



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**"EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS
BIOCOMPATIBLES"**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA
Q. PERLA NAYURI ROJAS PELÁEZ

TUTOR
DRA. SANDRA RODIL POSADA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. JOAN GENESCÁ LLONGUERAS
FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO D.F.

ABRIL 2015



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.

Índice

<i>Agradecimientos</i>	
<i>Resumen</i>	1
<i>Introducción</i>	
<i>Objetivos</i>	4

Capítulo 1 Antecedentes

1.1	<i>Cronología del estudio de la corrosión</i>	5
1.2	<i>Biomateriales</i>	10
1.2.1	<i>Parámetros de selección de biomateriales</i>	12
1.3	<i>Estudio de corrosión a biomateriales</i>	14
1.3.1	<i>Metales y aleaciones</i>	14
1.3.1.1	<i>Aleaciones de cromo</i>	14
1.3.1.2	<i>Titanio y sus aleaciones</i>	15
1.3.1.3	<i>Aceros</i>	16
1.3.2	<i>Cerámicos</i>	18
1.3.2.1	<i>Carbono pirolítico y películas de carbono tipo diamante</i>	19
1.3.2.2	<i>Películas delgadas de óxidos metálicos (OMT)</i>	21
1.3.3	<i>Biomateriales poliméricos</i>	25
1.3.3.1	<i>Polimetil metacrilato (PMMA)</i>	25
1.3.3.2	<i>Gomas de silicón</i>	26
1.3.3.3	<i>Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)</i>	26
1.3.4	<i>Biocompositos</i>	26

Capítulo 2 Fundamentos teóricos

2.1	<i>Corrosión de materiales</i>	28
2.1.1	<i>Tipos de corrosión</i>	31
2.1.2	<i>Comportamiento pasivo de metales</i>	32
2.2	<i>Técnicas para la medición de la velocidad de corrosión</i>	36
2.2.1	<i>Teoría de interfases</i>	36
2.2.2	<i>Extrapolación de Tafel</i>	43
2.2.3	<i>Método de Resistencia de polarización</i>	47
2.2.4	<i>Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas (EIS)</i>	50
2.2.4.1	<i>Principios básicos de la técnica EIS</i>	52
2.2.4.2	<i>Ventajas de la técnica EIS</i>	64
2.2.4.3	<i>Limitaciones de la técnica EIS</i>	66
2.3	<i>Acciones posibles para evitar la corrosión</i>	67
2.3.1	<i>Selección y protección de materiales</i>	67
2.3.2	<i>Alteración del entorno</i>	69
2.3.3	<i>Modificación superficial</i>	70
2.3.3.1	<i>Recubrimientos por medios físicos</i>	72
2.3.4	<i>Método de pulverización catódica para el depósito de películas delgadas</i>	74
2.3.4.1	<i>Diodo planar</i>	77
2.3.4.2	<i>Magnetron Sputtering</i>	80

Capítulo 3 Descripción de técnicas experimentales

3.1	Selección del sustrato	86
3.2	Depósito de las películas de óxidos metálicos de transición (OMT)	87
3.3	Caracterización de las películas OMT	91
3.4	Estudios electroquímicos de impedancias	93
3.5	Formación de películas de OMT sobre acero 316L	96
3.5.1	Formación de películas de óxido de niobio (NbOx)	96
3.5.2	Formación de películas de óxido de titanio (TiOx)	97
3.5.3	Formación de películas de óxido de tantalio (TaOx)	102
3.5.4	Formación de películas de óxido de circonio (ZrOx)	105
3.6	Resumen	108

Capítulo 4 Resultados y análisis

4.1	Resultados del estudio electroquímico individual de las películas OMT	111
4.1.1	Películas de NbOx en las 3 soluciones	111
4.1.1.1	Potencial a circuito abierto	111
4.1.1.2	Polarización Potencio dinámica a t=0	114
4.1.1.3	Espectroscopía de impedancia en función del tiempo acento	115
4.1.2	Películas de TiOx en las 3 soluciones	119
4.1.2.1	Potencial a circuito abierto	120
4.1.2.2	Polarización Potencio dinámica a t=0	120
4.1.2.3	Espectroscopía de impedancia en función del tiempo acento	122
4.1.3	Películas de TaOx en las 3 soluciones	125
4.1.3.1	Potencial a circuito abierto	125
4.1.3.2	Polarización Potencio dinámica a t=0	126
4.1.3.3	Espectroscopía de impedancia en función del tiempo	127
4.1.4	Películas de ZrOx en las 3 soluciones	131
4.1.4.1	Potencial a circuito abierto	132
4.1.4.2	Polarización Potencio dinámica a t=0	132
4.1.4.3	Espectroscopía de impedancia en función del tiempo acento	134
4.2	comparación entre las películas OMT en cada solución	138
4.3	Comparación de las películas OMT con el SS 316L en cada solución	141
4.3.1	Solución NaCl 0.89%	141
4.3.2	Solución Hartman	143
4.3.3	Solución Gey's	146
4.4	Resumen	149

Capítulo 5 Discusión

5.1	Modelado individual de los espectros de impedancia de las OMT para cada solución	152
5.1.1	Aceros 316L	152
5.1.2	Películas de NbOx	156
5.1.3	Películas de TiOx	161
5.1.4	Películas de TaOx	166
5.1.5	Películas de ZrOx	171
5.2	Análisis de los parámetros Rp, R1 y R2 para las películas OMT	175
5.2.1	OMT inmersas en solución NaCl 0.89%	178
5.2.2	OMT inmersas en solución Hartman	182

5.2.3	<i>OMT inmersas en solución Gey's</i>	184
5.2.4	<i>Resumen</i>	186
	<i>Conclusiones</i>	191
	<i>Bibliografía</i>	195
	<i>Índice de tablas y figuras</i>	204
	<i>Anexo</i>	211

Agradecimientos

Primeramente, gracias a Dios por permitir realizarme en una etapa más de mi vida, reconociendo que todo el esfuerzo y perseverancia emanaron de Su corazón para que pudiera concluir este proyecto.

A mis padres por haber confiado en mí y guiarme con su infinito amor a seguir adelante a pesar de las circunstancias. A Carmen Guzmán, porque sus palabras de aliento siempre fueron llenas de paciencia.

Mi más profundo agradecimiento a la Dra. Sandra Rodil y el Dr. Stephen Muhl que además de ser mis tutores, son personas con un gran corazón que me brindaron su conocimiento y muchas sonrisas cuando más lo necesité.

A todos los compañeros y amigos de la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, de quienes aprendí mucho, con quienes me divertí y viví experiencias inolvidables.

A mi familia, amigos y compañeros del Instituto con los que pude platicar del conocimiento tan interesante que adquirí durante mi trabajo, hoy les comparto este triunfo.

Gracias a los compañeros administrativos del Instituto que siempre con una sonrisa realizan su trabajo para que los alumnos vivan un ambiente más agradable al estudiar.

A CONACYT por la beca doctoral y el apoyo económico proyectos P45833 y el 152995, así como a los proyectos DGAPA-PAPIIT (IN118814, IN118914 and IG100113).

Resumen

La optimización de materiales capaces de resistir la corrosión de manera eficiente para poder ser utilizados como implantes ortopédicos u odontológicos puede lograrse por medio del depósito de películas resistentes sobre sustratos como el acero de grado médico.

En este trabajo evaluamos electroquímicamente los depósitos de películas de NbO_x , TiO_x , TaO_x y ZrO_x por el sistema de pulverizador catódico (sputtering) sobre acero 316L para determinar el nivel de protección que le brindan al acero al estar inmersas en diferentes fluidos biológicos simulados.

Previamente se realizaron depósitos a diferentes condiciones de flujo de gas y potencia para determinar la mejor en función de la velocidad de corrosión obtenida por pruebas potenciodinámicas en solución de cloruro de sodio 0.89%.

En general, estos recubrimientos prometen un incremento en la resistencia a la corrosión del acero debido a que puede funcionar como una barrera que aísla al sustrato metálico del medio. La evaluación electroquímica de las películas se realizó por medio de espectroscopia de impedancia en tres medios acuosos que simulan soluciones fisiológicas; 0.89% NaCl, solución Hartmann (Ringers-Lactato) y solución Gey's. Los estudios fueron realizados en función del tiempo hasta 500 horas de inmersión, con el fin de evaluar el desempeño de las películas como barreras contra la corrosión.

Los espectros de impedancia fueron simulados mediante circuitos eléctricos equivalentes, donde a través de los parámetros involucrados puede obtenerse información de la capacidad protectora ante la

corrosión de estos recubrimientos y observar diferencias en el proceso de corrosión según la composición de los electrolitos y los mecanismos de corrosión según el material de recubrimiento.

El estudio comparativo de cada material en los diferentes electrolitos en función del tiempo, arroja resultados útiles para conocer a profundidad las interacciones de la superficie con los componentes químicos de las soluciones. Es importante conocer las respuestas electroquímicas en diferentes soluciones para asegurar la mayor resistencia a la corrosión de los sustratos que se deseen proteger con nuevos biomateriales. Para este estudio, por ejemplo, el mejor material que protegió al acero en la solución de sodio 0.89% fue TiO_x ; sin embargo, en solución Gey's fue el ZrO_x el que brindó mayor protección al sustrato.

Resume

Thin films have made possible the optimization of biomaterials able to resist corrosion of body environment.

In this work, NbO_x , TiO_x , TaO_x y ZrO_x thin films have been deposited by sputtering on 316L stainless steel in order to determine the best corrosion protection immersed in different simulated biological fluids during 500 hrs.

Previously, the best deposit conditions to produce thin films of each oxide, were obtained from a serie or work pressures and Oxygen gas flux, analysing the lowest corrosion rate obtained from potentiodynamic studies in NaCl 0.89%.

In general, these oxide thin films obtained a better corrosion resistance compared with 316L SS, due to anticorrosive properties. They were evaluated with electrochemical impedance spectroscopy immersed in three simulated biological solutions: NaCl 0.89%, Hartmann (Ringer`s-lactate) and Gey`s solution. The corrosion resistance and other properties were evaluated as a function of time.

The electrochemical impedance studies were analysed with equivalent electric circuits, where the corrosion resistance, and capacitance of each oxide thin film were compared by themselves and against 316L SS, determining some corrosion mechanisms according to the simulated fluid.

The conclusions of the electrochemical studies as a function of time are useful in order to know that the corrosion resistance of every material is different in different fluids. The best corrosion protector for NaCl 0.89%

was TiO_x , nevertheless the oxide which gave the best protection to the SS in Gey's solution was ZrO_x .

Introducción

El problema de la corrosión no es nuevo y se la ha estudiado por más de 100 años, principalmente en los países desarrollados, más no siempre se cuenta con registros confiables de las consecuencias que produce, por lo que dificulta establecer acciones para solucionar dicha problemática; es por ello que se ha dedicado mucho esfuerzo al estudio de la corrosión en las diferentes áreas de investigación actualmente.

El manejo de aleaciones metálicas y otro tipo de materiales en las diferentes actividades que se realizan en un país industrializado, requiere que los profesionistas involucrados en estas tareas tengan suficiente información sobre las consecuencias de la corrosión en la productividad y el impacto en el medio ambiente. Las fallas repentinas y la exagerada contaminación que lo anterior representa, se pueden atribuir a un manejo inapropiado de materiales y descuido del medio ambiente.

Sin embargo hay casos en que las consecuencias de las fallas por corrosión no pueden ser despreciadas durante el diseño y selección de los mismos, este es el caso de los metales utilizados para aplicaciones médicas. Específicamente, el uso de metales en implantes biomédicos ortopédicos y odontológicos se basa fundamentalmente en las demandas mecánicas extremas a las que están sometidos durante su

servicio. Su uso, está a su vez, condicionado por la agresividad del medio fisiológico, el cual puede provocar la liberación de productos de degradación y/o desgaste no deseados en el organismo (Muelleer & Edahl, 1984), con consecuencias graves para los pacientes. Por otro lado, algunos implantes metálicos no son capaces de generar una unión natural con el tejido vivo sin necesidad de fijación externa y/o cementación (Pettersen, 1984).

Dados estos factores, a lo largo de los años se han estudiado diferentes materiales inorgánicos cerámicos o vítreos, buscando una estrategia diferente, capaz de mejorar la resistencia a la corrosión y el desgaste de los implantes metálicos; que favorezca la unión del implante con los tejidos, y limite la difusión de iones metálicos y la liberación de productos de corrosión.

La obtención de recubrimientos con base de silicio por sol-gel se ha utilizado con éxito sobre acero inoxidable, plata y aluminio; mejorando notablemente la resistencia a la oxidación y a la corrosión de estos metales (Yoon, Ha, Wang, Musgrave, & Brown, 2008). También el desarrollo de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos de silicio permitió incorporar grupos orgánicos en la estructura del recubrimiento, lo cual le otorga al mismo tiempo una mayor plasticidad, resistencia a la corrosión, y características singulares de hidrofobicidad.

El acero inoxidable de grado médico (AISI 316L) se utiliza ampliamente en la industria química debido a su alta resistencia a la corrosión en

ambientes acuosos (Bajat & Miskovic-Stankovic, 2004), (Priyantha, y otros, 2003); a pesar de presentar problemas de picaduras y corrosión localizada en presencia de iones cloruro.

Por tanto, la propuesta de este trabajo de investigación es evaluar la funcionalidad de recubrimientos de óxidos metálicos sobre aceros inoxidables buscando amalgamar las propiedades de resistencia a la corrosión y las condiciones de depósito de las películas producidas sobre acero 316L.

En particular se propone realizar la evaluación electroquímica de diferentes películas de óxidos metálicos en soluciones que simulan el ambiente fisiológico.

Objetivos

Evaluar el efecto de la composición de distintas soluciones electrolíticas simuladas en el comportamiento electroquímico de resistencia a la corrosión de películas delgadas de óxidos de tantalio, niobio, circonio y titanio como posibles recubrimientos biocompatibles sobre acero 316 L.

Objetivos particulares :

- Comparar las respuestas electroquímicas de Polarización potenciodinámica (PP), Circuito de potencial abierto (OCP) y Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de los recubrimientos depositados por técnicas físicas de vapor en tres soluciones biológicamente simuladas (NaCl 0.89%, Hartmann. Gey's).
- Evaluar el efecto del metal de transición utilizado para formar los óxidos, en la resistencia a la corrosión determinada por el análisis de los resultados de impedancia.
- Analizar mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), y espectroscopía UV-vis las propiedades físicas y características de las películas depositadas sobre los sustratos de acero para determinar alguna relación con las propiedades electroquímicas.

Capítulo 1

Antecedentes

Este capítulo contiene una breve revisión de los antecedentes históricos de los estudios realizados de diversos metales utilizados en la industria para evitar la corrosión. Incluye una descripción de las técnicas alternativas (películas delgadas) que se han desarrollado para tratar de evitar la corrosión como uno de los principales problemas ingenieriles a nivel mundial. Específicamente se presentan las investigaciones sobre la resistencia a la corrosión de biomateriales recubiertos con óxidos metálicos de transición en diferentes fluidos biológicos y tiempos de ensayo.

1.1 Cronología del estudio de la corrosión.

A través de la historia, los metales han jugado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones humanas. Maquinarias de energía eléctrica, mecanismos de combustión, carros, barcos, aviones, producción de farmacéuticos, fertilizantes, y demás, no podrían existir sin los metales. Desafortunadamente, pegado a ellos, se encuentra la

corrosión que limita la vida útil de los equipos; reduce la eficiencia y seguridad de los sistemas, etc.

A partir de la mitad del siglo pasado, ya se considera, durante la fase del diseño de estructuras o herramientas ingenieriles, el ambiente en el cuál dichos objetos están en contacto; de tal manera, que las medidas de prevención de la corrosión sean incorporadas en esta fase para una mayor eficiencia de los materiales utilizados (Evans, 1948).

Los primeros metales empleados fueron los que o bien podían fácilmente reducirse al estado elemental, o los que se encontraban en su estado nativo como oro, plata, estaño y cobre; por esta condición tales metales no pasan fácilmente al estado oxidado y en consecuencia, su corrosión no ocasionó problemas notables. Con la introducción del hierro se aprecia la verdadera magnitud del problema (Dora M.K. de Grinberg, 2004).

Pasaron muchos siglos sin iniciarse una verdadera curiosidad por las causas de la corrosión hasta que a partir de 1788, Austin resaltó que el agua originalmente neutra tiende a volverse alcalina cuando actúa sobre el hierro, esto se debe a que en las aguas salinas se produce hidróxido sódico como producto catódico del proceso electroquímico de la corrosión (Delgado, 1998).

La interpretación de que la corrosión es un fenómeno electroquímico, fue establecida por el francés Thenard en 1819. Investigaciones de Faraday entre 1834 y 1840, dieron la demostración de la relación

esencial existente entre la acción química y la generación de corrientes eléctricas. En 1890 fue patentado por T.A. Edison un sistema rudimentario de protección catódica a base de corrientes impresas por medio de un ánodo inerte de grafito. (Fernández J. A., 1984)

Entre 1888 y 1908 se desarrolló el punto de vista de que los ácidos eran los agentes responsables principales de la corrosión, particularmente era sustentado que el óxido de hierro solo se formaba si estaba presente el ácido carbónico. Pronto, en 1905 se puso de manifiesto por Dunstan, Gouding y Jowet, que en el hierro expuesto al agua y oxígeno, sin la presencia del ácido carbónico, se forma el óxido de hierro (III).

