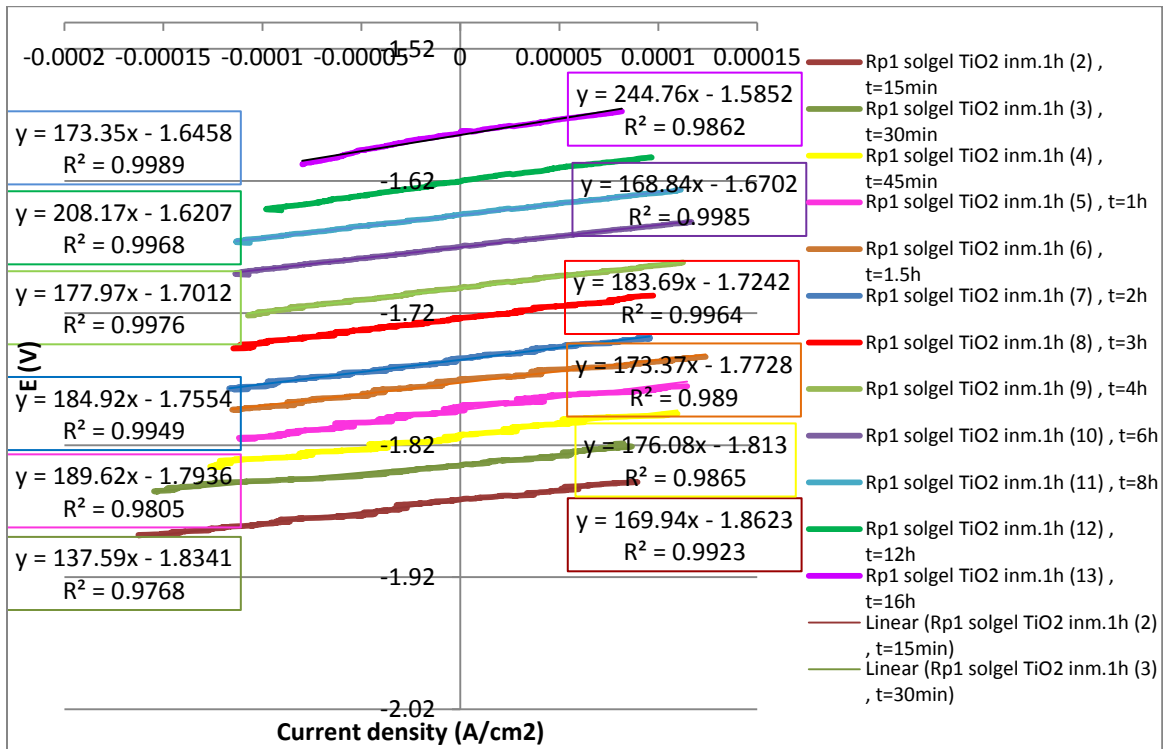


Figura A3.6 - Diagramas Rp Probeta 3 – Mg recubierto con película de TiO₂ por via solgel sin dopante a 60min. de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

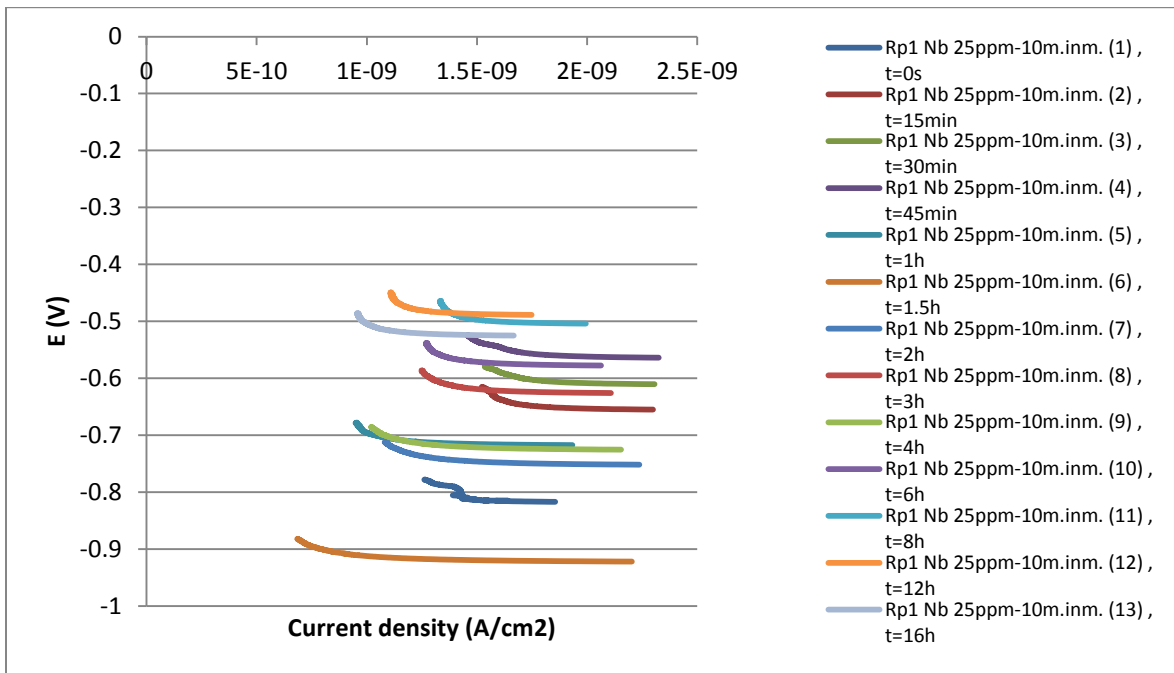


Figura A3.7 - Diagramas Rp Probeta 2 – Mg recubierto con película de TiO₂ por via solgel con 25ppm de NbCl₅ como dopante a 10min. de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