Otra teoría de corrosión surgió alrededor de 1900 como consecuencia del hallazgo de peróxido de hidrógeno durante la corrosión de muchos metales, dando lugar a la idea de que aquél actuaba como intermediario en el proceso de corrosión. Ahora se conoce que el peróxido de hidrógeno se forma cuando hay exceso de oxígeno en el cátodo.

En 1907 los americanos Walker, Cederholm y Bent, aceptan la corrosión por líquidos neutros con ayuda del oxígeno como estimulador catódico. En 1910 los alemanes Heyn y Baver, realizan amplias investigaciones sobre corrosión. Fueron los primeros en establecer medidas de velocidad de corrosión en numerosos líquidos, sobre hierro y acero, estableciendo cuantitativamente el hecho de que el ataque del hierro se estimula por contacto con un metal más noble,

mientras que el contacto con un metal más activo confiere protección total o parcial.

En este sentido, ya Sir Humphrey Davy había propuesto proteger el cobre con hierro o zinc contra el agua de mar para poder evitar las intensas corrosiones que se presentaban en el cobre al descubierto de sus buques. Durante la guerra de 1914/18, se observó la fatiga con corrosión en los cables de remolque en los transportes marítimos, resultado de la asociación de la acción química y mecánica.

Hasta el año 1923 la creencia predominante fue de que las corrientes galvánicas o de corrosión eran producidas generalmente por metales distintos en contacto, así se llegó a considerar que un metal perfectamente puro y uniforme, si se pudiera obtener, no sufriría corrosión (Evans, 1948).

En ese mismo año, aparecen las primeras investigaciones acerca de corrosión debido a microorganismos; uno de los primeros trabajos en el campo de la biocorrosión, se debe a Von Wolzogen-Kuhr, quien puso en evidencia el mecanismo electroquímico del ataque del hierro por los microorganismos sulfo-reductores. Se observó por primera vez la corrosión anaerobia, originada por el *Desulfovibrio desulfuricans*, en el suelo de los Países bajos, donde se comprobó la aptitud de estas bacterias para corroer el hierro y el acero, formándose sulfuro ferroso como producto de la corrosión. (Cortes, 2013).

Se conoce que la biocorrosión no está limitada a metales, ésta también “ataca” a los diversos materiales como polímeros, cerámicas y vidrios. Los microorganismos presentes en este proceso son algunas bacterias, hongos y micro algas, las cuales están adaptadas a diversos medios; comúnmente son las bacterias las que más intervienen en esto, estas se agrupan creando una colonia, denominada *biofilm*, donde pueden generar ciertos efectos corrosivos como celdas de aireación diferencial, producción de especies corrosivas (minerales y ácidos orgánicos), y la reducción de sulfatos a sulfuros.

El año 1938 marca un hito en la historia de los conocimientos sobre la corrosión gracias a las aportaciones del belga Pourbaix; por sus trabajos en el campo de la Termodinámica aplicada a la corrosión. Desafortunadamente, en la práctica, el aislamiento producido por los productos de corrosión, no soportan estas teorías acerca de la reacción de corrosión termodinámicamente posibles (Ahmad, 2006).

Actualmente la gran cantidad de desarrollos estratégicos se han plasmado en normas, cuya aplicación pretende preservar las infraestructuras de depósitos, tanques, construcciones o ductos enterrados, basados en metodologías que permiten determinar los factores de riesgo en aspectos como los relacionados con la corrosión, impacto al entorno, y consecuencias para el ser humano.

1.2 Biomateriales

Más de 2000 años antes, los Egipcios, Romanos, Chinos, Aztecas, ya utilizaban materiales de su entorno para sustituir o reconstruir alguna parte faltante o sin función de sus cuerpos. Ojos artificiales, dientes, oídos y narices fueron encontrados en las momias egipcias. En China e India se utilizaron ceras o pegamentos para reconstruir algunos de sus tejidos.

Fue hasta 1900 que se empieza a realizar dentro de un laboratorio, en la Universidad de Northwestern, los primeros estudios controlados de amalgamas dentales, (Bayne, 2005). Más tarde, con el paso de los siglos, los plásticos sintéticos se hicieron famosos en la odontología por los años 30's. Durante la segunda guerra mundial, algunos observadores, se dieron cuenta que pedazos de PMMA (polimetil metracrilato), que contenían el armamento pesado de la guerra no causaban un fuerte rechazo en el cuerpo de los militares heridos por ellos. Justo después del fin de la guerra se probaron las telas de los paracaídas como prótesis vasculares. Pero fue hasta principios de los 60's que Charnely usó PMMA y acero inoxidable como un reemplazo total de cadera (Ratner, 1996).

A pesar de que en esta época se documentaron un gran número de aplicaciones de materiales sintéticos en el área médica, no fue hasta 1970 que el término de Biomaterial se precisó. Para 1975, se propició la formación de la Sociedad de Biomateriales como grupo de estudio científico especializado (Ratner, 1996).

Hasta la fecha se siguen uniendo los esfuerzos internacionales de investigación, educación e industrial por desarrollar biomateriales benéficos para la sociedad.

Existen diferentes definiciones utilizadas para la palabra biomaterial: “Cualquier cosa (excepto drogas) o combinación de sustancias, naturales o sintéticas, que pueden ser utilizados por un periodo de tiempo como parte o total de un sistema, que trata o reemplaza tejidos, órganos o funciones del cuerpo humano” (Patel & Gohil, 2012). Otra es: “Un material viable utilizado en el área médica que pretende interactuar con los sistemas biológicos” (Ratner, 1996).

Con cualquiera de las dos definiciones se señala que los materiales son utilizados para mejorar las funciones del cuerpo humano. Si le quitáramos el término médico, se convertiría en una aplicación más del estudio de materiales dentro de la industria; sin embargo, en últimas fechas se considera un factor importante el estudio interdisciplinario de ellos debido a la complejidad e importancia para aumentar la calidad de vida del ser humano.

Actualmente la visión que se tiene está enfocada no sólo a la viabilidad del material dentro del cuerpo, sino a la manufacturación y costos que esto implica. Ratner hace un estudio de la magnitud del campo de los biomateriales desde dos aspectos: La magnitud de la necesidad y la magnitud del mercado comercial. Por ejemplo en Estados Unidos, a finales de los 90's, los lentes de contacto costaban 100 USD, la junta

de cadera y las válvulas de corazón se vendían por arriba de los 3,000 USD cada uno. Al final del año se compran 20 millones de lentes de contacto, pero solo 100,000 válvulas de corazón (a nivel mundial) y 500,000 prótesis de cadera. Estas consideraciones también se deben de tener cuando se pretenda fabricar un nuevo biomaterial.

1.2.1 Parámetros de selección de biomateriales

Dado que un implante está diseñado para ciertos propósitos a largo plazo dentro del cuerpo humano, se debe hacer una minuciosa selección del material que se desea utilizar dependiendo de las propiedades y características del mismo; tomando en cuenta los siguientes parámetros:

- A. Respuesta del huésped. Está definido como la respuesta (local o sistémica) del organismo al que se le implantará el material.
- B. Biocompatibilidad. Es el término que indica la habilidad del material para desempeñar una función apropiada dentro del organismo, en armonía y sin causar algún daño secundario.
- C. Biofuncionalidad. El material debe satisfacer los requerimientos mecánicos y físicos para implantarse, i.e. distribución del estrés, transmisión de la carga, de la luz o del sonido, estímulos eléctricos, articulación para permitir la movilidad, entre otros.
- D. Toxicología. Un biomaterial no debe de ser tóxico a menos de que específicamente sea diseñado para ello.
- E. Diseño y manufactura. Los biomateriales deben de ser moldeables, de bajo costo y fácil obtención y con un proceso de

manufactura viable para garantizar la calidad requerida de los implantes.

F. Propiedades mecánicas. Deben ser cuidadosamente estudiadas y analizadas. Tensión, módulo elástico, resistencia a la fatiga, pulido, dureza, tensión a la deformación, etc.

G. Resistencia al desgaste. El alto coeficiente de fricción conlleva a la pérdida de material del implante, causando a veces una respuesta inflamatoria y el desgaste del hueso sano. También este desgaste hace que se liberen iones metálicos no compatibles.

H. Resistencia a la fatiga. El mayor problema de este parámetro es que se pierde material del implante y como consecuencia falla.

I. Módulo elástico. Esta propiedad es importante para un acoplamiento adecuado al hueso principalmente. La magnitud del módulo del hueso varía entre 4 y 30 GPa dependiendo de la distribución mineral, el arreglo estructural, la función mecánica del hueso y las variaciones biológicas de los individuos. Algunos materiales tienen un módulo de Young superior y esto lleva a la concentración severa de estrés, debilitando el hueso y deteriorando la interfase implante/hueso.

J. Alta resistencia a la corrosión. Muchos investigadores le han dado mayor importancia a estos estudios debido a que la corrosión por el fluido biológico es inevitable. La corrosión puede reducir la vida útil del implante y la calidad de vida del huésped disminuye debido a la acumulación de iones indebidos dentro del tejido, que además pueden ser trasladados a otras partes del cuerpo, requiriendo de una intervención quirúrgica inminente para extraerlo.

1.3 Estudios de corrosión a biomateriales

La ciencia de los materiales involucra el estudio de la composición y propiedades de los materiales y el modo en el que interactúa con el medio en donde son colocados. Por lo cual, para la primera clasificación se nombran cuatro clases principalmente: Metales, polímeros, cerámicos y compuestos. Para la segunda: Bioinertes, bioactivos, bioabsorbibles. Debido a que el interés de estudio en este proyecto es el material, solo se describirán las cuatro clases.

1.3.1 Metales y aleaciones

Los metales y sus aleaciones han sido casi exclusivamente utilizados para implantes de carga como prótesis de cadera o rodilla y tornillos, platos o alambres para fijar partes óseas. Esto, debido a su resistencia a la corrosión y a la tensión. Acero inoxidable, aleaciones de CoCrAl, titanio y sus aleaciones son los materiales más comunes. A continuación se describe brevemente los estudios electroquímicos de dichos materiales.

1.3.1.1 Aleaciones de cromo

El cromo y sus compuestos tienen potenciales electroquímicos considerados como nobles, debido a la formación de sus películas de óxido nativo; aunque éstas se rompen parcialmente por el ataque localizado de iones cloruro. Entre las aleaciones de cromo más usadas en la industria de los contenedores de residuos radiactivos de alta actividad, se encuentra la aleación de Ni-22Cr-13Mo-3W (C-22) que en

algunos estudios de corrosión se reportan valores por debajo de 0.2 $\mu\text{m}/\text{año}$ a 90 °C (Rebak, Carranza, & Rodríguez, 2003). Las aleaciones de CoCrMo son otras de las más importantes en el área de los biomateriales para aplicaciones ortopédicas desde los años 40's; Se ha encontrado que tienen buenos resultados de resistencia a la corrosión al principio de estudios a diferentes condiciones de pH, temperatura, tratamientos de modificación superficial y ambientes fisiológicos tanto in vitro como in vivo (Vidal, 2008).

En otros materiales como el FeCr18Ni8 se forman también estas películas protectoras de óxido de cromo; sin embargo, los efectos de los iones en la solución o solubilidad de las películas disminuyen las resistencias a la corrosión. Como se discute en los trabajos de Fekry y Rabab, la corrosión de aleaciones tiene problemas adicionales como lo pueden ser la disolución selectiva de algún componente y la aparición de tensiones superficiales debido al cambio de volumen molar con la composición (Fekry, Rabab, & El-Sherif, 2009).

A pesar de ello, esta aleación sigue resultando un material competitivo para las aplicaciones de uniones de coyunturas si se modifica su microestructura térmicamente.

1.3.1.2 Titanio y sus aleaciones

El titanio tiene el potencial de corrosión más positivo a pesar de que su potencial termodinámico para formar iones sea muy negativo. Esto se debe a que el metal forma una capa protectora a potenciales muy negativos pero es resistente al ataque de los iones cloruro ya que es

altamente reactivo con el hidrógeno, nitrógeno y especialmente con el oxígeno por lo que en un ambiente oxidante forma inmediatamente su capa pasiva, con un espesor de entre 4 y 6 nm.

Además de ser utilizados en la industria aeroespacial debido a su alta resistencia y bajo peso, se utiliza también en el área biomédica por su alta resistencia a la corrosión, resistencia mecánica y su biocompatibilidad (F. Vaz C. Fonseca, 2004), (Y. Sun, 2005), (Eisenbarth, Velten, Müller, Thull, & Breme, 2006).

La aleación más utilizada es Ti-6Al-4V para la fabricación de prótesis e implantes biomédicos en partes o sustituyendo la totalidad de prótesis de cadera, rodilla, codo o mandíbula; así como tornillos, clavos, alambres y grapas. De ahí la importancia de los estudios que realizaron M.V. Popa y Mirza-Rosca (Popa, 2004) para diferentes aleaciones de titanio en una solución Ringer (Ti-10Mo, Ti-10Al-10Mo, Ti-5Al-15Mo, Ti-5Al-4.5V y Ti-5Al-2.5Fe). Mientras que Zaveri realizó estudios de curvas potenciodinámicas, estudios de potencial libre de corrosión e impedancias de Ti-6Al-4V expuestos a diferentes fluidos biológicos como NaCl, solución de Hank y Cigada (N. Zaveri, 2008).

1.3.1.3 Aceros

Un acero al carbono en un medio relativamente oxidante forma óxidos de hierro en su superficie. Si esta capa se queda en la superficie, el fenómeno de oxidación continua hasta que el acero sea totalmente corroído. Los aceros inoxidable también se oxidan, pero la capa que se

forma es particular en el sentido que es una fina película de óxidos (principalmente óxido de cromo) muy densa que protege el material contra la oxidación continua. Si se elimina esta capa protectora de la superficie, se forma otra inmediatamente por combinación del cromo y de los otros elementos con el oxígeno de la atmósfera.

La adición de sólo un 12% de cromo proporciona únicamente resistencia a la corrosión en medios poco agresivos (ambiente húmedo, agua dulce). Para aumentar esta resistencia se aumenta la cantidad de cromo y se añaden otros elementos que permiten mejorar las propiedades mecánicas del material al mismo tiempo (X. Y. Li, S. Thaiwatthana, H. Dong, and T. Bell, 2002).

El contenido relativamente importante de cromo, de molibdeno, de nitrógeno y disminución de carbono, también da a los aceros inoxidables una muy buena resistencia a la corrosión por picaduras y en ambientes contaminados por cloruros. Así mismo, el níquel es adicionado a la aleación con la finalidad de estabilizar la fase austenítica además de incrementar la resistencia a la corrosión (Claudel, 2006), (Delgado, 1998).

En los aceros inoxidables austeníticos el nitrógeno mejora la resistencia a la corrosión intergranular porque retarda la precipitación de fases intermetálicas (Fase σ , Fase de Laves (η), Fase R y Fase χ) y de carburos como el $M_{23}C_6$; además, la precipitación de nitruros (Cr_2N) comparada con la precipitación de carburos, empobrece menos en cromo la matriz. La resistencia a la corrosión localizada es elevada en los aceros

inoxidables con nitrógeno, especialmente aquellos conteniendo molibdeno, pues estos elementos retardan el inicio de la corrosión e impiden el crecimiento de la picadura por la inmediata repasivación del material. (Ossa, Falleiros, & Tschiptschin, 2003)

Por otro lado, el mantenimiento de la pasividad de metales como el cromo o titanio, consume especies oxidantes en la superficie del material y, por tanto, requiere un continuo aporte del agente oxidante. Puesto que los aceros inoxidables muestran una fuerte tendencia a pasivarse, el contenido en oxígeno del aire así como de la mayoría de las soluciones acuosas aireadas es suficiente para la creación y mantenimiento de la pasividad, lo que justifica la extraordinaria resistencia a la corrosión de estos materiales en numerosos medios; por otro lado, si la capa pasiva resulta dañada química o mecánicamente, el sólo contacto con el oxígeno de la atmósfera origina su regeneración de un modo espontáneo, permitiendo al material recuperar la resistencia a la corrosión que poseía antes de sufrir el daño (Lins, Reis, Araujo, & Matencio, 2006).

1.3.2 Cerámicos

Los cerámicos son materiales policristalinos que se utilizan como biomateriales debido a sus propiedades de dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión y baja densidad. Normalmente son aislantes térmicos y eléctricos utilizados en la odontología, ortopedia o como sensores médicos. Desafortunadamente fallan con una poca

deformación plástica y son sensibles si contienen quebraduras u otros defectos.

1.3.2.1 Carbono pirolítico y películas de carbono tipo diamante (DLC siglas en inglés)

El carbono es un elemento versátil de buena compatibilidad con materiales como el hueso o tejidos de propiedades mecánicas similares. Otra ventaja para su uso, es que no sufre de desgaste por fatiga; sin embargo, su fragilidad intrínseca y su baja resistencia a la tracción limitan su uso.