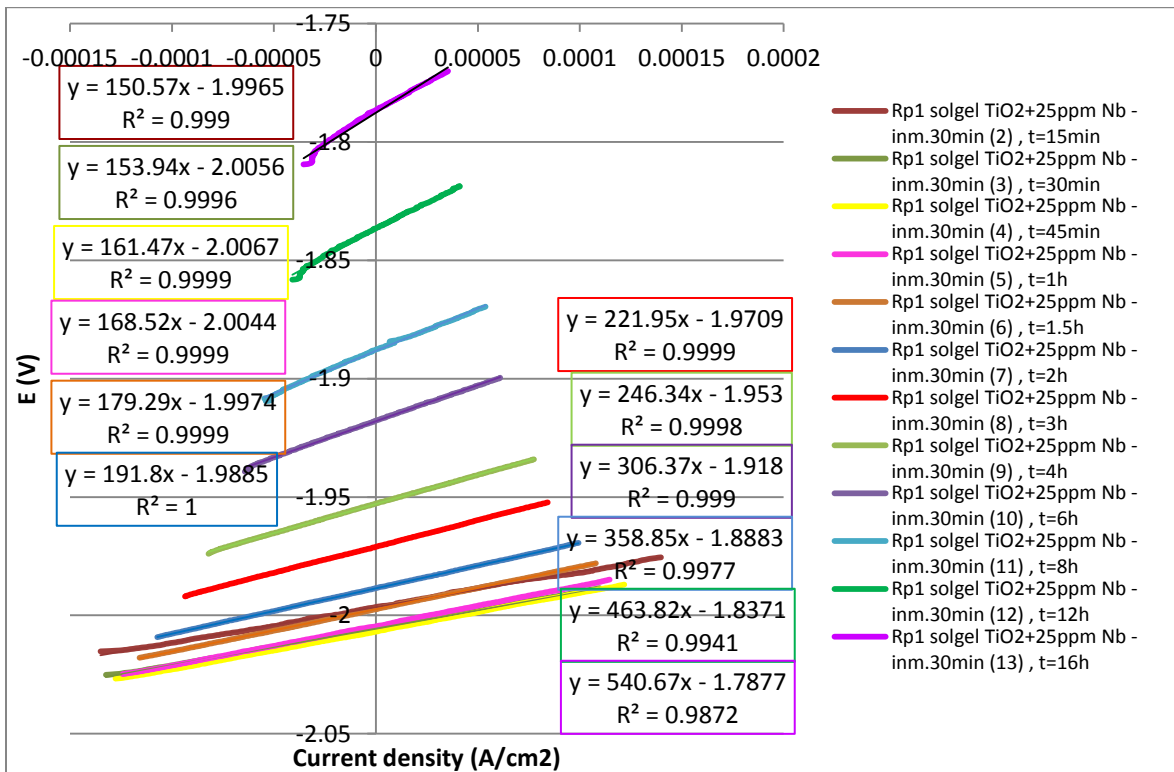


Figura A3.8 - Diagramas Rp Probeta 1 – Mg recubierto con película de TiO₂ por via solgel con 25ppm de NbCl₅ como dopante a 30min. de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

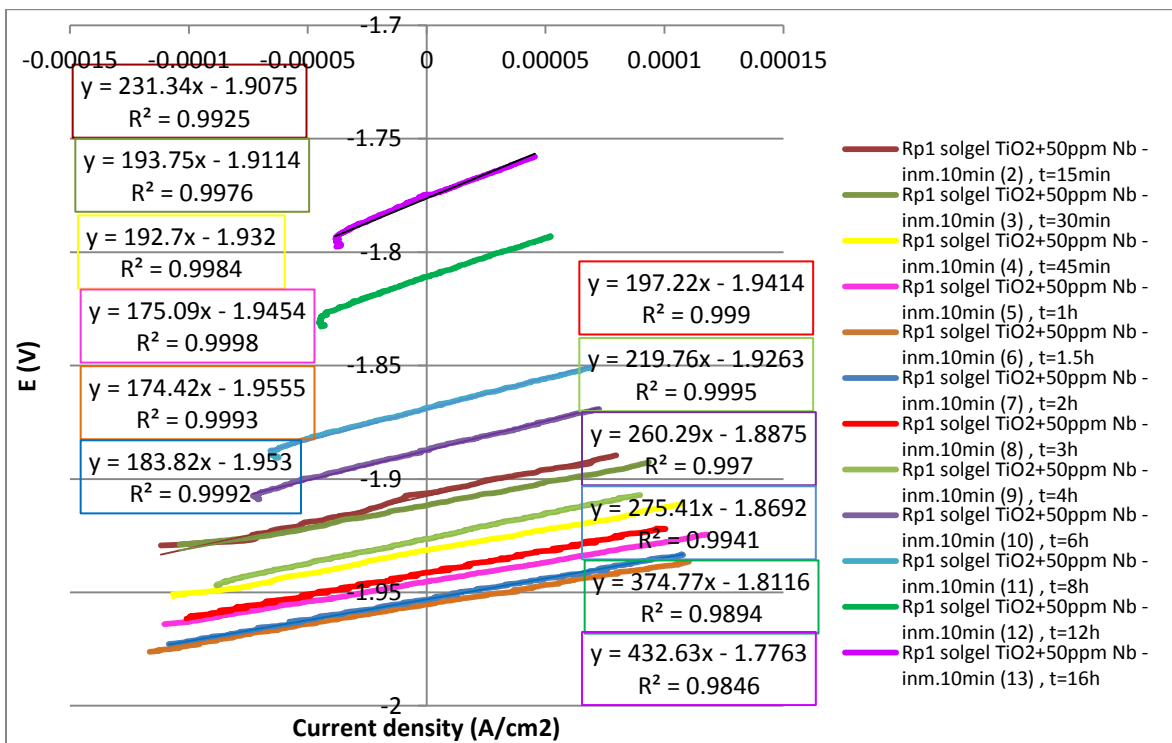


Figura A3.9 - Diagramas Rp Probeta 2 – Mg recubierto con película de TiO₂ por via solgel con 50ppm de NbCl₅ como dopante a 10min. de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

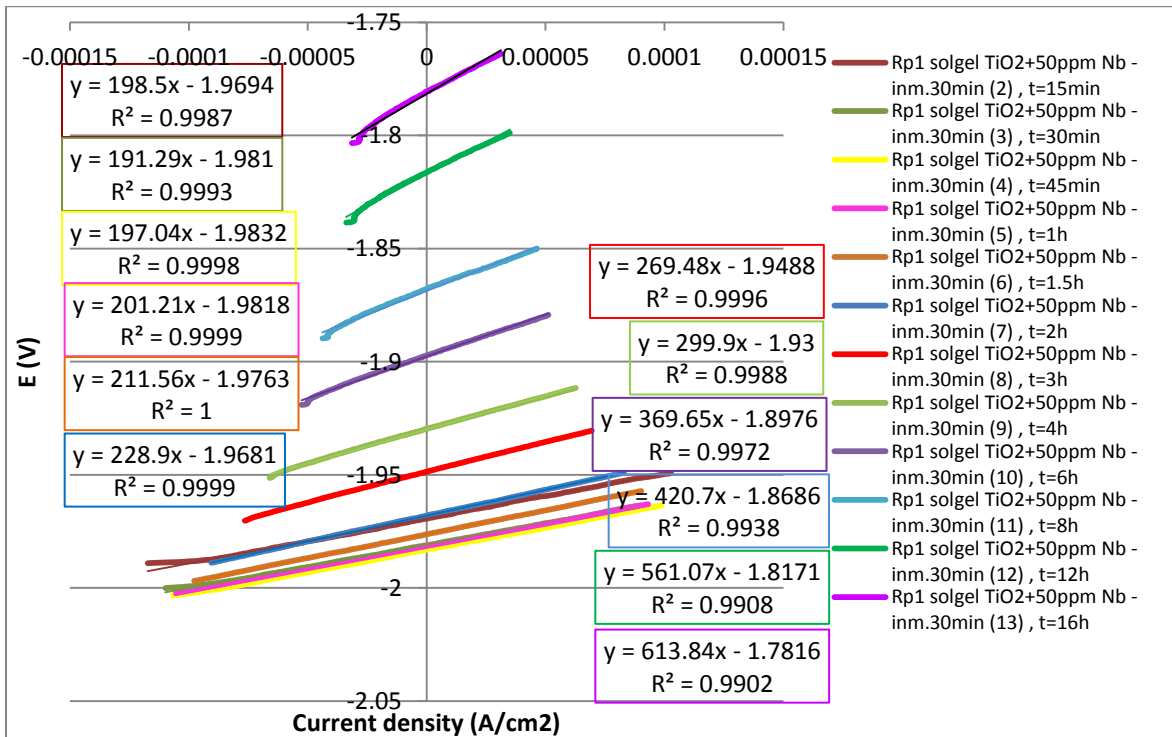


Figura A3.10 - Diagramas Rp Probeta 2 – Mg recubierto con película de TiO₂ por via solgel con 50ppm de NbCl₅ como dopante a 30min. de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