Las películas DLC son un material un poco más reciente para aplicaciones biomédicas. Debido a su gran dureza, por ser inerte en diferentes ambientes corrosivos y buena biocompatibilidad las modificaciones superficiales de metales con DLC ha dado resultados prometedores por su bajo coeficiente de fricción y resistencia al desgaste para ser utilizado como sustitutos de articulaciones en humanos (Rodil, 2003). La desventaja de estas aplicaciones ha sido la adhesión de las películas a los sustratos; por lo que autores como Ho-Gun Kim, entre otros, estudian sus propiedades de adhesión a diversos sustratos modificando el método de depósito y sus condiciones para producir estas películas (Kim, Ahn, Kim, Park, & Lee, 2005), (Z.Y. Gao J.H. Sui, 2007), (J.F. Zhao Z. H. Liu, J. McLaughlin, 1999).

El grupo de M.A.S. Oliveira estudia las películas de carbono amorfo hidrogenadas (a-C:H) como protector de grandes placas de Ti-Al-V (aleación en sí misma muy importante) tanto para aplicaciones biomédicas, como la el área de la aeronáutica debido a su bajo coeficiente de fricción (M.A.S. Oliveira, 2003). En otros estudios, las propiedades de las películas de carbono amorfo (DLC) como la resistencia a la corrosión, son dependientes de las condiciones de depósito y los métodos que se emplean para producirlas; importante propiedad para un óptimo desempeño de los sistemas, (A. Zeng, 2002), (Z.Y. Gao J.H. Sui, 2007).

Estudios in vitro con células de cultivo (osteoblastos y fibroblastos) de aceros recubiertos con a-C, a-CN y a-C:H utilizando un sistema d.c. magnetron sputtering (pulverización catódica) proveen un análisis semicuantitativo de la citotoxicidad de los materiales, el grado de adhesión de los fibroblastos y proliferación, obteniendo mejores resultados para las películas de a-C a largo plazo, en algunos casos (Rodil, 2003).

Los análisis de impedancia y curvas potenciodinámicas para estas películas en especial los ha llevado a cabo el grupo de C. Liu; haciendo la interpretación física de los resultados de estudios de impedancia a diferentes películas de DLC y con capas interfaciales de Si, Cr, W, Al, etc para mejorar la adhesión de éstas (Q. Bi C. Liu, 2003), (C. Liu, 2001).

1.3.2.2 Películas delgadas de óxidos metálicos (OMT)

La producción de óxidos de metales que protejan de la corrosión, han resultado de gran interés en nuestros días porque en general presentan resultados prometedores. Como se ha mencionado anteriormente, se han estudiado películas delgadas de TiN, Cr₂O₃, aleaciones de aluminio, DLC, etc; sin embargo, lo que es de interés para este trabajo son las películas delgadas de NbO_x, ZrO_x y TaO_x (utilizando TiO_x como un sistema de referencia más conocido) y su evaluación electroquímica en distintos fluidos biológicos simulados, por lo que a continuación se describe la breve información bibliográfica que resultó útil para este proyecto.

Películas delgadas de compuestos de niobio

La preocupación por la biocompatibilidad es un tema que ha impulsado el estudio de películas de niobio sobre diferentes metales como titanio, acero y silicio. Los estudios de propiedades ópticas y mecánicas de películas de Niobio han sido temas con mayor interés, que aquellos de corrosión de las películas; sin embargo cada vez existe mayor interés por este último tema (Eisenbarth, Velten, Müller, Thull, & Breme, 2006).

Al ser compuestos relativamente nuevos se ha requerido de un estudio masivo y profundo sobre las propiedades y características que presenta este metal en diferentes condiciones, siendo el proceso más común para producir estas películas la técnica de sol gel.

Los estudios de S. Cattarin respecto a los ángulos de depósito de películas delgadas de Nb_2O_5 por el método de sputtering reportan un incremento en la porosidad y rugosidad de los depósitos conforme al aumento en el ángulo blanco-sustrato (S. Cattarin, 2006). Otras perspectivas de producir estos óxidos son mediante el crecimiento de la película por irradiación de iones de oxígeno de baja energía (0.1- 10 keV) en condiciones de alto vacío, por el método de sol-gel, pulverizado o anodizado (Alov, 2007).

Los estudios ópticos de las películas de óxido de niobio por medio de técnicas no destructivas como elipsometría, AFM y difracción de rayos X, dan como resultado que el espesor en las películas afecta sus propiedades ópticas; por lo tanto “es importante obtener más información sobre los efectos del espesor en sus propiedades” dice F. Lai (L. Lin F. Lai, 2006). Así mismo, la técnica de estudio de su corrosión, más utilizada, es la polarización potenciodinámica (S. Kannan A. Balamurugan, 2005), (Balzera, y otros, 2003), (Speller, 1935), (S. Cattarin, 2006).

En general es un compuesto muy estable y apto para las aplicaciones biomédicas por su alta biocompatibilidad, los estudios realizados con células de osteoblastos in vitro indican una gran aceptación de éstas por el compuesto depositado sobre la superficie de diversos metales (Eisenbarth, Velten, Müller, Thull, & Breme, 2006), (A. Yokoyama H. Matsuno, 2001), (Mortazavi, Hossein, & Fathi, 2007).

Películas delgadas de compuestos de circonio

Por su buena estabilidad química y mecánica, el circonio se ha escogido para estudiar sus propiedades en diversas aplicaciones biomédicas. Ya que su dureza, y módulo de Young es similar a los aceros inoxidable, el óxido de circonio resulta un excelente cerámico también. En 1969 se publicaron los primeros estudios de este material enfocado a los biomateriales y en 1988 se utilizó por primera vez en reemplazo de cadera (H. Mazille J. Creusu, 2000).

Películas de circonio (ZrO_2) sobre acero, se han obtenido principalmente por métodos de: Electrodepósito, evaporación por arco catódico, depósito por ablación láser, sol gel y sputtering reactivo (dentro de esta técnica se ha observado que utilizar una fuente pulsada o corriente alterna proporciona mejores resultados que la corriente directa para obtener estructuras más definidas y películas más densas), (Setare, 2009), (A. Boulouz M. Boulouz, 1998). Actualmente en lo que más se ocupa el ZrO_2 es en aplicaciones decorativas, aparatos opto-electrónicos, celdas de combustible y muy poco en biomateriales (Vayner, 2006) (F.J. Rodríguez L. Fedrizzi, 2001), (Maccauro G. Piconi C, 1999).

Películas delgadas de compuestos de tantalio

De los óxidos que existen de tantalio, el Ta_2O_5 es muy conocido en la industria de las películas ópticas debido a su transparencia en un

amplio intervalo debido a su intervalo de energía. Además por sus excelentes propiedades térmicas, estabilidad química, y una alta constante dieléctrica, diversas áreas tecnológicas han sido beneficiadas con este material (Hongcheng Dong Cheng Xu, 2009).

Las películas de óxidos de tantalio se han producido por una variedad de métodos: deposición química o física asistidos por plasma (CVD y PVD respectivamente) y electrodeposición. Los crecimientos del óxido por PVD a baja temperatura tienden a producir una estructura amorfa, mientras que arriba de 600 °C, las muestras resultan más cristalinas (Schubert, Franke, Trimble, DeVries, & Woollam, 2001).

Dentro del área biomédica, este óxido no ha sido profundamente estudiado en todos los ámbitos, existen escasos estudios y muy variados que no han permitido la consolidación del conocimiento de las propiedades del TaO_x para esta aplicación; F. Macionczyk por ejemplo, analiza la estabilidad mecánica del material inmerso en soluciones biológicas conectado a un aparato de corrosión (Gerold, Macionczyk, & Thull, 2001). Y. Chen y R. Harsthorn se enfocan básicamente en la biocompatibilidad y oseointegración; mientras que W.M. Chang estudió las propiedades semiconductoras y de energía superficial que presenta el óxido en presencia de sangre (Hartshorn, Stockwell, Lebedev, & Krumdieck, 2007), (W. Yang, 2007).

Películas delgadas de compuestos de titanio

Depósitos de titanio sobre acero y otros metales han sido objeto de estudio por su mayor eficiencia ante el ataque de cloruros en soluciones fisiológicas, así como depósitos multicapas de Ti/TiN que aportan una mayor resistencia a la corrosión sin desprender iones nocivos con tanta facilidad como lo discute Herting en relación a los cambios de composición, penetración de los electrolitos, y propiedades superficiales relacionadas con la rugosidad (Inger Odnevall, 2006). Por otro lado, las multicapas estudiadas entre otros por C.Liu et al (C. Liu, 2001) reportan una mayor eficiencia para poder ser utilizados en el área biomédica.

1.3.3 Biomateriales poliméricos

Los polímeros son materiales orgánicos de largas cadenas de muchas unidades repetidas que para muchas aplicaciones biomédicas no tienen competencia debido a sus propiedades como: flexibilidad, resistencia al ataque bioquímico, ligereza o buena compatibilidad.

1.3.3.1 Polimetil metacrilato (PMMA)

Es un polímero duro y quebradizo que se utiliza en muchas aplicaciones clínicas ya que puede ser preparado a condiciones ambientales y manipulado para ser usado en dentaduras o cementos de hueso intra-operativos.

1.3.3.2 Gomas de silicón

Aquellas que son vulcanizadas a temperatura ambiente se utilizan como pastas o cementos, y las que se vulcanizan con calor son materiales semi-sólidos que requieren de molienda y empaçado bajo presión.

1.3.3.3 Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

Se ha reportado que tanto para las aleaciones de cromo como para este polímero los coeficientes de fricción son de entre 0.03 y 0.16, con excelente resistencia al desgaste por lo que es utilizado para la superficie lubricada de la junta de cadera. A pesar de que se han encontrado partículas en otros tejidos cuando este material es utilizado, todavía no se encuentra un material que supere sus propiedades.

1.3.4 Biocompositos

Son materiales compuestos de una matriz biodegradable y fibras naturales que sirven de refuerzo. El desarrollo de los biocompositos atrajo gran interés debido al beneficio ambiental y el buen desempeño para sus aplicaciones.

Por sí mismo, el hueso es un compuesto natural que contiene cerámicos de fosfato de calcio, altamente organizados en una matriz de colágeno. El primer compuesto utilizado como vendaje fue hecho

inicialmente por un cirujano ortopedista. Posteriormente se mejoró utilizando fibra de vidrio como matriz.

El avance tecnológico y las propiedades de estos materiales hacen de los materiales compuestos prometedores en un futuro, inclusive se piensa que puedan contener proteínas inductivas de hueso. (Patel & Gohil, 2012).

Tamislevi y Raman se han especializado en el crecimiento de la hidroxiapatita sobre diversas aleaciones y metales, formada por la inmersión en diferentes soluciones biológicas (S. Tamilselvi, 2006).

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

Este capítulo hace una breve descripción de las técnicas de modificación superficial (métodos químicos, físicos y mecánicos) que se han aplicado para mejorar materiales útiles en el área biomédica, ya que se ha detectado en algunos casos una mejor adhesión celular, o producción de hidroxiapatita. En otros casos, la mejora de la resistencia a la corrosión promete un alto índice de probabilidad para reutilizar materiales que ya se habían puesto en segundo plano como el acero 316L por sus fallas en la protección contra líquidos fisiológicos. Posteriormente, se describe la teórica básica de las técnicas espectroscópicas para la medición de la corrosión tanto de materiales en bulto como para películas delgadas.

2.1 Corrosión de materiales

Por definición, la corrosión es la degradación espontánea de un material reactivo inmerso en un ambiente agresivo. Ocurre por la simultánea presencia de al menos una reacción anódica (i.e. la

oxidación de un metal) y una reacción catódica (i.e. la reducción del oxígeno disuelto). Debido a que estas reacciones parciales son procesos de transferencia de carga, el fenómeno de corrosión es esencialmente de naturaleza electroquímica. Existen, además, algunos casos en los que el ataque químico va acompañado de daños físicos y entonces se presenta una corrosión-erosiva, desgaste corrosivo o corrosión por fricción (Evgenij Barsoukov, 2005).

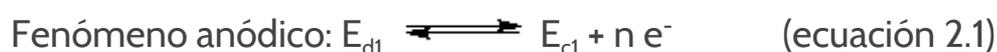
Otra definición establecida por la ASTM G-15 es “la reacción química o electroquímica de un material metálico en un ambiente que produce su deterioración y la de sus propiedades” (Niklaus Baltzer, Thierry Copponnex, 2014).

La celda en la que se presenta este proceso está compuesta esencialmente por tres componentes: un ánodo, un cátodo y un electrolito (la solución conductora de electricidad). El ánodo es el lugar donde el metal es corroído: el electrolito es el medio corrosivo; y el cátodo, que puede ser parte de la misma superficie metálica o de otra superficie metálica que esté en contacto. En el ánodo el metal corroído pasa a través del electrolito como iones cargados positivamente, liberando electrones que participan en la reacción catódica. Es por ello que la corriente de corrosión entre el ánodo y el cátodo consiste en electrones fluyendo dentro del metal y de iones fluyendo dentro del electrolito (Delgado, 1998).

Aunque el aire atmosférico es el medio más común, las soluciones acuosas son los ambientes que con mayor frecuencia se asocian a los

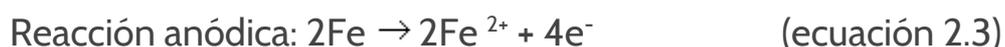
problemas de corrosión. En el término solución acuosa se incluyen aguas naturales, suelos, humedad atmosférica, soluciones creadas por el hombre y para fines de este trabajo la sangre.

En los procesos de corrosión electroquímica de los metales se tiene simultáneamente un paso de electrones libres entre los espacios anódicos y catódicos vecinos, separados entre sí, según el esquema siguiente:



Lo que entraña una corriente electrónica a través de la superficie límite de las fases. En el proceso anódico, el donador de electrones, E_{d1} , los cede a un potencial galvánico más negativo, y dichos electrones son captados en el proceso catódico por un aceptor de electrones, E_{c2} , con potencial más positivo.

Como vemos, la corrosión electroquímica involucra dos reacciones de media celda, una reacción de oxidación en el ánodo y una reacción de reducción en el cátodo. Por ejemplo para la corrosión del hierro en el agua con un pH cercano a neutralidad, estas semi reacciones pueden representarse de la siguiente manera:



2.1.1 Tipos de corrosión

La corrosión se puede distinguir entre dos tipos básicos: la corrosión generalizada o corrosión uniforme y la corrosión localizada. La corrosión generalizada afecta más o menos por igual a todos los puntos de la pieza. En general, la localizada supone pérdidas pequeñas de material, pero sus consecuencias son peores.

La corrosión general permite un mayor seguimiento y previsión, mientras que la corrosión localizada es menos previsible y su evolución es mucho menos regular.

Los casos más conocidos de corrosión localizada son los siguientes:

-Por picaduras: Aparece casi siempre en medios agresivos cuando la concentración de iones como F^- , Cl^- , Br^- se excede. Por ende, la superficie del acero permanece inalterada y brillante en su mayor parte, localizando el ataque únicamente en los puntos de las picaduras.

-Corrosión intergranular: que provoca el desprendimiento de los granos y va progresando hacia el interior del metal. Este tipo de corrosión puede tener diferentes orígenes:

tación de carburos de Cr, Ti, Nb.

- precipitación de fases intermetálicas.
- medios ácidos fuertemente oxidantes.

-Corrosión bajo tensión: provocando un agrietamiento transgranular e intragranular. El nivel crítico de tensiones es bastante inferior al límite elástico del acero a la temperatura involucrada.

-Generalizada: puede ser descrita como una reacción de corrosión que ocurre por igual en toda o la mayor parte de la superficie del material, causando una pérdida general del metal. El ataque uniforme suele dar lugar a capas de productos de corrosión que cubren la mayor parte de la superficie. Tales capas pueden tener características protectoras, como en el caso de las formadas por las aguas naturales sobre las aleaciones de base cobre, o carecer de ellas como ocurre con la herrumbre (Ávila & Genescá, 1996).

2.1.2 Comportamiento pasivo de metales

Un factor a tener en cuenta es la capacidad de los metales para formar películas de óxidos en su superficie, las cuales protegen del medio al metal. Mediante la formación de dicha capa, el material puede resistir a la corrosión a potenciales a los que, según la termodinámica, se corroería de manera acelerada.

Para que la capa sea efectiva, es necesario que ésta sea densa y no porosa, de tal manera que la superficie del metal no quede expuesta a la solución. Una forma de saber anticipadamente si una capa de óxido puede formar una capa pasiva efectiva, es comparar los volúmenes ocupados por el metal y el volumen ocupado por el óxido (u otro compuesto) que forma la capa pasiva. Para realizar esta comparación se utiliza el coeficiente de Pilling-Bedworth que tiene la siguiente fórmula:

$$P B = \frac{V_C}{V_M} * \frac{M_c \delta_M}{M_M \delta_c} \quad (\text{ecuación 5})$$

Donde V_C es el volumen del compuesto, V_M el volumen del metal, M_C el peso molecular del compuesto, δ_M la densidad del metal, M_M el peso atómico del metal y δ_C la densidad del compuesto. Si se encuentra que este coeficiente es menor que uno, entonces el volumen que ocupa el compuesto es menor que el que ocupaba el metal lo que da origen a una capa porosa. Si este valor es mayor que 2,5 aproximadamente se creará una capa densa la cual, debido a las tensiones residuales generadas por la gran diferencia respecto al volumen inicial, sería inestable mecánicamente. Por lo tanto, hace falta que el coeficiente de PB tenga valores entre 1 y 2,5 para obtener una capa estable mecánicamente y densa.

El rango de pasividad de un material se puede determinar en una curva de polarización anódica como el rango de potenciales para los cuales el material presenta una densidad de corriente varios órdenes de magnitud inferior a la correspondiente si continuará en estado activo. El esquema siguiente (figura 2.1) es un ejemplo de las zonas del acero en la que se puede observar lo siguiente:

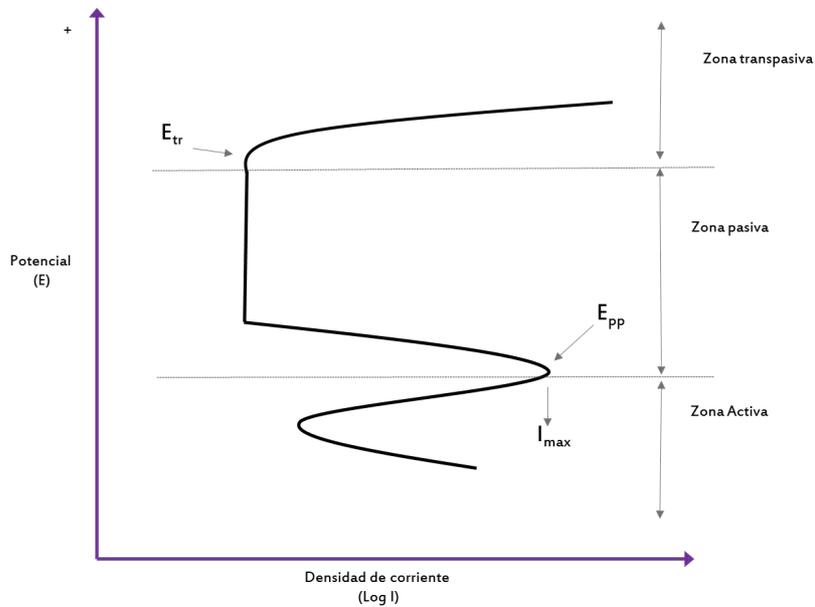


Figura 2.1: Gráfica teórica representativa de un comportamiento activo-pasivo.

Donde i_{max} es la densidad de corriente máxima en la zona activa, E_{pp} es el potencial constante en el cual se pasiva el material y E_{tr} es el potencial de transpasivación; puede que el material no sea propenso a picarse en el medio; entonces, se observará que simplemente la corriente se incrementa pero luego se mantendrá más o menos constante.

Otra posibilidad para encontrar un incremento en la corriente, es que se alcance un potencial para el cual se forme oxígeno molecular. En este caso, la corriente que se mida externamente corresponderá a esta reacción y no a la disolución del electrodo de trabajo.

1. Zona Activa:

En esta zona la superficie del metal es parcialmente cubierta por la capa protectora con un óxido de cromo de baja solubilidad. La

densidad de corriente, proporcional a la tasa de corrosión, es alta y en consecuencia no debe ser utilizado el acero inoxidable en estas condiciones.

2. Zona Pasiva:

En esta zona la capa de óxido cubre la superficie totalmente por lo que disminuye la densidad de corriente y en consecuencia, la tasa de corrosión. El valor de I_{max} es una medida de la facilidad de pasivación de un metal como el acero.

3. Zona Transpasiva:

Aquí vuelve a ser oxidado el cromo de la capa protectora, disolviendo más rápidamente la misma, incrementándose la tasa de corrosión.

Cuando el material se pasiva al potencial de corrosión, hallamos que la primera parte de la curva (la correspondiente al comportamiento activo) no se encuentra.

Un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de escoger un material resistente a la corrosión es la facilidad con la cual puede volver a formar la capa pasiva una vez que ésta se ha roto. Los motivos por los cuales se rompe la capa pasiva son tanto mecánicos como termodinámicos. En ambos casos es necesario que el material tenga la capacidad de reformar la capa inmediatamente (luego que el suceso que provocó la ruptura de la capa es revertido), para que no quede parte del metal en contacto directo con el medio agresivo.

Un ejemplo típico de rotura de la capa pasiva es cuando se inicia el picado. Al potencial de picado, encontramos que la capa pasiva se vuelve inestable termodinámicamente, y que sólo llevando el material a potenciales en que la capa pasiva es estable, ésta puede reformarse. Debido a esto, se define un nuevo potencial que es llamado potencial de repasivación o de protección. Este potencial es el que corresponde al punto en el cual, en un ensayo de polarización anódica cíclica, la densidad de corriente en el semiciclo de regreso iguala a su correspondiente en el semiciclo de ida. Este potencial se considera potencial de protección, debido a que es el potencial para el cual se puede asegurar que el material se encontrará en estado pasivo, aunque una alteración haya producido la pérdida momentánea de la capa.

2.2 Técnicas para la medición de la velocidad de corrosión

2.2.1 Teoría de interfases.

*Interfase electroquímica de un metal en contacto con un medio acuoso.

Cuando un metal se sumerge en un medio acuoso, se da inicio a un proceso de ordenamiento de cargas eléctricas. Los electrones libres del metal, modifican el espacio eléctrico y generan una interacción con iones y masa en la vecindad del metal. Este reacomodamiento de electrones libres en la superficie del metal y de iones y masa en el

electrolito es debido a procesos de polarización influenciada por las cargas en esta vecindad; formándose la llamada interfase eléctrica.

En la figura 2.2, se esquematiza de manera detallada la formación eléctrica de esta interfase, diferenciando dos interfases principales o planos de acomodación de cargas, denominada la doble capa electroquímica o interfase (IHP) y un plano externo (OHP). De acuerdo a este modelo, la interfaz se considera similar a un condensador eléctrico, es decir dos placas paralelas cargadas y separadas una distancia r . Esto implica que el potencial en la interfase electrolito-dieléctrico que estará dominada por los cambios en el pH del medio.

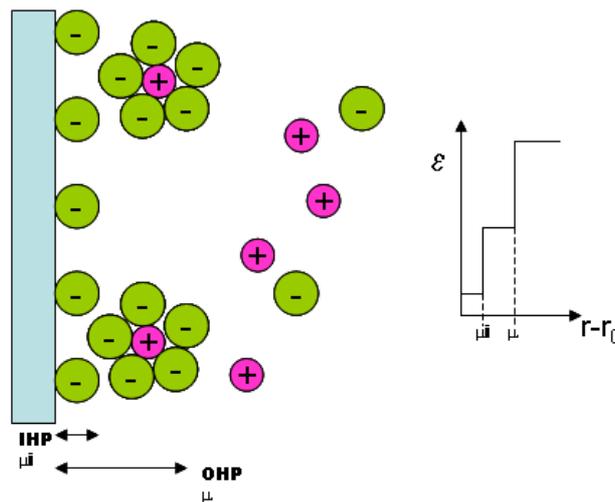


Figura 2.2 Diagrama esquemático de una interfase electricada.

Presencia del potencial eléctrico en la interfase (aspecto termodinámico)

Debido a que esta interfase presenta una acomodación de cargas, aparece el concepto de potencial eléctrico (E).

Este potencial fue ampliamente estudiado por Nernst, quien pudo determinar una relación entre la cantidad de cargas en esta interfase y el valor en voltios de esta. Esta ecuación es conocida como ecuación de Nernst, y su relación está dada por la ecuación 2.6.

$$E_r = E_o + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (\text{ecuación 2.6})$$

E_r : Potencial eléctrico en la interfase (Voltios).

E_o : Potencial eléctrico en la interfase en condiciones estándar (Voltios).

R: Constante Universal de los gases (8,31 J / mol K).

T: Temperatura (K).

F: Constante de Faraday (aprox. 96.500 Culombios).

n: Número de electrones transferidos en los procesos de óxido/reducción.

a_{ox} : Actividad del ión metálico.

a_{red} : Actividad del metal (se toma como 1).

La ecuación de Nernst (1864-1941; premio Nobel de Química en 1920 por sus logros en termodinámica), fue el paso definitivo, para que Marcel Pourbaix (1904-1998) a partir de esta ecuación, definiera la relación entre potencial (E) y pH en los conocidos diagramas de Pourbaix. Estos diagramas decantaron la interpretación termodinámica del comportamiento de los metales en medios acuosos. El diagrama de

Pourbaix para cada metal, permite establecer la tendencia y el camino que tiene el metal para volver a su estado primitivo (óxidos o hidróxidos), según las condiciones del medio específico (Ahmad, 2006).

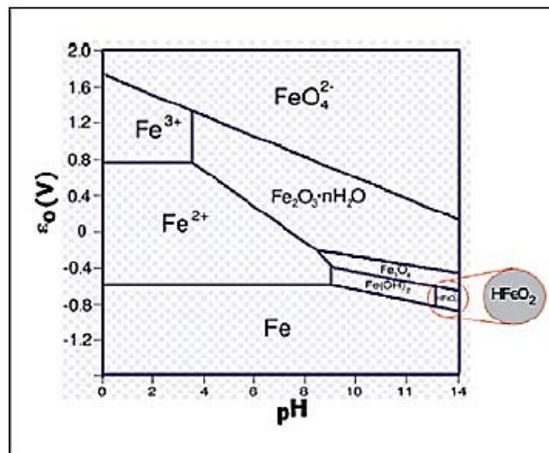


Figura 2.3 Diagrama de Pourbaix, del comportamiento de un acero de baja aleación inmerso en agua a 25°C y una concentración de 10^{-6} de iones de hierro (García, 2003).

En la figura 2.3, se presenta el diagrama característico para el hierro en agua. Como se puede observar en este diagrama, el conocimiento tanto del potencial de interfase como del pH, permite determinar el estado o fase en que se encuentra un metal (Oxidación, pasivación o inmune).

Medición del potencial eléctrico.

Como se acaba de mencionar, el potencial eléctrico es indispensable para determinar la tendencia de estado basal del metal. Se conoce de los conceptos básicos de electrostática, que la medición del potencial eléctrico consiste en una medición diferencial entre dos puntos del espacio (diferencia de potencial eléctrico), por lo cual, para medir el

potencial de una superficie, se hace necesario el uso de un punto de referencia. En los sistemas electroquímicos, esta referencia, se llama “electrodo de referencia - ER”, el cual no es más que otro metal en condiciones especiales de estabilidad y de carga en su entorno, que hace que las cargas en la interfase de este metal no varíen, por lo tanto cualquier variación en una diferencia de potencial es debido a variaciones en la interfase del metal (electrodo de trabajo) que se está inspeccionando. Un electrodo de referencia común, es el de Plata/Cloruro de Plata (Ag/AgCl).

En la figura 2.4, se presenta la forma característica de medir el potencial eléctrico. Es importante mencionar de esta figura, que el equipo de medición (potenciostato) debe poseer una muy alta resistencia de entrada, ($R > 10^{6-12} \Omega$) tal que, al conectarse evite que circule corriente por el electrodo de referencia, lo que polarizaría al mismo, y perdería su validez como referencia

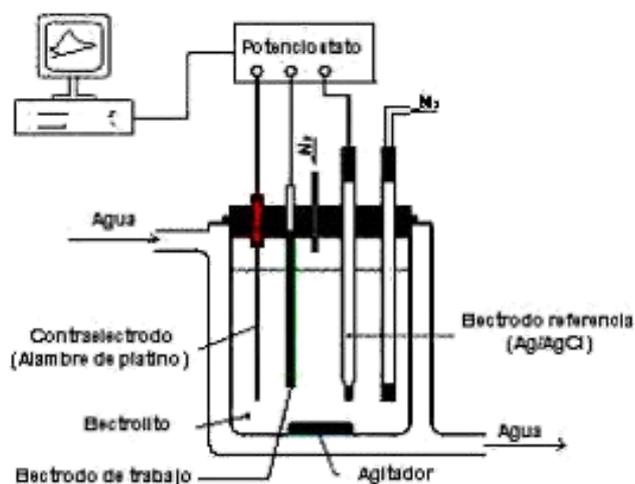


Figura 2.4 Esquema experimental para medir potencial eléctrico de una interfase (Hoyos, B.et al, 2007).

Presencia de la corriente eléctrica en una interfase (aspecto cinético)

La corriente eléctrica que se genera en la interfase, define la cinética, que en el caso de electroquímica, representa la velocidad con que ocurren los procesos de intercambio electrón/ión relacionado con las reacciones de óxido/reducción de la interfase del electrodo de trabajo y por tanto, de la velocidad de deterioro de un material.

Dependiendo del medio en que se encuentre el material, pueden darse principalmente dos tipos de reacciones de óxido/reducción, las cuales se presentan en las siguientes dos ecuaciones; para presencia de un medio ácido (ecuación 2.7) y un electrolito alcalino con presencia de oxígeno (ecuación 2.8).

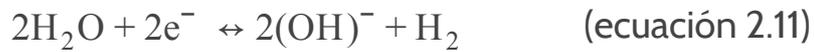


En donde las reacciones del agua (ecuaciones 2.9 a 2.12) que se dan según el medio son:

Medio ácido



Medio básico



El hecho de que en las reacciones involucradas en los procesos de corrosión exista un intercambio de electrones, permite la utilización de técnicas electroquímicas, en las cuales se le impone una perturbación eléctrica al sistema y se mide su respuesta en corriente. Este tipo de técnicas tiene la ventaja (respecto a las técnicas de medida de pérdida de peso) que se puede obtener una mayor precisión en la medida y una disminución de órdenes de magnitud en tiempo para realizar la medición, para una misma velocidad de corrosión.

Esta precisión se debe a que se pueden realizar medidas más fiables y precisas de corrientes que de pesos. Todos los métodos electroquímicos están basados en la Ley de Faraday que relaciona el flujo de masa por unidad de área y tiempo con el flujo de corriente. Una simple aplicación de la ley de Faraday (ecuación 2.13) permite convertir la densidad de corriente de corrosión i_{corr} en la velocidad de pérdida de peso del material r :

$$r = \frac{PM}{nF} * i_{\text{corr}} \quad (\text{ecuación 2.13})$$

En donde PM es el peso molecular del metal, n el número de electrones que intercambia y F la constante de Faraday. Seleccionando correctamente las unidades de los parámetros y constantes, se puede obtener r en $[\text{g.año}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}]$. Agregando la densidad del metal se tiene la velocidad de penetración del material p , de mayor interés ingenieril:

$$p = \frac{PM}{npF} * i_{\text{corr}} \quad (\text{ecuación 2.14})$$

Con p expresado en $[\text{mm}\cdot\text{año}^{-1}]$ e i_{corr} expresado en $[\text{A}\cdot\text{m}^{-2}]$.

El problema para medir la velocidad de corrosión es medir el potencial de corrosión porque en este punto la medida de la corriente externa es cero. Esto se debe a que la corriente que se mide exteriormente es la suma de las corrientes, tanto anódicas como catódicas, y a este potencial esa suma se hace cero debido a las diferencias de signo de estas corrientes, aunque exista una corriente anódica neta no nula. Este problema hizo necesario métodos alternativos para la medición de la corriente en este punto (Luca Bertolini, 2004).

2.2.2 Extrapolación de Tafel

Cada uno de los equilibrios de la relación de Nernst posee una densidad de corriente de intercambio i_0 que es la velocidad de reacción en unidades eléctricas al potencial reversible E_r cuando la corriente total es nula ($i_a = -i_c$).

Las pendientes de Tafel $b = 2,303RT/ZnF$ (Z es el coeficiente de transferencia) dependen del mecanismo de reacción.

Las densidades de corriente parciales i_{a1} e i_{c1} se relacionan con las reacciones en ambos sentidos de la reacción (i), mientras que para la reacción (ii) serán i_{a2} e i_{c2} . Las corrientes anódicas son positivas y las catódicas negativas.

El potencial de corrosión E_{corr} que adquirirá el metal en el medio corrosivo es un potencial mixto que debe estar entre los potenciales reversibles de las reacciones individuales: $E_{r1} < E_{\text{corr}} < E_{r2}$

Según las ecuaciones de Butler-Volmer (ecuación 2.15) se encuentra que la relación entre la corriente y el potencial de una dada reacción reversible es una suma de exponenciales de la siguiente forma:

$$i = i_a + i_c = i_0 [e^{\frac{2.303}{b_a} * (E - E_r)} - e^{-\frac{2.303}{b_c} * (E - E_r)}] \quad (\text{ecuación 2.15})$$

Donde i es la densidad de corriente que se mide externamente, i_a es la densidad de corriente anódica, i_c es la densidad de corriente catódica, b_a es la pendiente de Tafel anódica, b_c es la pendiente de Tafel catódica, E_r es el potencial reversible de la reacción y E es el potencial impuesto.