A5. Ampliación de Gráficas de Curvas de Polarización E(V) vs log i (A/cm²)

CURVAS DE POLARIZACIÓN PARA EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

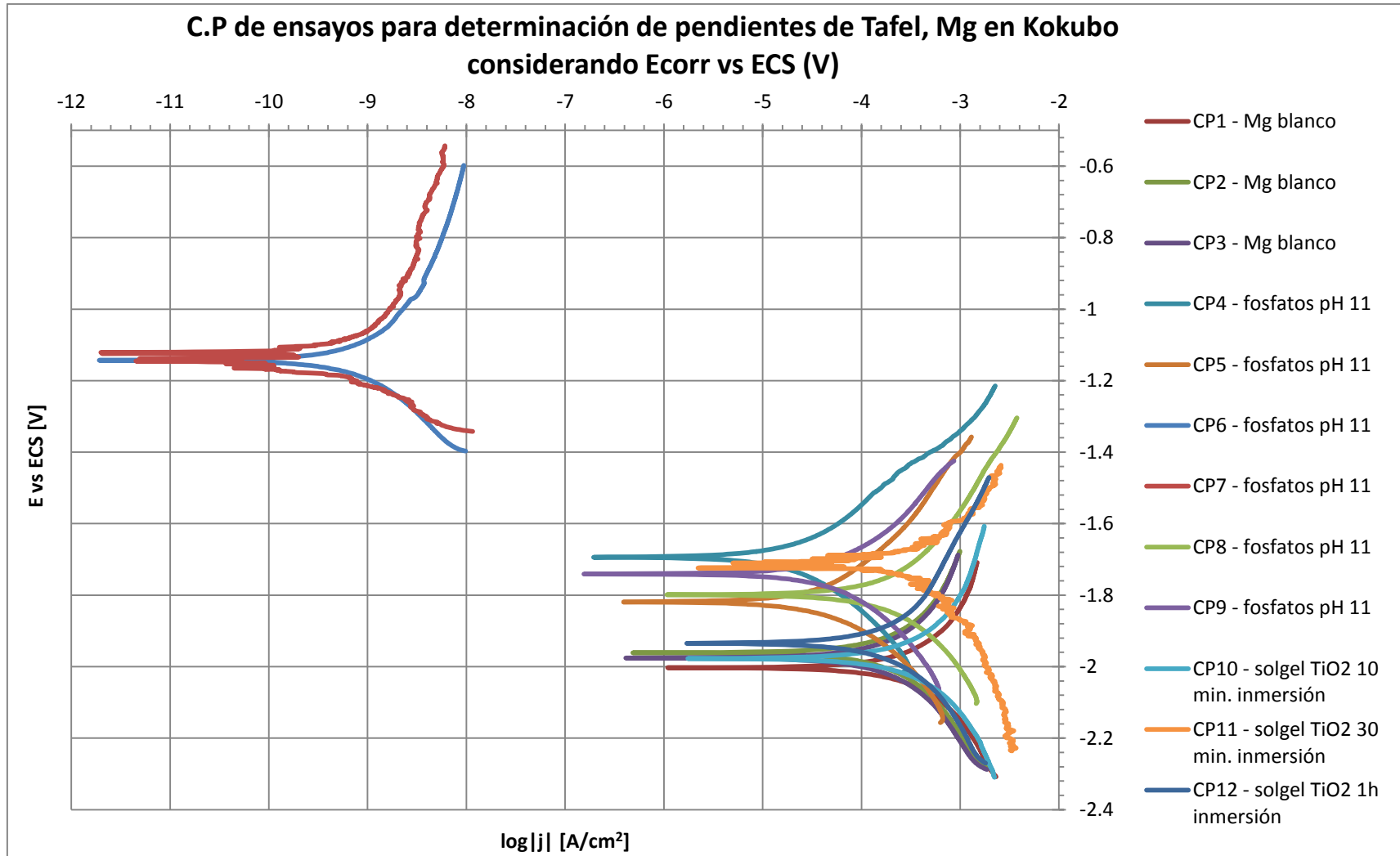


Figura A5.1 - E_{corr} (V) vs $\log i_{corr}$ (A/cm²), para las primeras 12 pruebas – Mg desnudo, Mg fosfatado a pH11 y Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