De acuerdo con la teoría de potencial mixto, la densidad de corriente a cada potencial está dada por la suma de todas las corrientes en las ecuaciones 2.16 y 2.17:

$$i = i_1 + i_2 = i_{a1} + i_{c1} + i_{a2} + i_{c2} \quad (\text{ecuación 2.16})$$

$$i = i_{o1} [e^{\frac{2.303}{b_{a1}} * (E - E_{r1})} - e^{-\frac{2.303}{b_{c1}} * (E - E_{r1})}] + i_{o2} [e^{\frac{2.303}{b_{a2}} * (E - E_{r2})} - e^{-\frac{2.303}{b_{c2}} * (E - E_{r2})}] \quad (\text{ecuación 2.17})$$

Como E_{corr} debe estar entre E_{r1} y E_{r2} se pueden despreciar en la mayoría de los casos la reducción del ion metálico y la reacción de oxidación de hidrógeno o del oxígeno:

$$i = i_{a1} + i_{c2} = i_{o1} e^{\frac{2.303}{b_{a1}}(E-E_{r1})} - i_{o2} e^{\frac{2.303}{b_{c2}}(E-E_{r2})} \quad (\text{ecuación 2.18})$$

En el potencial de corrosión E_{corr} la corriente externa es cero y por lo tanto:

$$i_{a1}(E_{\text{corr}}) = -i_{c2}(E_{\text{corr}}) = i_{\text{corr}} \quad (\text{ecuación 2.19})$$

Luego, considerando $b_{a1} = b_a$; $b_{c2} = b_c = E - E_{\text{corr}}$ se deduce de las ecuaciones que:

$$i = i_{\text{corr}} [e^{\frac{2.303}{b_a} * n} - e^{-\frac{2.303}{b_c} * n}] \quad (\text{ecuación 2.20})$$

Si se realiza una gráfica semilogarítmica de esta función se puede ver que para valores alejados del potencial de corrosión, sólo uno de los términos tiene preponderancia, haciéndose el otro despreciable. De esta manera, si se trazan rectas correlacionando los puntos medidos, para valores suficientemente alejados del potencial de corrosión, a ambos lados del potencial de corrosión, estas rectas representarán a cada uno de los dos términos de la ecuación 2.20.

Por lo tanto el punto en el que se cruzan corresponde al valor de corriente en que se igualan las corrientes anódicas y catódicas, siendo

ésta la corriente y potencial de corrosión (i_{corr} , E_{corr}) como se muestra en la figura 2.5.

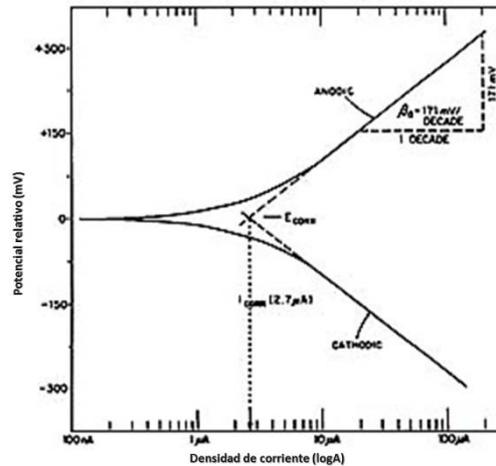


Figura 2.5 Curva de Tafel teórica obtenida a partir de las ecuaciones de Butler-Volmer (Padilla E. D. et al, 1998)

Para que este método sea válido se deben cumplir las siguientes suposiciones:

- 1) Ecuaciones tipo Butler-Volmer de cinética electroquímica son aplicables.
- 2) No hay caídas óhmicas en el electrolito ni en las películas superficiales.
- 3) No hay control por difusión.
- 4) El potencial de corrosión no está cerca de los potenciales reversibles de las reacciones anódica y catódica.
- 5) El metal entero funciona simultáneamente como cátodo y ánodo en lugar de ser un mosaico de áreas catódicas y anódicas.
- 6) No hay reacciones electroquímicas secundarias.

Este método tiene el inconveniente de que para realizarlo es necesario realizar en la probeta una fuerte polarización. Esto produce que la superficie a estudiar cambia de tal manera, que es afectada durante la medición la magnitud a observar.

2.2.3 Método de Resistencia de polarización

Partiendo nuevamente de la ecuación de Butler-Volmer para la variación de la corriente con el potencial en el estado estacionario:

$$i = i_{\text{corr}} [e^{\frac{2.303}{b_a} * n} - e^{-\frac{2.303}{b_c} * n}] \quad (\text{ecuación 2.21})$$

La resistencia de polarización R_p es definida como la tangente de la curva $i = f(E)$ en E_{corr}

$$R_p = (dE/di)_{E_{\text{corr}}} \quad (\text{ecuación 2.22})$$

Derivando la ecuación 4 en E_{corr} se obtiene:

$$(dE/di)_{E_{\text{corr}}} = \frac{1}{R_p} = i_{\text{corr}} \left(\frac{2.303}{b_a} + \frac{2.303}{b_c} \right) \quad (\text{ecuación 2.23})$$

Y entonces:

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} * \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{ecuación 2.24})$$

De esta manera, se puede determinar la corriente de corrosión a través la ecuación 2.24 si se conocen las pendientes de Tafel y la pendiente al potencial de corrosión de la función $E = f(i)$.

Un problema de este método es que para obtener el valor de corriente de corrosión es necesario conocer la constante B, la cual no se puede calcular en el mismo ensayo. Por otro lado, tiene como punto favorable que no es necesario producir una gran polarización en la probeta lo cual lo convierte en un ensayo no destructivo, y que puede realizarse el experimento en tiempos cortos si la corriente a medir no es demasiado baja.

Cálculo de velocidades de corrosión

Para traducir los valores de densidad de corriente de corrosión a valores de velocidad de corrosión, se utiliza la siguiente fórmula:

$$V_c = \frac{K_1 i_{\text{corr}} EW}{\rho} \quad (\text{ecuación 2.25})$$

Donde K_1 es una constante (que tiene en cuenta la Cte. de Faraday y los distintos cambios de unidades) que según la norma tiene un valor de 3.27×10^{-3} , i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, EW es el peso equivalente y ρ , la densidad.

Mediante esta fórmula se obtiene el valor de la velocidad de avance en micrones por año, si se coloca el valor de la densidad de corriente en

$nA.cm^{-2}$, la densidad en $g.cm^{-3}$ y dejando sin unidades los valores de EW y K_1 . A su vez el peso equivalente se obtiene en un metal puro dividiendo el peso atómico de éste por el número de valencia con el cual se oxida. Para el caso de una aleación, el valor de EW se obtiene de la ecuación 2.26:

$$EW = \frac{1}{\sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i}} \quad (\text{ecuación 2.26})$$

Siendo n_i la valencia del elemento, f_i la fracción en peso del elemento en la aleación y W_i el peso atómico del elemento.

Aplicaciones en pinturas y recubrimientos

C.W. Walter y otros autores proponen utilizar una medición de “pseudo R_p ” para estudiar los recubrimientos protectores como las pinturas ya que pueden tener resistencias muy altas y enmascarar los valores correctos de R_p . Una evaluación de acero permitió observar que el material inmerso en NaCl 5% wt evidentemente presenta una disminución de la pseudo R_p . Hay que considerar que al disminuir la resistencia total del sistema no se puede discernir acerca de cuál de las contribuciones disminuye, pero sea cual sea, la protección anticorrosiva del sistema está disminuyendo y el sistema degradándose (Chaker, 1992).

2.2.4 Espectroscopia de Impedancias

Electroquímica (EIS)

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, conocida como EIS por sus siglas en inglés, (Electrochemical Impedance Spectroscopy), es una técnica electroquímica que permite el reconocimiento del sistema a través de la respuesta que éste proporciona, cuando se perturba con un potencial sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable, ofreciendo información sobre la resistencia de un material al paso de corriente eléctrica alterna (llamada impedancia), dónde puede existir un desfaseamiento entre ésta y el potencial aplicado.

Al perturbar el electrodo de trabajo de manera reversible, se considera una técnica no-destrucciona que posibilita la detección de la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la interfase metal/electrolito.

Esta técnica tiene numerosas aplicaciones, que van desde el estudio del transporte de masa, velocidades medias de difusión, corrosión, propiedades eléctricas, hasta defectos microestructurales.

Se puede usar para el estudio de sistemas tan variados como sensores químicos, componentes de pilas de combustión, o para investigar el comportamiento de las membranas en células vivas. La tabla 2.1 resume algunos de los fenómenos electroquímicos estudiados por EIS.

ÁREA DE INVESTIGACIÓN	APLICACIONES
CORROSIÓN	<ul style="list-style-type: none"> - Determinaciones de velocidades de reacción. - Investigaciones de pasividad de la capa. - Evaluación de recubrimientos.
BATERÍAS	<ul style="list-style-type: none"> - Estado de carga. - Selección de materiales. - Selección del electrodo. - Formulación del baño.
ELECTRODEPÓSITO	<ul style="list-style-type: none"> - Pre tratamiento de la superficie. - Mecanismo de depósito. - Caracterización del depósito.
SÍNTESIS ELECTRO-ORGÁNICA	<ul style="list-style-type: none"> - Procesos de Adsorción / Desorción. - Mecanismos de reacción.
SEMICONDUCTORES	<ul style="list-style-type: none"> - Trabajo fotovoltaico. - Distribución de dopantes.

Tabla 2.1 Resumen de aplicaciones de EIS

La Espectroscopia de Impedancias Electroquímicas (EIS) es una técnica relativamente moderna, ya que se comenzó a aplicar en los años setenta. Debe su existencia a la aparición de circuitos electrónicos suficientemente rápidos y sensibles para generar y analizar una señal de frecuencia y fase variable. Se trata de una técnica no destructiva (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos incluso en medios poco conductores (Genescá, 2002).

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida (Evgenij Barsoukov, 2005). En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales.

Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes

acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos.

A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado (Z^*).

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase (ecuación 2.27):

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad (\text{ecuación 2.27})$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y ϕ es el desfase.

De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un desfase ϕ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C . La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones:

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad (\text{ecuación 2.28})$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (\text{ecuación 2.29})$$

$$\phi = \tan^{-1}(b/a) \quad (\text{ecuación 2.30})$$

La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando la perturbación senoidal se superpone a la intensidad aplicada.

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS:

- 1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- 2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (φ) en función del logaritmo de la frecuencia ($\log\omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

El método más preciso para medir impedancias es la técnica de correlación de una onda seno, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada. La señal medida se multiplica con una onda senoidal y una onda cosenoidal de referencia obtenida del generador e integrada sobre el total del número de ciclos. El uso de esta forma de trabajo reduce

significativamente el ruido aleatorio y las respuestas armónicas. Los barridos de medidas automáticos se producen fácilmente utilizando un control por microprocesador.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz. La resistencia de la disolución se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el modelo que se proponga, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Como cualquier función de transferencia de un sistema, existen dos formas de abordar la obtención del modelo al que ajustar los datos experimentales:

- 1) Mediante un planteamiento teórico, en el que se propone una hipótesis de lo que está sucediendo. A partir de esta hipótesis se propone un modelo teórico y con los datos experimentales se busca conocer los parámetros de este modelo, que a su vez pueden relacionarse con las propiedades físicas y químicas del sistema.
- 2) Mediante un modelo experimental, en el que el sistema electroquímico se considera como una caja negra, pero que se utiliza para predecir su comportamiento futuro.

Generalmente, este tipo de modelos suelen ser circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Si la amplitud de la perturbación es pequeña, una forma de saber si el sistema se puede considerar lineal o linealizado consiste en aplicar el test de Kramers-Kroning, según el cual, si el sistema es lineal se puede calcular Z'' a partir de Z' y viceversa. Se propuso también que si el sistema es lineal, entonces su comportamiento se puede describir a partir de una secuencia de circuitos sencillos del tipo mostrado en la figura 2.6:

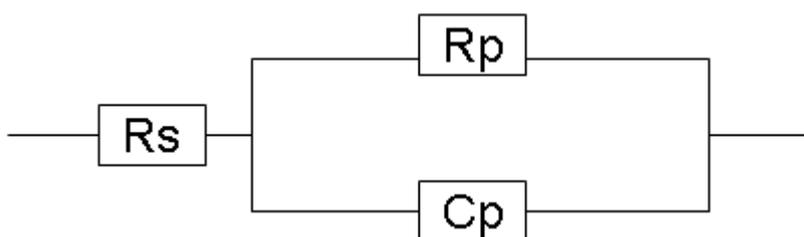


Figura 2.6 Circuito eléctrico equivalente sencillo

El circuito equivalente representado en la Figura 2.6 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s :

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{R_p + i\omega \cdot C_p} \quad (\text{ecuación 2.31})$$

R_s representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias. R_p es el término de la resistencia a la transferencia de carga.

La capacitancia de la doble capa (C_p) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz) e i es la unidad imaginaria.

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema a circuitos básicos para obtener un primer acercamiento.

A partir de un esquema eléctrico dado, como el que se expone en la figura 2.6, es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

De la ecuación 2.31 se deduce que $Z(\omega)$ tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + b \cdot i$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el gráfico de Nyquist (figura 2.7). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

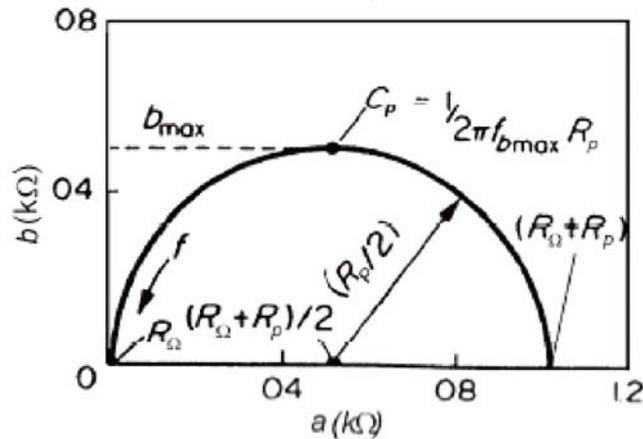


Figura 2.7 Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple (Flores, J.M. Duran,R.,Genescá, J.).

Esta representación permite identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de EIS. Por ejemplo, de los cortes con el eje real se puede obtener el valor de la resistencia a la transferencia de carga o resistencia de polarización (R_p) y la resistencia eléctrica del electrolito de trabajo (R_s). Del valor de la frecuencia en el punto máximo se puede calcular el valor de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_p). A partir de dichos parámetros pueden efectuarse comparaciones y estimaciones del comportamiento frente a la corrosión del material estudiado.

En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del sólido (Tsai & Mansfeld, 1993). Para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento

de fase constante (CPE). El CPE se define en representación de impedancia como:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (i \cdot \omega)^{-n} \quad (\text{ecuación 2.32})$$

Donde Z_0 es el CPE, ω es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de n , el CPE puede representar una resistencia ($n = 0$), una capacitancia ($n = 1$), una inductancia ($n = -1$) o una impedancia de Warburg para $n = 0,5$.

La impedancia de Warburg corresponde a un fenómeno de difusión semi-infinita, es decir, a un pequeño agujero en la superficie del metal de forma cilíndrica. La difusión es semi-infinita porque se hace desde el seno de la solución hacia la pared del fondo del cilindro.

La hipótesis de difusión semi-infinita es válida cuando $(D_{ox} / w) \cdot 0,5 \ll d_{ox}$, donde D_{ox} es el coeficiente de difusión iónico en el óxido en cm^2/s , d_{ox} es el espesor de la capa de óxido en nanómetros y w es la pulsación. El valor de impedancia correspondiente resulta de la suma de una serie infinita de grupos electrónicos compuestos de elementos estándar como resistencias y condensadores.

Por lo tanto, mediante el uso del concepto del CPE, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Recientemente, muchos autores han empleado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, fractalidad, distribución de focos activos, adsorción de inhibidores o formación de interfases porosas (Sheng, Pehkonen, 2007), (Mudali, Bhuvaneshwaran, Shankar, Raj, 2004)

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (figura 2.8), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$). En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s (resistencia de la disolución) y R_p (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y $\log f$, se determina el pico máximo de $f_{\theta_{\max}}$, que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo.

Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto implica la realización de ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de

Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.

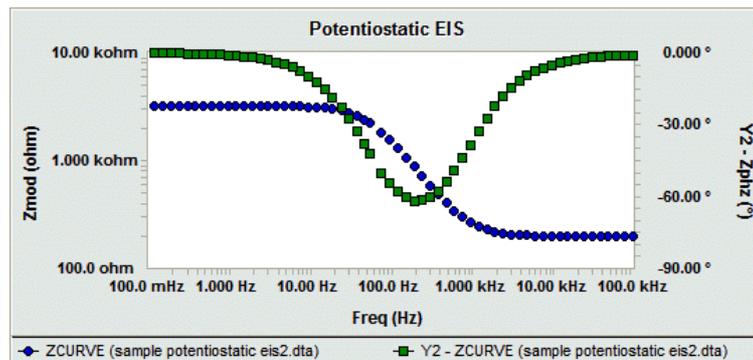


Figura 2.8 Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple (Echem Gamry, 2010).

Además de obtener los parámetros ya mencionados, la EIS permite obtener otros tras un proceso de calibración con patrones conocidos. Entre los parámetros que se pueden calcular, destacan el área real de la probeta estudiada (que da información de la formación de picaduras u otros procesos de degradación), la existencia de capas en la superficie de la probeta, su espesor y características, la respuesta del material cuando se encuentra sometido a potenciales diferentes del natural, etc. Diversas aplicaciones industriales usan la técnica de EIS para el control de calidad de metales recubiertos con capas de pintura o dieléctricos, y su comportamiento en medios corrosivos (Fernández, 1989).

Debido a la elevada cantidad de información que permite obtener y a la elevada sensibilidad que presenta a variaciones del medio, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.

Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes

Un circuito equivalente es una combinación de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, de una celda de corrosión.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

En el uso de circuitos eléctricos equivalentes para el análisis de datos de EIS es necesario considerar que, como ya se ha mencionado, suele existir un gran número de configuraciones de circuitos que pueden reproducir, con la misma precisión, la respuesta que se obtiene experimentalmente de un sistema real. En la figura 2.9 se muestra el diagrama de Nyquist de un sistema en el que se observan dos semicírculos en su espectro de impedancias.

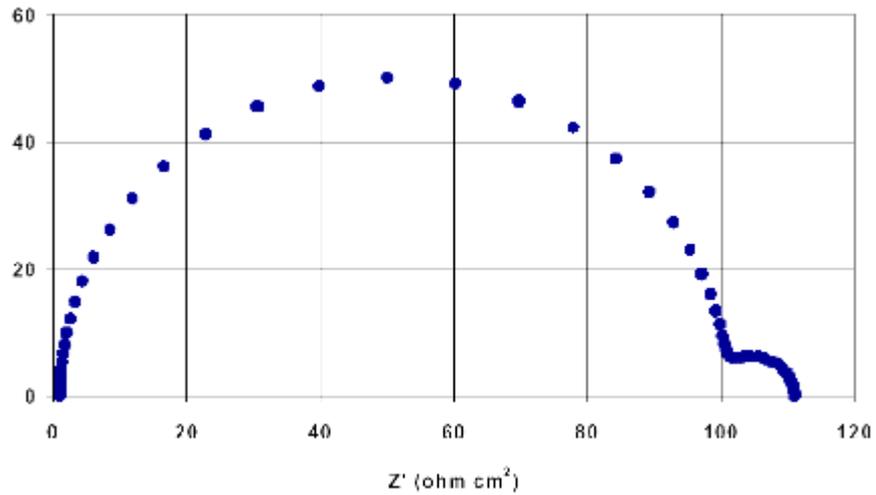


Figura 2.9 Diagrama de Nyquist con dos semicírculos en su espectro (Echem Gamry, 2010)

El espectro de la figura 2.9 puede ser descrito, con precisión similar, por los cinco circuitos de la figura 2.10:

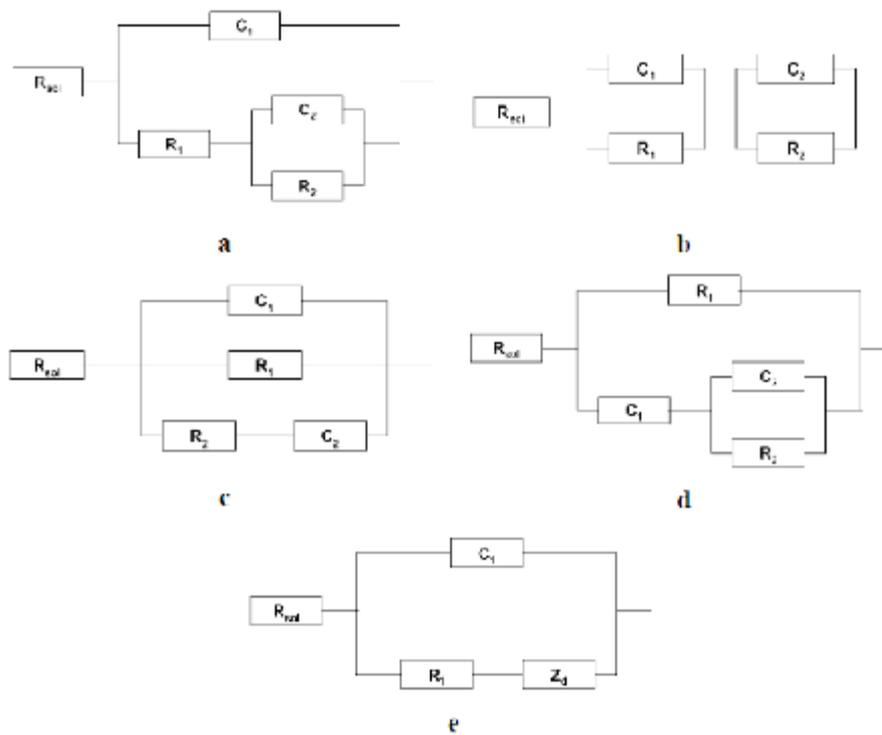


Figura 2.10 Sistema de circuitos eléctricos que describen una gráfica de Nyquist con dos semicírculos (Flores, J.M.Duran, R. Genescá, J.).

Los circuitos a y b de la figura 2.10 son configuraciones propuestas para describir los espectros de impedancia que se obtienen en metales con recubrimientos en la superficie, en los cuales un par de elementos RC es asociado al proceso de corrosión y otro al recubrimiento.

Por otra parte, los circuitos c, d y e no tienen una explicación física clara, a pesar de poder describir adecuadamente los resultados para el caso comentado.

En la actualidad, existen varios programas de cómputo que permiten simular y ajustar datos experimentales de EIS a la respuesta de impedancia de circuitos complejos de manera sencilla mediante diferentes métodos numéricos. Estos programas permiten realizar inferencias sobre el proceso de corrosión con relativa sencillez, a pesar de la matemática compleja que es requerida.

Pese a todo, es importante conocer previamente cuál es el fundamento electroquímico del sistema que se está estudiando para plantear circuitos eléctricos equivalentes con un significado físico.

2.2.4.2 Ventajas de la técnica EIS

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, la estructura de la doble capa, características difusivas, morfología del electrodo o la estructura de la interfase. No obstante,

estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción y los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica y ciencia de la corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos (Luca Bertolini, 2004).

Entre las principales ventajas de la técnica de EIS, se encuentran las siguientes:

- 1) Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.
- 2) El sistema puede ser tratado como lineal.
- 3) Todos los parámetros pueden ser determinados con un único experimento.
- 4) Es una medición eléctrica relativamente sencilla que puede ser automatizada.
- 5) Se pueden caracterizar las propiedades del medio y de la interfase en todo tipo de materiales (conductores, semiconductores, dieléctricos, cerámicos, composites, etc).
- 6) Es posible verificar los modelos de reacción.
- 7) Pueden realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.
- 8) Se trata de una medición de elevada precisión.

- 9) Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.

2.2.4.3 Limitaciones de la técnica EIS

A pesar de las ventajas de la técnica de EIS sobre otras, no se trata de un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde frecuencias altas a frecuencias muy bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más baja son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo.

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y en frecuencia. Se puede entonces asegurar la unicidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si conocemos el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, hacemos medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no tiene porqué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencia lo más extendido posible para discriminar mejor entre dos circuitos modelo.

Una limitación aparece, entonces, debida a las diversas frecuencias de corte del equipo de medida y análisis. Si pasamos una frecuencia de corte de uno de estos aparatos, el resultado final se ve afectado.

Por último, las altas frecuencias utilizadas a menudo tienen un efecto no deseado en los mismos cables que unen las probetas al equipo de medida. Estos cables metálicos constituyen una inductancia parásita que aparece en alta frecuencia.

2.3 Acciones posibles para evitar la corrosión

Al estudiar los diferentes tipos de corrosión que existen, cada vez más se estudian los métodos para evitar la misma, entre los cuales está la selección de materiales, disminución de la agresividad del ambiente, diseño o protección química. A continuación, una breve descripción de ellos.

2.3.1 Selección y protección de materiales

La selección de los materiales que se deseen utilizar en una aplicación tecnológica es un factor decisivo en el control de la corrosión. Estas son algunas características que se toman en cuenta para la selección de biomateriales.

- Para condiciones no oxidantes o reductoras tales como ácidos y soluciones acuosas libres de aire, se utilizan frecuentemente aleaciones de Ni y Cr.
- Para condiciones oxidantes se usan aleaciones que contengan Cr.
- Para condiciones altamente oxidantes se aconseja la utilización de Ti.

- Los elementos cerámicos poseen buena resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas pero son quebradizos, su utilización se restringe a procesos que no incluyan riesgos.

Protección de materiales

Dentro de la lista de métodos para la protección de metales existen dos grandes bloques descritos a continuación:

La *protección catódica* ocurre cuando un metal es forzado a ser el cátodo de la celda corrosiva adhiriéndole (acoplándolo o recubriéndolo) de un metal que se corroe más fácilmente que él, de forma tal que esa capa de metal se corroe antes que el metal que está siendo protegido y así se evite la reacción corrosiva. Una forma conocida de protección catódica es la galvanización, que consiste en cubrir un metal con zinc para que éste se corra primero. Lo que se hace es convertir al zinc en un ánodo de sacrificio, porque él ha de corroerse antes que la pieza metálica protegida.

Por otro lado, la *protección anódica* es un método similar que consiste en recubrir el metal con una fina capa de óxido para que no se corra. Existen metales como el aluminio que al contacto con el aire son capaces de generar espontáneamente esta capa de óxido y por lo tanto, se hacen resistentes a la corrosión. Aun así, la capa de óxido que recubre al metal no puede ser cualquiera. Tiene que ser adherente y muy firme, ya que de lo contrario no serviría para nada. Por ejemplo, el óxido de hierro no es capaz de proteger al hierro, porque no se adhiere a él en la forma requerida.

2.3.2 Alteración del entorno

También, las condiciones ambientales son muy importantes para el control de corrosión, algunos métodos usados son:

- Bajando la temperatura se consigue disminuir la velocidad de reacción, por ende se disminuye el riesgo de corrosión.
- Disminuyendo la velocidad de un fluido corrosivo se reduce la corrosión por erosión. Sin embargo, para metales y aleaciones que se pasivan, es más importante evitar las disoluciones estancadas.
- Eliminar el oxígeno de las soluciones acuosas reduce la corrosión especialmente en las calderas de agua.
- La reducción de la concentración de iones corrosivos en una solución que está corroyendo un metal puede hacer que disminuya la velocidad de corrosión, se utiliza principalmente en aceros inoxidable.
- La adición de inhibidores que son principalmente catalizadores de retardo disminuye las probabilidades de corrosión. Los inhibidores son de varios tipos: los inhibidores de adsorción que forman una película protectora, los inhibidores barrederos que eliminan oxígeno. En general, los inhibidores son agentes químicos, añadidos a la solución de electrolito, migran preferentemente hacia la superficie del ánodo o del cátodo y producen una polarización por concentración o por resistencia.

2.3.3 Modificación superficial

Estas técnicas se pueden dividir en tres grandes bloques: métodos mecánicos, métodos químicos y métodos físicos.

Métodos mecánicos

Son aquellas técnicas que involucran un tratamiento físico, una modificación en la forma o la remoción de materia en la superficie tratada con el objetivo principal de obtener una topografía con una rugosidad específica, remover contaminantes superficiales o lograr un mejor anclaje micromecánico con otra superficie. Algunos ejemplos de estos métodos son el maquinado, pulido y arenado.

Métodos químicos

Se pueden producir películas delgadas de varios materiales cerámicos complejos utilizando técnicas como el rocío pirolítico (spray pirolisis), sol-gel anodizado y depósito de vapores químicos (CVD, chemical-vapor deposition) entre otras. Estas modificaciones se basan en reacciones químicas o bioquímicas que ocurren en la interfase del material y de la solución en la que se hará esta modificación. Estas técnicas permiten un control en la depósito de películas delgadas de cerámicos electrónicos funcionales con mayor pureza y homogéneos; preparados sobre obleas de silicio, vidrios u otros sustratos (H. Szymanowski, 2005), (Robertson J., 2002). Un ejemplo de esto es el óxido de estaño indio (ITO), un material transparente y conductor, que se aplica sobre el vidrio para aplicaciones en pantallas táctiles con espesores aproximados de 100 nm. (A. Rouis et al, 2006), (C.G. Granqvist, A. Hultåker, 2002).

Métodos físicos

Las distintas técnicas de obtención de recubrimientos por medios físicos se caracterizan por conseguir evaporar e ionizar los metales reactivos por medio de la energía térmica, cinética o eléctrica. Los más usados en la industria son el ion-plating, evaporación por arco catódico, sputtering o spray térmico, entre otros.

Los recubrimientos por medio de spray térmico son por el continuo depósito de capas de material fundido en forma de gotas e introducido enérgicamente a la superficie en la cual las partículas se pegan y condensan. (F.Montalà. L. Carreras).

La implantación iónica es un proceso en el cual, iones altamente energéticos obtenidos con la ayuda de un plasma son introducidos dentro de las capas superficiales de un sustrato sólido, incrustándose con una profundidad de muchas capas atómicas. Por ejemplo, los iones de Nitrógeno acelerados con 100.000 Voltios se mueven en el vacío a una velocidad de 1.170 Km/s y al chocar contra una superficie de Acero se incrustan alcanzando profundidades de hasta 0,2 micras (Rodrigo, 2005).

En la actualidad, otra manera de clasificar las técnicas de protección, son por su composición química ya que sirven para disminuir los procesos de corrosión en los materiales; aumentando su eficiencia en las diversas aplicaciones, generalmente encontramos:

Recubrimientos metálicos

Los recubrimientos se aplican mediante películas finas que separen el ambiente corrosivo del metal, es decir que puedan servir como ánodos sacrificables que puedan ser corroídos en lugar del metal subyacente. Los galvanizados son un buen ejemplo de este caso. Un recubrimiento continuo de zinc y estaño aísla el acero respecto al electrolito. A veces se presentan fallas con estos metales, cuando el riesgo de corrosión es muy elevado se recomienda hacer un recubrimiento con Alclad (René Olivares, 2006).

El Alclad es un producto forjado, compuesto formado por un núcleo de una aleación de aluminio y que tiene en una o dos superficies un recubrimiento de aluminio o aleación de aluminio que es anódico al núcleo y por lo tanto protege electroquímicamente al núcleo contra la corrosión.

Recubrimientos orgánicos

El uso de pinturas, lacas, barnices y muchos materiales orgánicos poliméricos han dado buen resultado como protección contra la corrosión. Estos materiales proveen barreras finas tenaces y duraderas para proteger el sustrato metálico de medios corrosivos. El uso de películas orgánicas protege más el metal de la corrosión que muchos otros métodos. Aunque debe escogerse muy bien, ya que hay procesos

que incluyen tratamientos con alcoholes que en algún momento pueden disolver los materiales orgánicos.

Recubrimientos inorgánicos

En algunos casos es necesario hacer recubrimientos con material inorgánico, los más usados son el vidrio y los cerámicos. Estos recubrimientos con alta resistencia a la corrosión en ambientes agresivos se utilizan en materiales expuestos a aquellas soluciones que contienen iones cloro, suelen ser atacados localmente. Los nitruros de metales de transición, oxi-nitruros u óxidos metálicos (sobre todo metales de transición) son potencialmente útiles para aplicaciones en condiciones extremas de alta temperatura y ambientes corrosivos. Son químicamente inertes y algunos más nobles que los aceros; es decir, que se puede esperar que un recubrimiento de este tipo tenga mayor resistencia a la corrosión que los aceros.

Existen diversos tipos de modificación superficial que se han desarrollado en las últimas décadas para mejorar la resistencia mecánica, la biocompatibilidad o resistencia a la corrosión de materiales utilizados en implantación ortopédica y dental.

Debido a que las características y propiedades del material en bulto, como la resistencia a la corrosión, el módulo de elasticidad, la resistencia a la fatiga y toxicidad, son importantes para el éxito de un implante; se debe de estar seguro que también las superficies de los materiales en bulto favorezcan las interacciones célula - sustrato. En algunos casos, se requiere de una técnica adecuada de modificación de

superficies para proporcionar las características superficiales requeridas para las diferentes aplicaciones clínicas y retener las propiedades mecánicas del material en bulto (X. Liu, P. Chu, and C. Ding, 2004).

2.3.4 Método de pulverización catódica para el depósito de películas delgadas.

La pulverización catódica (o por su designación en inglés, sputtering) es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por un plasma, un tipo de gas ionizado altamente energético.

Los iones o átomos neutros energéticos generados por plasma transfieren su momento y energía a los átomos de la superficie del blanco, produciendo una fase vapor por la eyección de átomos del blanco con la energía suficiente para superar la energía local de enlace y viajar hasta condensarse sobre un sustrato. Una característica principal de estas especies es que la gran mayoría de los átomos el blanco arrancados son neutros y la energía de los diferentes iones arrancados tiene una distribución Maxwelliana (Meng & dos Santos, 1993).

El intercambio de momentos máximo para masas similares, involucra el uso de un gas inerte con una masa elevada, (normalmente se utiliza Ar) el cual colisiona con la superficie del blanco realizando un espurreo de átomos en cadena. Sin embargo, existe la posibilidad de que el gas,

que realiza la colisión, penetre por la reflexión quedando atrapado en la superficie de la película.

Se puede pensar en el proceso como una partida de billar a nivel atómico, con los iones (bola blanca) golpeando una agrupación de átomos densamente empaquetados (bolas de billar) como lo modela la figura 2.11 (Albella, 2008).

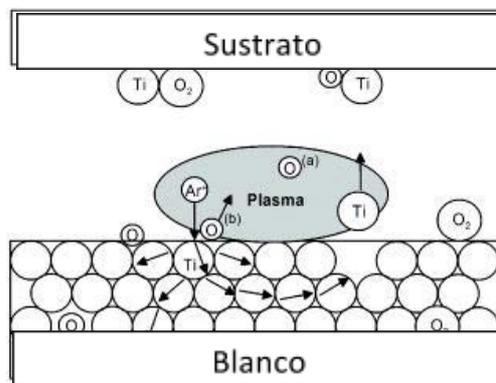


Figura 2.11. Mecanismo de pulverización (Albella, 2008)

Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización ("sputter yield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso.