C.P de ensayos para determinación de pendientes de Tafel, Mg en Kokubo

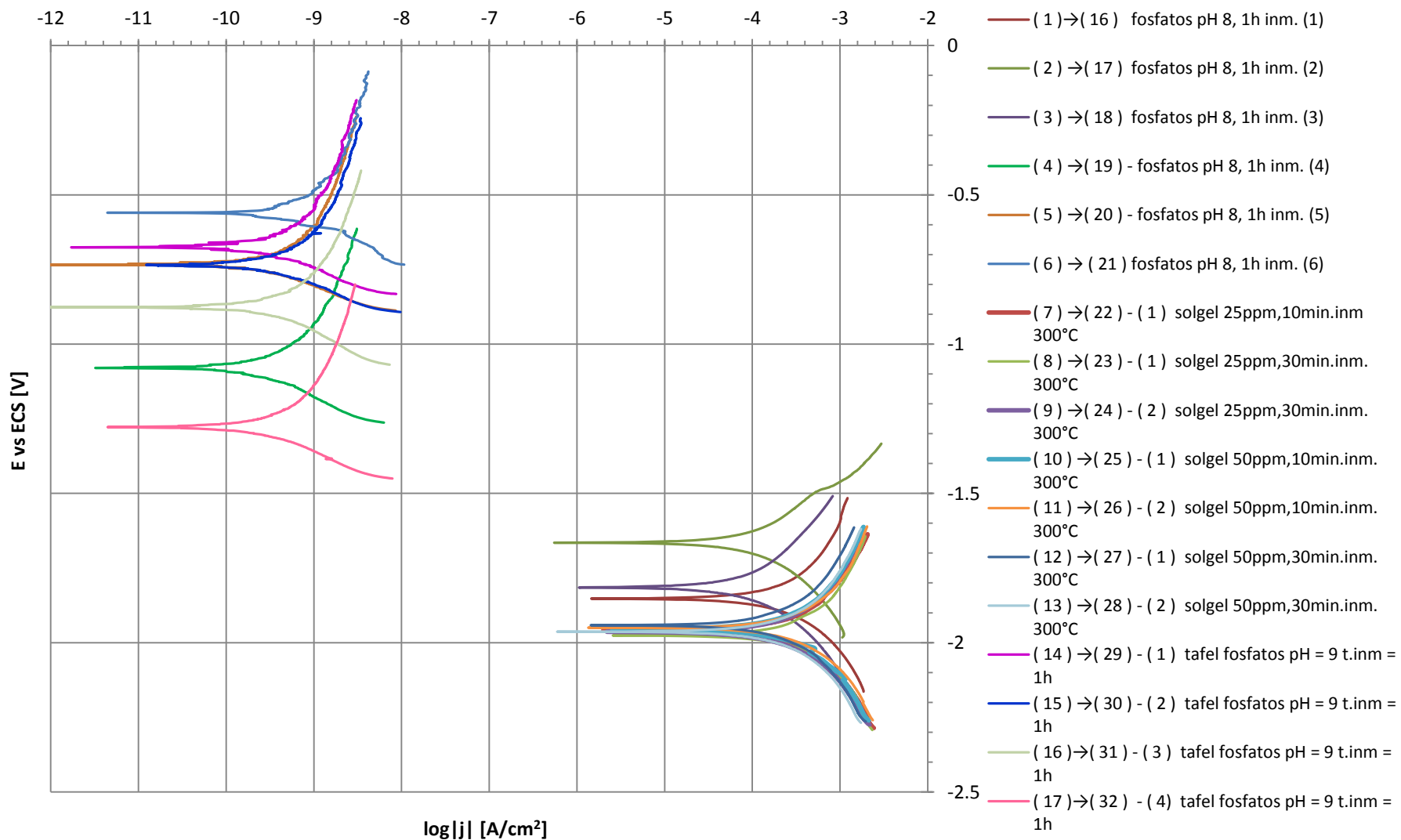


Figura A5.2 - E_{corr} (V) vs $\log i_{corr}$ (A/cm²), para las últimas 17 pruebas – Mg fosfatado a pH8, Mg fosfatado a pH 9, Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión y con TiO₂ dopado con sal de NbCl₅ a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

C.P de ensayos para determinación de pendientes de Tafel, Mg en Kokubo considerando sobrepotencial η (V)

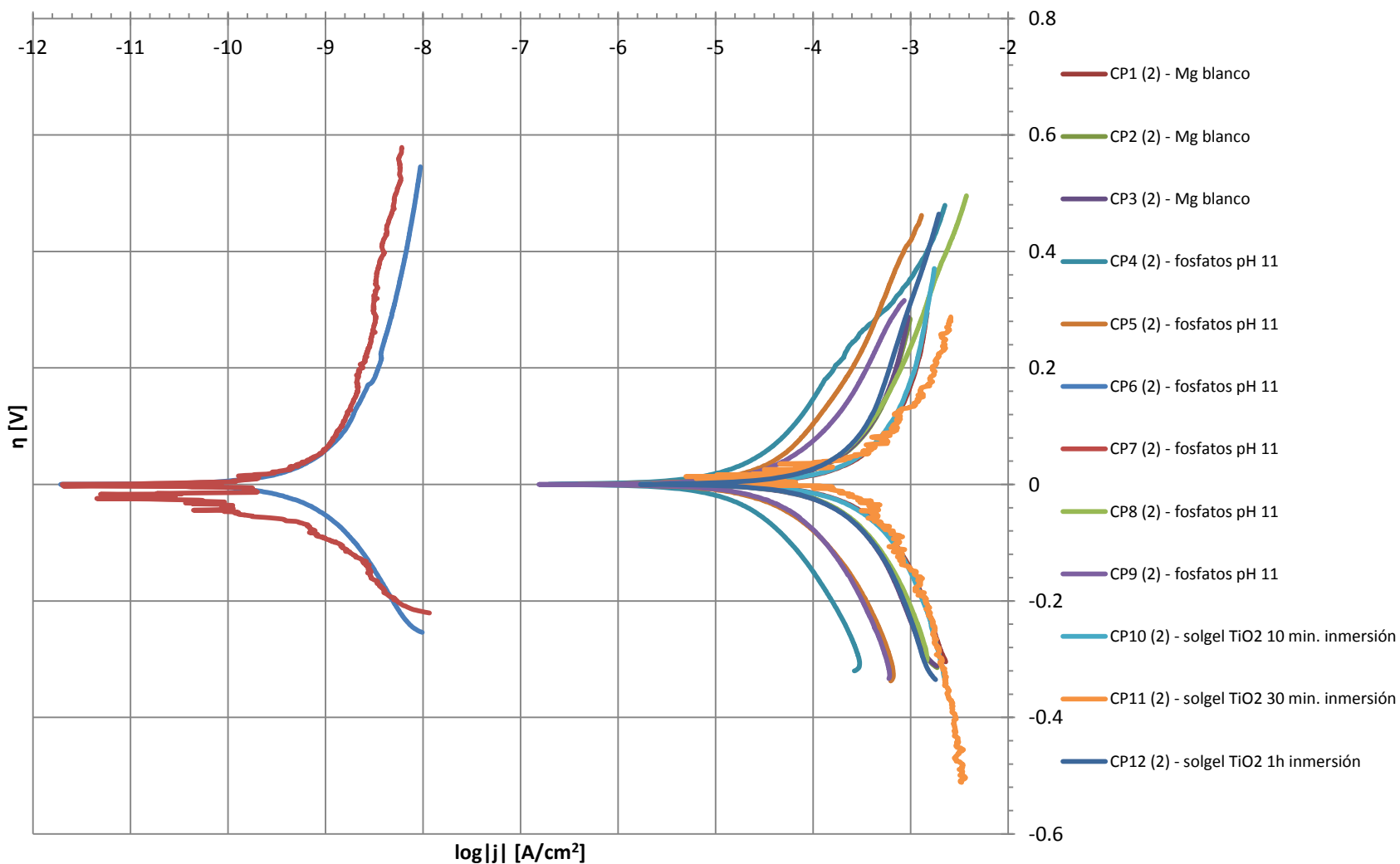


Figura A5.3 - η (V) vs $\log i_{corr}$ (A/cm^2), para las primeras 12 pruebas – Mg desnudo, Mg fosfatado a pH11 y Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO_2 a diferentes tiempos de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