Otro proceso es el de colisión que se lleva a cabo por un choque simple de intercambio de momentos dando origen a una eyección del átomo por efecto "pala", cascada de varios átomos por efecto de "retroceso" y

la formación de picos de temperatura dado el desplazamiento de muchos átomos.

La eficiencia del espurreo es definida como el número de átomos arrancados en el blanco por un ion incidente y depende de los siguientes factores: la energía y masa de los iones incidentes, el número atómico del blanco, el calor de sublimación del blanco, la presencia de elementos aleantes y compuestos en el blanco y el ángulo de incidencia de los iones del gas de sputtering.

Las características principales son: la posibilidad de evaporar cualquier tipo de materiales, hacer mezclas y aleaciones (amorfos o cristalinos) manteniendo la composición del blanco y el depósito a baja temperatura. También se tiene la posibilidad de depositar materiales de alto punto de fusión y con una buena adherencia de la película al sustrato, así como una alta densidad del depósito. Debido a estas características es una técnica ampliamente utilizada en diversas industrias como de materiales semiconductores, los automóviles, sistemas de grabación electrónica, entre otros.

Para dar una descripción más detallada, la pulverización catódica se puede separar según su configuración (Diodo planar o Magnetron) y la forma de excitación del plasma, que está dada por el uso de corriente alterna (RF), corriente directa (DC) o DC pulsado.

2.3.4.1 Diodo planar

Sputtering de diodos con DC

El sistema para hacer Sputtering DC con diodos es el más sencillo de todos y está constituido por un par de electrodos planos. Uno de los electrodos es el cátodo y el otro el ánodo. En la cara del cátodo que da al plasma se sitúa el blanco que queremos evaporar, y refrigeramos la otra con agua. En el ánodo colocamos los substratos sobre los que queremos evaporar. Cuando en la cámara de Sputtering se mantiene una presión de 0.1 Torr y se aplican unos cuantos kilovoltios a los electrodos, a través de unas resistencias de 1 a 10 K Ω , se produce un plasma. Los iones de Ar de este plasma son acelerados contra el cátodo, atacando así el material depositado sobre este (Sputtering), que es pulverizado y se va a depositar sobre los substratos, para formar láminas delgadas. Este sistema es representado en la figura 2.12. (sputtering, s.f.)

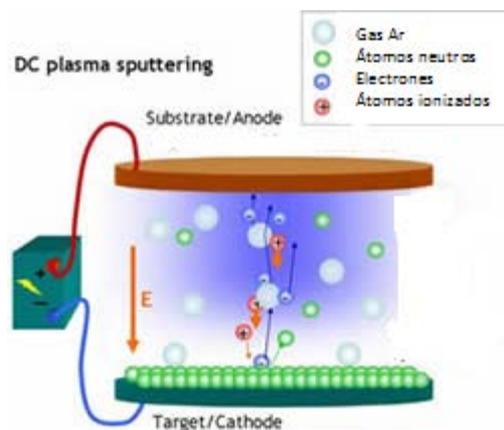


Figura 2.12 Esquema de un sistema de sputtering diodo (DC sputtering, wikipedia)

En el sistema de diodos DC, las partículas arrancadas chocan con las moléculas del gas y son difundidas, ya que debido a la alta presión del gas el recorrido libre medio de las partículas arrancadas es menor que la distancia entre los electrodos. La cantidad de material arrancado que se deposita sobre una unidad de área del substrato W viene dada por:

$$W = kW_0 / pd \quad (\text{ecuación 2.33})$$

y el ritmo de deposición por:

$$R = W/t, \quad (\text{ecuación 2.34})$$

Donde k es una constante, W_0 es la cantidad de partículas arrancadas por unidad de área del cátodo, p es la presión en el plasma, d es la distancia entre los electrodos, y t es el tiempo de Sputtering.

Sputtering de diodos con RF

Si sustituimos el blanco metálico en el sistema DC por otro que sea aislante, no se puede mantener la descarga entre los electrodos debido a la aparición de carga de iones positivos en la superficie del aislante. Para mantener la descarga en un sistema de diodos con un blanco aislante, se debe sustituir la fuente de potencia DC por otra que opere en corriente alterna (RF).

El Sputtering en descargas RF fue observado por Robertson y Clapp en 1933. (GEMM, s.f.) Ellos se dieron cuenta de que la superficie del cristal de un tubo para descargas era atacada durante las descargas RF. En los 60 se usó el Sputtering con RF para depositar aislantes y pronto se desarrolló un sistema para hacer Sputtering en RF. Hoy en día el

empleo de la técnica de Sputtering en RF está tan extendido como la de DC.

Un sistema de Sputtering de diodos en RF requiere de un sistema de ajuste entre las impedancias de la fuente de potencia y de la descarga.

En Sputtering de diodos en RF, la densidad de corriente en el blanco, i_s viene dada por

$$i_s = C dV/dt \quad (\text{ecuación 2.35})$$

Donde C es la capacitancia entre el plasma y el blanco, y dV/dt denota las variaciones de potencial en la superficie del blanco. Esto indica que un aumento en la frecuencia provoca un aumento en la corriente de iones sobre el blanco. En la práctica, la frecuencia usada es 13.56 MHz (radiofrecuencia).

Nótese que, en los sistemas de Sputtering con diodos en RF, la presión para mantener el plasma es del orden de 1 mTorr, ya que el campo eléctrico en la cámara en RF aumenta la posibilidad de que se produzcan colisiones entre los electrones secundarios y las moléculas de gas.

El área del blanco es mucho más pequeña que el área del ánodo, que no es sólo el electrodo sino que al estar puesto a tierra lo es también toda la cámara. Esta configuración asimétrica de electrodos induce una polarización negativa en el blanco, el cual provoca que los iones

positivos del gas vayan hacia esa zona produciéndose la pulverización. Esta polarización es del orden de la mitad del voltaje pico a pico suministrado por la fuente de potencia RF.

2.3.4.2 Magnetron Sputtering

Cuanto más baja sea la presión de gas en la cámara, mayor será el recorrido libre medio de los átomos arrancados mediante Sputtering. Por lo tanto es bueno tener un sistema que pueda trabajar con presiones suficientemente bajas como para que los átomos pulverizados lleguen sin choques con el gas hasta el substrato. Esto se logra en los sistemas de Sputtering con magnetrones (P.J. Kelly, R.D. Arnell, 1998).

Una revisión histórica de la evolución de la técnica de sputtering la realizó Penfold basado en su experiencia y trabajo profesional cercano con J. A. Thornton. Una breve descripción de esto se desarrolla a continuación (Alan S. Penfold, 1989). En 1935 Penning fue el primero en estudiar el Sputtering a baja presión con un campo magnético transversal superpuesto a una descarga DC. El sistema experimental consistía en dos electrodos cilíndricos coaxiales con un campo magnético axial logrado gracias a un solenoide que rodeaba el electrodo exterior. Encontró que el poner un campo magnético de unos 300G disminuye la presión de gas mínima para tener un plasma en un factor 10, y se incrementa el ritmo de depósito. Sin embargo este sistema no llegó a usarse en la práctica.

A principio de los 60, el sistema fue reconsiderado. Kay estudió las descargas en presencia de un campo magnético en relación con la deposición de películas. Gill y Kay propusieron un sistema de magnetron con el cual la presión de gas llegaba a bajar hasta 10^{-5} Torr, lo cual era dos órdenes de magnitud menor que la lograda con cualquier otro sistema de Sputtering (W. D. Gill, Eric Kay, 1965), (K. Wasa, S. Hayakawa, 1979).

Hayakawa y Wasa también estudiaron este tipo de descarga en relación con la inestabilidad del plasma y el Sputtering en el cátodo. Inventaron el primer sistema de Sputtering con magnetron planar, el cual usaba un solenoide para crear el campo magnético. Sin embargo este sistema no fue usado en la práctica (K. Wasa, S. Hayakawa, 1969).

En los 70 el Sputtering con magnetrones se generalizó ampliamente debido sus potenciales aplicaciones en el crecimiento de láminas sobre Si para la creación de circuitos integrados. Hoy en día su uso está extendido a un sin fin de aplicaciones, que van desde la microelectrónica hasta el vidrio arquitectónico.

Hay principalmente dos sistemas de Sputtering con magnetrones que se usan en la industria. Uno es el cilíndrico, y el otro el planar. En ellos existe un imán permanente dentro del cátodo lo cual da lugar a campos de varios cientos de gauss. El plasma es concentrado precisamente en esa zona con alto campo magnético. Debido a las formas de las líneas de campo el plasma no ataca por igual todas las

zonas de la superficie del cátodo, lo cual reduce la vida de este, al no aprovecharse todo el material (C. Mijangos, J. S. Moya, 2007).

Los sistemas con magnetrones se encuentran con problemas cuando el blanco que se pretende atacar es de un material magnético. Las líneas de campo magnético se ven confinadas dentro del material, a no ser que este sea suficientemente delgado como para que se alcance la saturación magnética.

En los sistemas de Sputtering con magnetrones se trabaja a presiones que van desde 10^{-5} hasta 10^{-3} Torr, con lo que las partículas evaporadas atraviesan el plasma sin colisiones. Por lo tanto el ritmo de deposición R viene dado simplemente por

$$R = kW_0/t \quad (\text{ecuación 2.36})$$

Donde $k=1$ para el sistema planar y $k=rc/ra$ para el sistema cilíndrico, donde rc es el radio del cátodo y ra es el radio del ánodo. W_0 es la cantidad de partículas arrancadas, y su expresión es la misma que en el Sputtering de diodos.

Adicionalmente la ionización puede ser optimizada mediante campos magnéticos aplicados sobre el blanco, así como utilizar diferentes fuentes de energía para generar los plasmas y controlar las propiedades de los materiales depositados (J. Olaya, 2008), (Treichel & Kirchhoff, 2000), (Musil, Baroch, Vlcek, Nam, & Han, 2005).

Por otro lado el uso de un magnetrón aumenta el número de colisiones entre partículas debido a la presencia de un campo magnético en las proximidades del cátodo que hace que los electrones del plasma tengan trayectorias helicoidales alrededor de las líneas de campo magnético, aumentando, entonces las velocidades de pulverización y disminuyendo las presiones de trabajo, lográndose así que el proceso tenga mayor eficiencia.

El uso del magnetrón permite el depósito de casi todos los materiales, su funcionamiento es relativamente simple y actualmente existen dos variantes: balanceado y desbalanceado; según sea la geometría del campo aplicado.

Dentro del “magnetron sputtering” balanceado existen diferentes configuraciones que sin más detalle se describen brevemente a continuación:

- Planar: es un cátodo plano (circular o rectangular) rodeado por un ánodo angular
- Cañón (S-gun): cátodo anular alrededor de un ánodo circular
- Poste cilíndrico: cátodo cilíndrico con un ánodo anular en los extremos
- Cilíndrico hueco: es una configuración similar a la anterior pero con un cátodo hueco.

El magnetrón sputtering desbalanceado permite la producción de películas más densas y adherentes debido al aumento de energía de las partículas pulverizadas.

Dependiendo de la cantidad de flujo de gas utilizado, el sputtering reactivo se puede dividir en tres grandes bloques: modo metálico, modo reactivo.

Sputtering reactivo

Desde los años 80's, el estudio del sputtering utilizando un gas reactivo para formar películas delgadas como: nitruros, carburos, óxidos y sus compuestos, ha sido de gran importancia debido a sus aplicaciones tecnológicas.

A simple vista, suena sencillo el incluir un gas reactivo dentro de la cámara de vacío; sin embargo, implica una serie de problemas en la estabilización del proceso debido a los mecanismos de reacción involucrados. Por ejemplo, el hecho de introducir un flujo muy bajo de gas, resulta en que se encuentran moléculas de gas en estado neutro dentro de la película depositada; mientras que un flujo alto, produce diversos compuestos con la combinación del gas y el material del blanco. Además de que puede producir un envenenamiento del blanco que produce otras dificultades para el proceso de depósito.

Una característica del sputtering reactivo es que su tasa de pulverización es sustancialmente más baja que para el blanco de un material elemental; y por consiguiente, causando un decremento en la tasa de depósito cuando el suministro de gas aumenta. Esto provoca una relación no lineal entre la composición de la película y el suministro del gas reactivo y además un efecto de histéresis (J. Musil, et al, 2005), (J. Olaya, 2005).

Capítulo 3

Descripción de técnicas experimentales

Dentro de este capítulo se presentan los detalles de la fase experimental; los materiales utilizados como sustratos y para la formación de las películas, así como los parámetros de depósito, como son: temperatura, presión, razón de flujos O_2/Ar y potencia. Posteriormente se realizó una selección de un grupo de condiciones que permitió, entonces, la caracterización y el estudio electroquímico de cada óxido metálico.

3.1 Selección del sustrato

Para realizar la caracterización de las películas se utilizaron sustratos de vidrio y silicio, mientras que para los estudios de corrosión se usaron láminas de acero inoxidable 316L grado médico como material para los sustratos, que fueron donadas por Thyssenkrupp Mexinox con una composición determinada por la compañía de: 0.0019%C, 0.22%Si, 1.38%Mn, 17.21%Cr, 10.60%Ni, 2.05%Mo, 0.004%Ti, 0.043%N,

0.31%Cu, 0.085Co, 0.026%P, 0.026%S, y el resto balanceado con Fe. Se cortaron dichas láminas para obtener probetas de 1x1 cm² con un espesor de 0.1 cm. Los sustratos fueron pulidos con lijas de malla 80, 120, 220, 320, 400, 600, y 1000 de tal manera que se observará un pulido uniforme como se muestra en la figura 3.1.

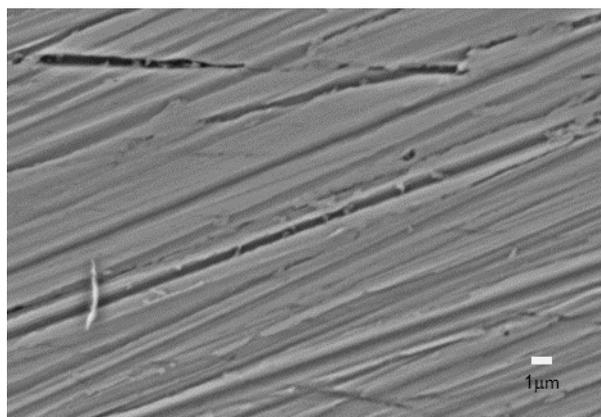


Figura 3.1 Imagen SEM de SS desbastado con lija SC 1000.

Antes de utilizar los sustratos para realizar los depósitos se lavaron en ultrasonido inmersas en alcohol etílico g.r. marca Aldrich, durante 20 minutos, 10 minutos en acetona g.r. marca Aldrich y 15 minutos en agua desionizada. Finalmente sesecan inmediatamente con flujo de aire a presión.

3.2 Depósito de las películas de óxidos metálicos de transición (OMT)

Se seleccionaron 4 elementos químicos con propiedades similares en cuanto a la biocompatibilidad y protección ante la corrosión para formar las películas de óxidos metálicos de transición (OMT's). Se

usaron blancos 99.99% puros para magnetrón sputtering de Titanio, Niobio, Tantalio y Circonio.

Para producir las películas se utilizó la técnica de espurreo reactivo con sistema magnetrón balanceado. Los depósitos de las películas se realizaron sobre acero 316L, previamente limpio incluyendo con una mezcla de gas Argón y Oxígeno para producir los óxidos.

Las fotos de la figura 3.2 ilustran el sistema de depósito, el cual está formado por una cámara de vacío, una fuente D.C. y una R.F., Un cabezal que consta de un blanco, y del conjunto de imanes distribuidos de manera radial detrás del blanco. El blanco constituye el cátodo y la cámara de vacío, el ánodo; a través de los cuales se conecta una diferencia de potencial. Un sistema de distribución de gases por donde penetran los gases Ar, y O₂ de modo que al establecer la diferencia de potencial se genera el plasma. Para este procedimiento no se utilizó el calentador ni el polarizador del porta sustrato debido a que las muestras de acero podrían perder sus propiedades al calentarse por arriba de los 500 °C.



Figura 3.2 Sistema de sputtering utilizado.

También cuenta con un sistema de introducción de muestras para hacer el cambio de sustratos con una compuerta intermedia, la cual sirve para no interrumpir el vacío generado en la cámara.

Para iniciar la evacuación del aire y gases contaminantes dentro de la cámara se utilizó una bomba mecánica rotatoria de paletas hasta llegar a presiones del orden de 10^{-2} Torr, luego se encendía la bomba turbomolecular, logrando bajar la presión de vacío hasta 10^{-6} Torr.

Una vez que se mantenía constante el vacío por un periodo mayor a 10 horas, se introducían los sustratos recién lavados cubriéndolos con un escudo y se introducía la mezcla gaseosa de trabajo graduando la succión de las bombas para mantener una presión de trabajo constante; para encender el plasma se aplicó una diferencia de potencial y se colocaban los sustratos en posición perpendicular usando el émbolo para girar el portasustrato, de tal manera que queden inmersos en el plasma frente al blanco metálico.

Los recubrimientos se dejaban enfriar hasta temperatura ambiente para poderlos retirar del sistema de espurreo y posteriormente realizarles la caracterización microestructural, y los estudios de electroquímica.

Para encontrar las condiciones más adecuadas del depósito de cada película OMT, se decidió variar los parámetros de potencia, razón de flujos O_2/Ar , presión de trabajo y distancia de los sustratos al blanco para lograr en cada caso un recubrimiento bien adherido que

posteriormente fueran sometidos a ensayos de polarización para escoger las condiciones que presenten mejor resistencia a la corrosión.