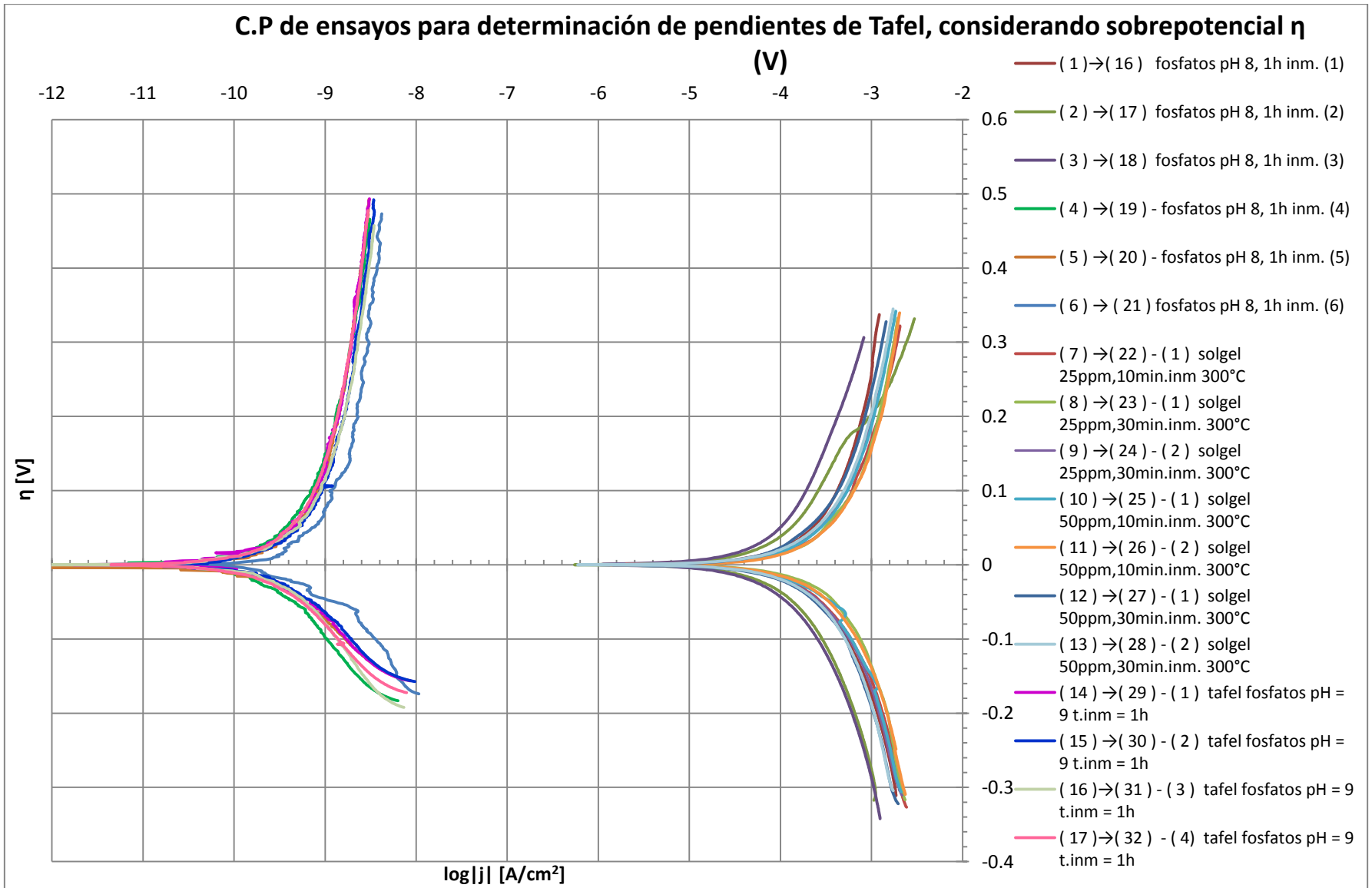


Figura A5.4 - η (V) vs $\log i_{corr}$ (A/cm²), para las últimas 17 pruebas – Mg fosfatado a pH8, Mg fosfatado a pH 9, Mg recubierto superficialmente via solgel con TiO₂ a diferentes tiempos de inmersión y con TiO₂ dopado con sal de NbCl₅ a diferentes concentraciones y tiempos de inmersión, ensayado en solución Kokubo a diferentes tiempos de prueba hasta completar 16 h de potencial de reposo.

A6. Resultados complementarios de análisis químico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

pH 8

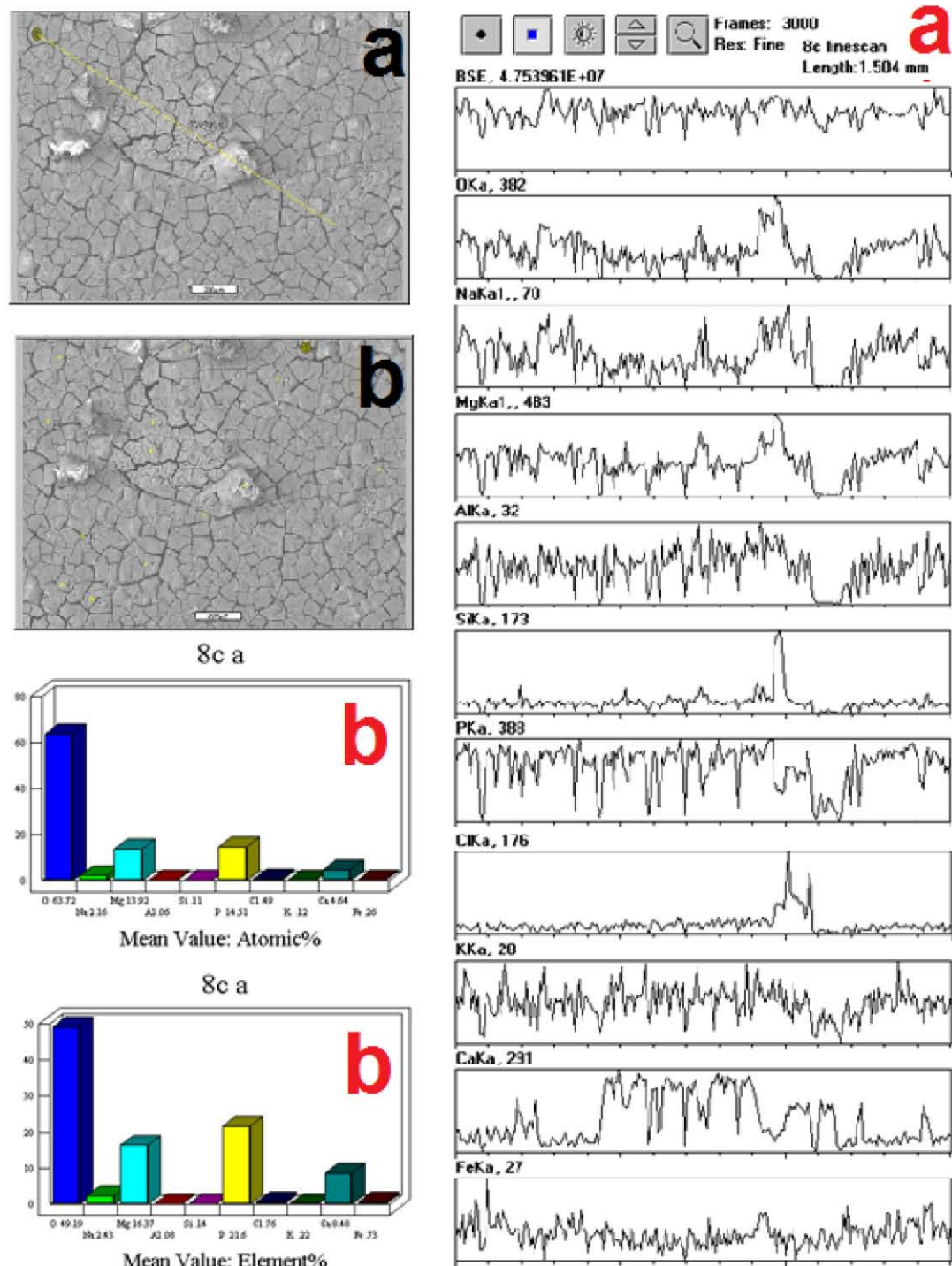


Figura A6.1 –Fotografías de MEB para probeta de pH 8 después de inmersión en solución Kokubo y pruebas. (a) Resultados de Barrido lineal para análisis de espectros elementales y (b) tomas puntuales para análisis cuantitativo para pH 8.

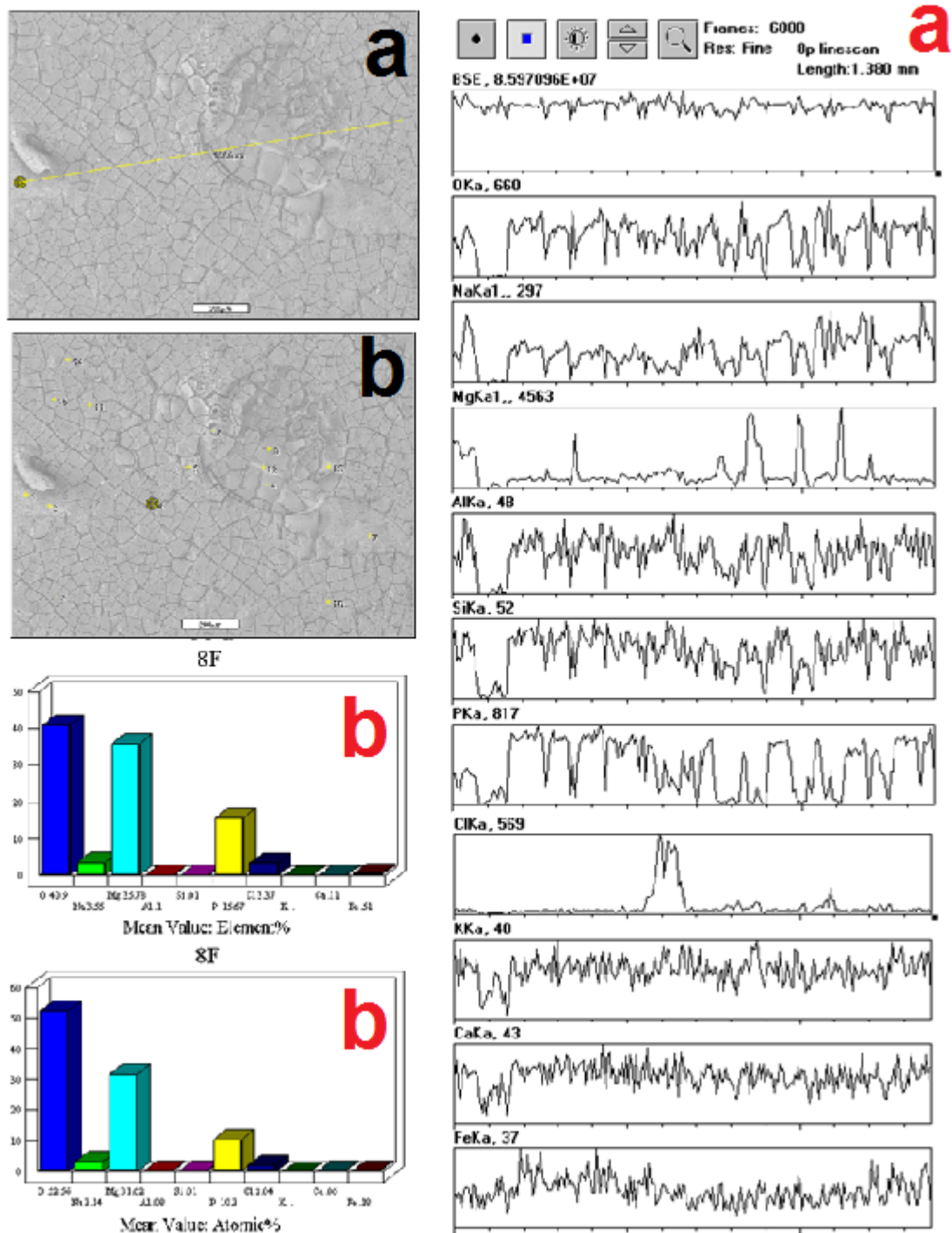


Figura A6.2 –Fotografías de MEB para probeta de pH 8 antes de inmersión en solución Kokubo y pruebas. (a) Resultados de Barrido lineal para análisis de espectros elementales y (b) tomas puntuales para análisis cuantitativo para pH 8.

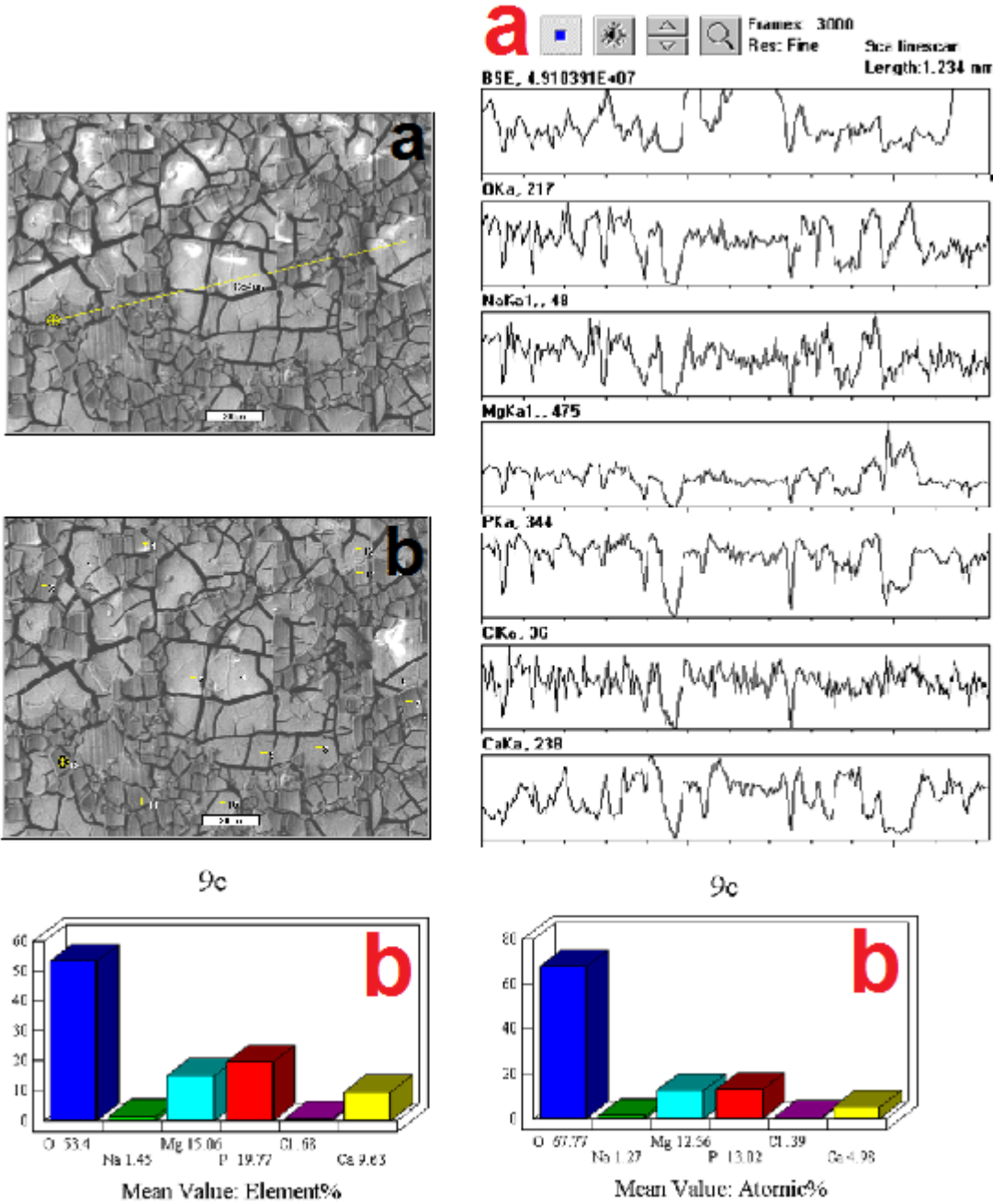


Figura A6.3—Fotografías de MEB para probeta de pH 8 después de inmersión en solución Kokubo y pruebas. (a) Resultados de Barrido lineal para análisis de espectros elementales y (b) tomas puntuales para análisis cuantitativo para pH 9.

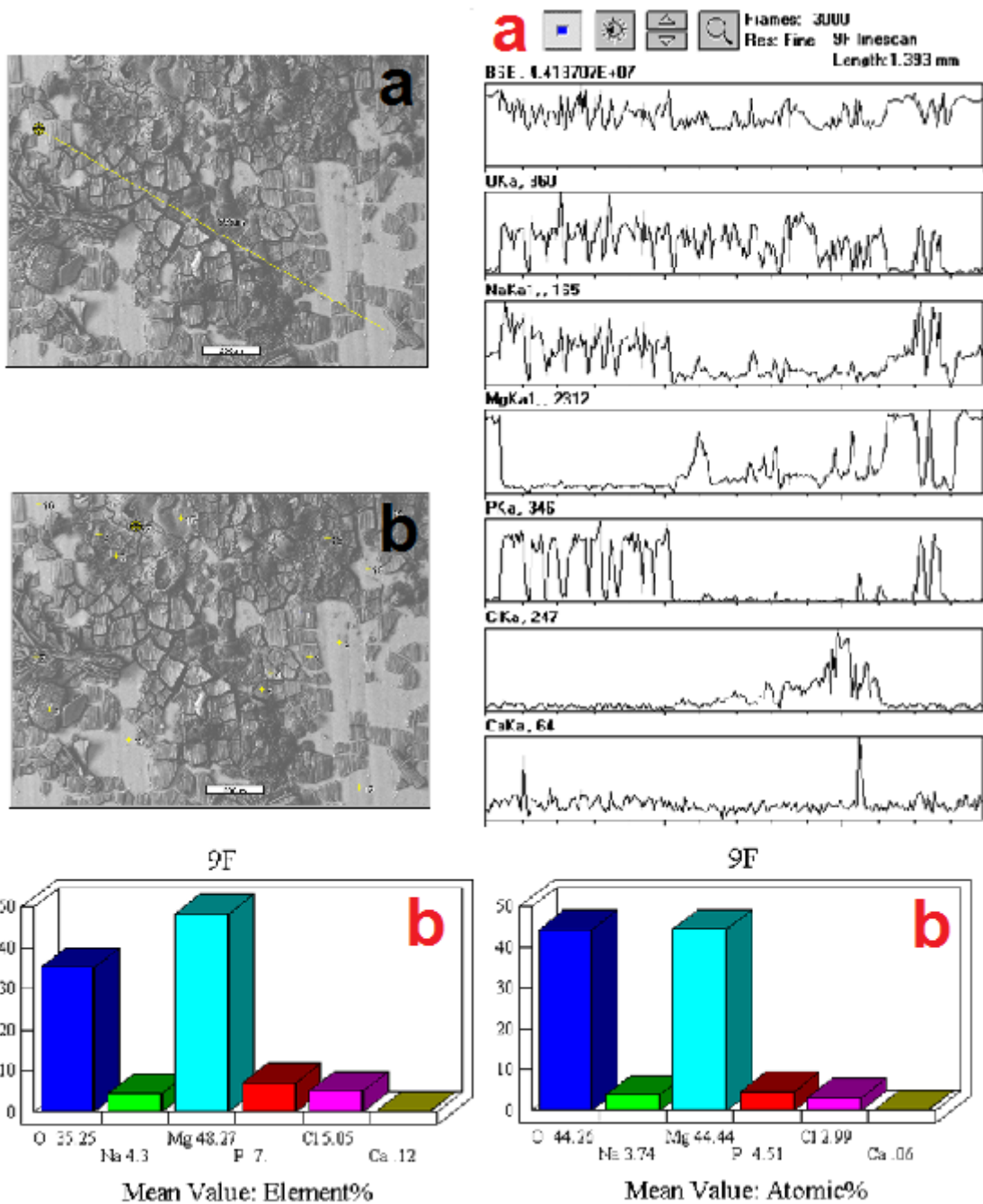


Figura A6.4 –Fotografías de MEB para probeta de pH 8 antes de inmersión en solución Kokubo y pruebas. (a) Resultados de Barrido lineal para análisis de espectros elementales y (b) tomas puntuales para análisis cuantitativo para pH 9.

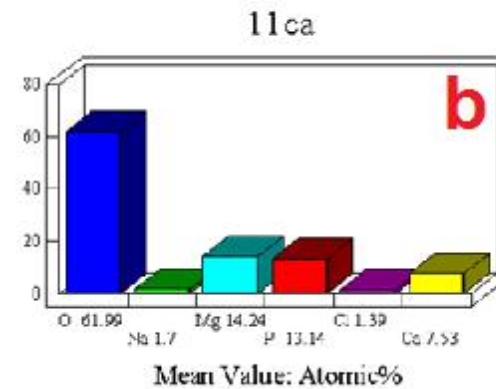
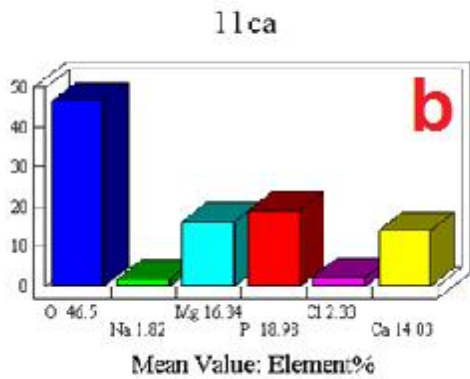
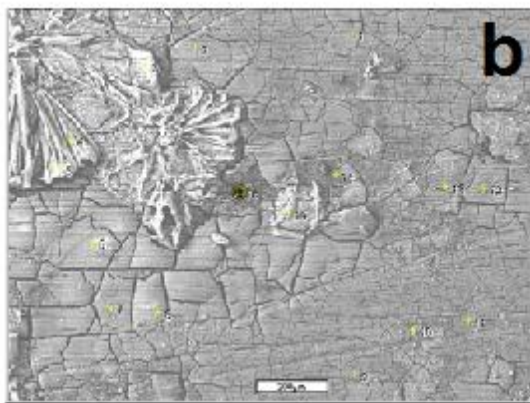
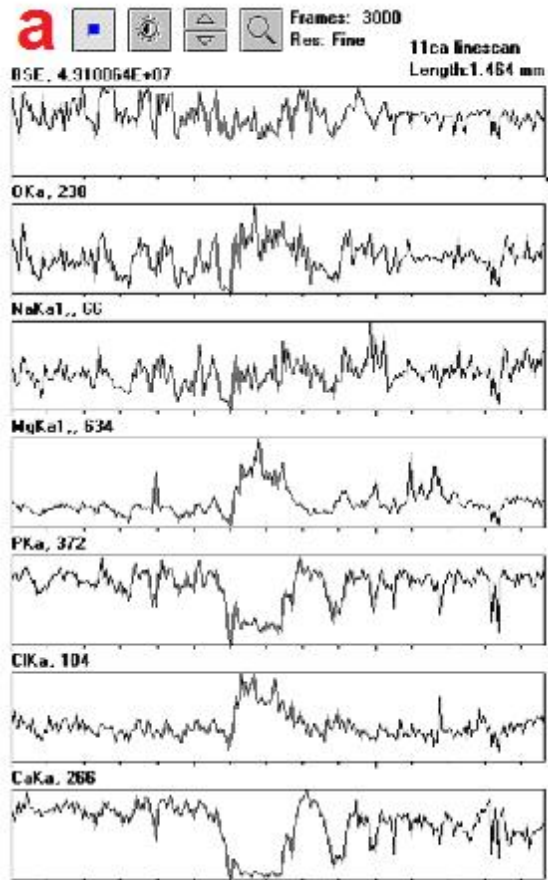
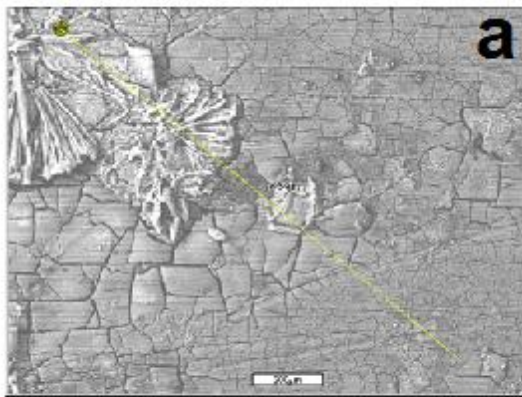


Figura A6.5 –Fotografías de MEB para probeta de pH 8 después de inmersión en solución Kokubo y pruebas. (a) Resultados de Barrido lineal para análisis de espectros elementales y (b) tomas puntuales para análisis cuantitativo para pH 11.

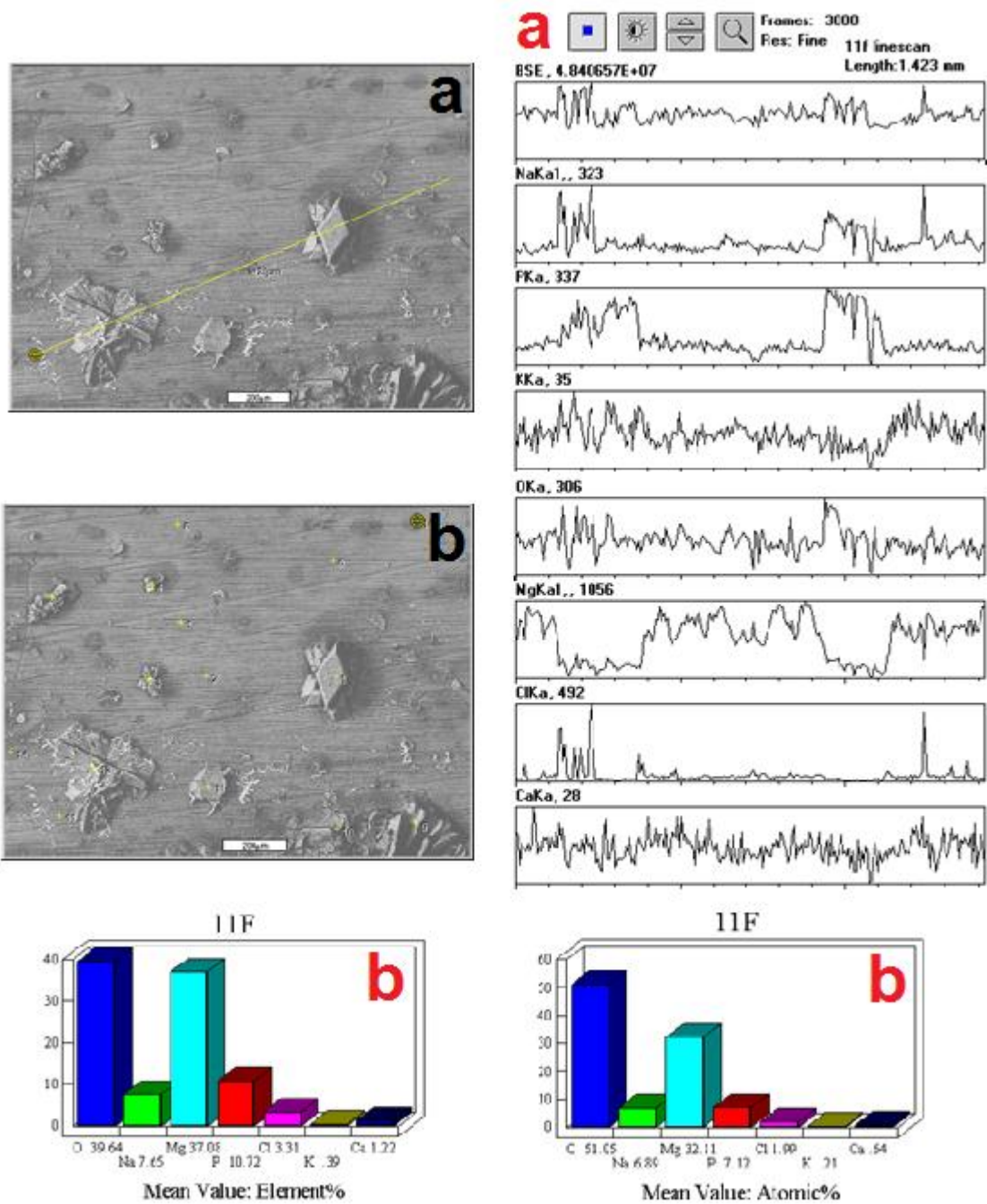


Figura A6.6–Fotografías de MEB para probeta de pH 8 antes de inmersión en solución Kokubo y pruebas. (a) Resultados de Barrido lineal para análisis de espectros elementales y (b) tomas puntuales para análisis cuantitativo para pH 11.