Los ensayos potenciodinámicos para la selección de las mejores condiciones de las películas, se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos, según la figura 3.3. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y platino como contraelectrodo, el área de exposición fue de 0.1 cm^2 ; los barridos se llevaron a cabo con una velocidad de 10 mV/min después de 2.5 horas de inmersión en $\text{NaCl } 0.89\%$ con un intervalo de potencial de -850 a $+1000 \text{ V}$ con respecto al potencial libre de corrosión. Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel usando un potencióstato-galvanostato marca GAMRY instruments, el análisis de resultados se llevó a cabo mediante el programa Echem Analyst.

Los parámetros más importantes para determinar la condición óptima para el estudio electroquímico posterior en función del tiempo de inmersión fueron: La velocidad de corrosión, corriente de corrosión y eficiencia de protección.

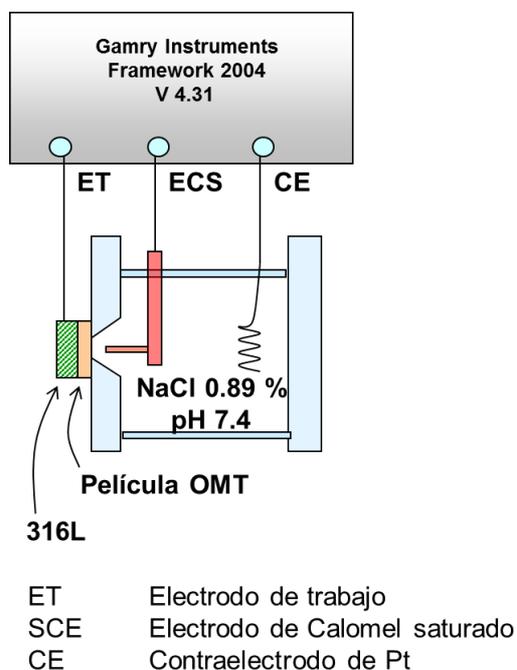


Figura 3.3 Arreglo experimental de la celda electroquímica.

3.3 Caracterización de las películas OMT

Se utilizó la espectrofotometría de luz UV-vis con un equipo Cary Varian 5000 para medir brecha óptica de cada película, ya que es un apropiada bastante sensible a las variaciones en las condiciones de depósito (Demichelis, Kaniadakis, Tagliaferro, & Tresso, 1987). A partir del coeficiente de transmisión de los materiales, se calculó el coeficiente de absorción para las diferentes energías de la luz transmitida. Luego, utilizando el modelo de transición indirecta de Tauc, se determinaron los anchos de banda para todos los materiales, graficándolas en función de la potencia.

Para determinar la estructura de las películas de OMT en sustratos de silicio, se utilizó microscopía Raman en un espectrómetro Raman HR 800, en la Facultad de Química de la UAEM; sin embargo en ningún ensayo se logró observar.

Se obtuvieron los espesores de cada condición de depósito en un DEKTAK IIA para determinar la tasa de depósito y así homogeneizar el espesor promedio de las muestras de todos los óxidos metálicos a 150 nm. para poder hacer una comparación relativa sin que el espesor juegue un papel fundamental en la protección del acero ante los electrolitos.

Una vez fijadas y optimizadas las condiciones de depósito, para cada óxido metálico, se utilizó un difractómetro de Rayos X Siemens D500 para determinar la estructura de las películas realizando mediciones con un ángulo de barrido entre 10° y 80° , se utilizó una corriente de 25mA y un voltaje de 40kV, con un tubo de cobre (Cu-K α), con longitud de onda de 1.544 Å y se utilizó un paso de 0.017 grados. La única muestra en la que se logró observar ligeramente cristalina fue Ta₂O₅.

Además, se utilizó la microscopía electrónica de barrido, en los modos de electrones secundarios y retro-dispersados, para caracterizar la morfología de los recubrimientos antes y después de ser introducidos en los electrolitos y aplicadas las pruebas electroquímicas. Para ello, se usó un SEM marca Cambridghe-Leica modelo Stereo Scan 440 del Instituto de investigaciones en Materiales de la UNAM. Así mismo, la

técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplado a este instrumento, se utilizó para detectar la presencia de elementos químicos dentro de las películas antes y después de la inmersión.

La composición química no se pudo determinar por XPS ya que en ese momento el equipo no estaba disponible. Sin embargo, en estudios posteriores realizados a muestras depositadas en condiciones similares, se ha observado que la composición tiende a corresponder a la del óxido más estable; TiO_2 , ZrO_2 , Ta_2O_5 y Nb_2O_5 (Silva-Bermudez, 2011).

3.4 Estudios electroquímicos de impedancias

Una vez seleccionada el mejor conjunto de condiciones de depósito se procedió a producir 20 muestras de cada óxido metálico para ser sometidos a los ensayos de polarización en las condiciones de: tiempo de estabilización (OCP) de 9500 segundos, (2.5 hr) y una prueba potenciodinámica de -280 mV respecto a E_{corr} hasta 1200 mV respecto a E_{corr} con una velocidad de barrido de 0.666 mV/s para obtener los valores de velocidad de corrosión de cada grupo de películas OMT's.

Los estudios electroquímicos de impedancia fueron realizados con con 10 mV de perturbación, en un intervalo de 0.005 a 1000 Hz, con una velocidad de barrido de 10 mV/s y 3.5 horas de estabilización; para los estudios en función del tiempo, las muestras fueron sumergidas

durante 500 horas aproximadamente en tres electrolitos biológicos simulados diferentes: solución de NaCl 0.89%, solución Hartmann y solución de Gey's con las siguientes composiciones según la tabla 3.1; la primera fue preparada en el laboratorio, las dos últimas soluciones se adquirieron en Laboratorios Abbott de México, S.A. de C.V. y Aldrich México respectivamente.

COMPONENTES (g/L)	NaCl	Hartmann	Gey's
CaCl ₂	-	0.20	0.2251
MgCl ₂ ·6H ₂ O	-	-	0.21
MgSO ₄ (anhyd)	-	-	0.0342
KCl	-	0.30	0.34
KH ₂ PO ₄ (anhyd)	-	-	0.03
NaHCO ₃	-	-	2.27
NaCl	8.9	6.0	7.0
Na ₂ HPO ₄ (anhyd)	-	-	0.1196
D-Glucose 1*	-	-	1.0
Sodium lactate 2*	-	3.1	-

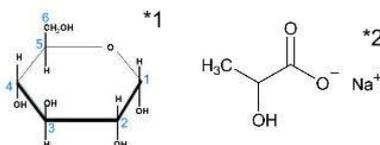


Tabla 3.1. Composición química de los electrolitos utilizados

En todos los casos se calculó una concentración de cloruros de aproximadamente 0.13 mol/L. Las condiciones de temperatura oscilaron entre 20 y 24 °C y el pH inicial fue de 7.4.

Dado que se ha corroborado la presencia de poros en las películas depositadas por PVD mediante técnicas electroquímicas, existe una ecuación introducida por Tato y Landolt (ecuación 3.1) que define un índice de porosidad dado por la razón de las corrientes anódicas entre el sustrato y la película depositada; sin embargo, una definición más precisa, involucra las resistencias a la polarización y la pendiente anódica de Tafel del sustrato (Tato & Landolt, 1998).

$$P = R_{ps}/R_p * 10^{-(\Delta E_{corr})/\beta_a} \quad (\text{ecuación 3.1})$$

En dónde P es un índice de porosidad total de la película, R_{ps} es la resistencia a la polarización del metal sin recubrimiento, R_p es la resistencia a la polarización con la película, β_a es la pendiente anódica de Tafel y ΔE_{corr} es la diferencia de los potenciales de corrosión. Esta determinación está sustentada en el hecho de que las películas depositadas por PVD contienen poros que dejan al descubierto parte del sustrato, el cual reacciona con el electrolito; sin embargo, este parámetro no es absoluto, brinda una proporcionalidad de la porosidad real en las películas. Otro parámetro con el que se puede evaluar la porosidad de las películas depositadas por PVD es la eficiencia de protección, la cual es una ecuación empírica utilizada por varios autores para discernir las mejores condiciones de depósito determinada por Matthes et al (Strafford, Smart, & Sare, 1995). En dónde I_{corr} e I_{corr}^o indican la densidad de corriente de corrosión en la presencia y ausencia de la respectiva película de óxido.

$$P = 100 \left(1 - \left(\frac{I_{\text{corr}}}{I^{\circ}_{\text{corr}}}\right)\right) \quad (\text{ecuación 3.2})$$

3.5 Formación de películas de OMT sobre acero 316L

Esta sección es una breve descripción de la producción de las películas de óxidos metálicos y la selección de las mejores condiciones para el posterior estudio electroquímico.

3.5.1 *Formación de películas de óxido de niobio (NbO_x)*

Las primeras muestras que se depositaron con apoyo de los compañeros del laboratorio fueron las de NbO_x, utilizando el magnetrón desbalanceado con un blanco de Nb con 99.95% de pureza y 10 cm de diámetro a una distancia de 5 cm del sustrato. Los parámetros variables en cada depósito fueron el flujo de gas y la potencia con una fuente D.C; mientras que la evaluación de la resistencia a la corrosión determinó la mejor condición de depósito. En este caso, las condiciones que se escogieron para realizar los experimentos de impedancia fueron 22.5 mTorr, 23% de O₂ a razón del gas Ar y 85W de potencia. La caracterización y el estudio electroquímico de las diferentes soluciones están reportadas por G.Ramírez (Ramírez G. , y otros, 2010).

3.5.2. Formación de películas de óxido de titanio (TiO_x)

El grupo de TiO_x se depositó las condiciones que se especifican en la tabla 3.2, manteniéndose una razón del 20% de oxígeno, una distancia del blanco de 3 cm y con 45 minutos de tiempo de depósito, utilizando una fuente de corriente directa.

Muestra	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Espesor (nm)	Std dev. (nm)	Tasa de depósito (nm/min)
5Ti50	5	50	15.7	9.2	0.52
30Ti50	30	50	25.8	4.9	0.86
5Ti200	5	200	126.0	6.1	4.26
30Ti200	30	200	107.9	24.7	4.33

Tabla 3.2 Condiciones de depósito en magnetrón sputtering para el grupo TiO_x

Como se puede observar, la potencia es un factor importante para obtener una tasa de depósito mayor ya que los tiempos para obtener una película de aproximadamente 150 nm se incrementan demasiado e inclusive no se llegan a obtener esos espesores debido a una saturación óxido formado en la superficie del blanco a la hora de realizar el depósito.

Por otro lado, no era conveniente utilizar otra distancia del blanco al sustrato, debido a modificaciones en las películas como es la rugosidad

según los experimentos realizados por Cattarin con películas de óxido de niobio (S. Cattarin, 2006).

Se obtuvieron los espectros de EDS de cada muestra para obtener de forma aproximada la razón de concentración atómica de los elementos representativos Ti y O₂ de las películas obteniendo los siguientes resultados en la tabla 3.3.

	Espesor (nm)	Ti/O
5Ti50	15.7	0,127
30Ti50	25.8	0,263
5Ti200	126.0	0,115
30Ti200	107.9	0,232

Tabla 3.3 Razón Titanio/oxígeno determinada por EDS

En donde se puede observar que la cantidad de Oxígeno incorporado en las muestras varía poco con estas condiciones de depósito y en cualquier caso no es estequiométrica su composición, lo cual concuerda con la caracterización por R-X de que las películas no reportan ninguna estructura cristalina.

La morfología de las películas depositadas a diferentes condiciones no causa una variación considerable en las brechas ópticas de las muestras ni cuando aumenta la presión de trabajo, ni a medida que se incrementa la potencia, como se muestra en los espectros de la figura

3.4. El análisis fue realizado con las consideraciones de la fórmula de dispersión de Tauc-Lorentz para brechas ópticas de tipo indirecto como se ha reportado en la literatura para otros óxidos (Ozer, Rubin, & Lampert, 1996).

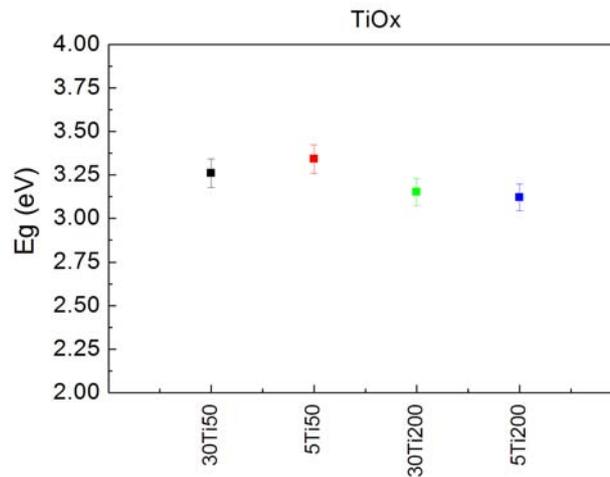


Figura 3.4 Valores de brecha prohibida para el grupo TiO_x

Para determinar la condición final, a la que se realizarían los depósitos para el estudio electroquímico, se evaluaron los diferentes depósitos con la técnica de polarización potenciodinámica, siendo a 5 mTorr y 200 W la más estable y de mejor resistencia a la corrosión.

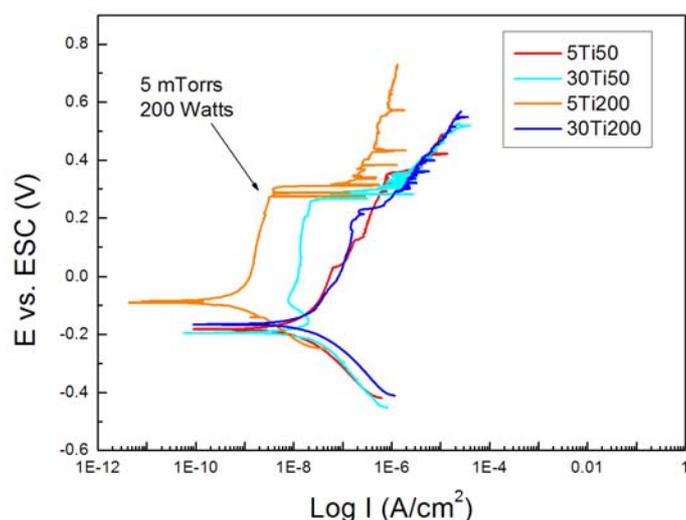


Figura 3.5 Curvas de polarización del grupo TiO_x

En la figura 3.5 está representado el comportamiento electroquímico de las muestras de acero 316L con el recubrimiento de TiO_x , inmersas en solución de NaCl 0.89%. Las curvas presentan una zona de polarización catódica sin corriente limitada por difusión de oxígeno, similar para las condiciones de 50 W de potencia y aquella de 30 mTorr y 200 W; los potenciales libres de corrosión oscilan alrededor de -180 y -200 mV. Para la condición de 5Ti200 hay un desplazamiento mayor en el inicio de la zona catódica debido a que el potencial libre de corrosión se detectó a 80 mV mayor; sin embargo en cualquier caso, su comportamiento no es tafeliano.

Tomando en cuenta la zona anódica, es observable que existe una zona de pasivación muy marcada para las muestras 30Ti50 y 5Ti200, también controlada por las reacciones anódica; en caso de la última, la densidad de corriente de corrosión que se detecta es menor a cualquier otra muestra estudiada en este bloque (aprox. $1 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$) y

presenta un incremento de la corriente debido a la formación de picaduras aproximadamente en 300 mV. La muestra 30Ti50 presenta una zona activo-pasivo en donde la corriente disminuye y luego incrementa ligeramente manteniéndose estable alrededor de 1×10^{-8} A/cm². En cuanto al resto de las condiciones el comportamiento de protección es ligeramente mejor que el del acero, sin embargo no hay diferencias significativas y sus i_{corr} se encuentran dentro del mismo orden de magnitud.

Al obtener una diferencia notable en la densidad de corriente de corrosión y el potencial libre de corrosión para la muestra 5Ti200 se decide tomar estas condiciones para realizar los depósitos posteriores.

Según las revisiones de Mahieu (Depla & Mahieu, 2008) sobre los modelos de depósito de películas delgadas por la técnica de sputtering, las condiciones de 5 mTorr y 200 W son favorables para obtener una película amorfa de TiO_x con cierta porosidad bloqueada. Esto, debido a que la energía con la que colisionan los átomos en la superficie es suficiente para tener una movilidad que permita crecer la película, disminuyendo los defectos respecto a la potencia utilizada, (Robertson J., 2002). Además de que trabajar con presiones bajas disminuye la posibilidad de colisionar con otras partículas antes de llegar a la superficie y por lo tanto, se mejora la calidad de la película.

3.5.3 Formación de películas de óxido de tantalio (TaO_x).

Para producir las muestras del grupo de TaO_x , se utilizaron 9 condiciones diferentes y dos tiempos de depósito (total 18), variando la presión de trabajo de la cámara entre 8, 15 y 30 mTorr.

Para producir las películas de TaO_x se utilizó una fuente de R.F. debido al envenenamiento del blanco por los óxidos formados. En este caso, se eligió variar la potencia de la fuente de radio frecuencia entre 50, 150 y 250 W descritas en la tablas 3.4 y 3.5 para determinar velocidad de depósito respecto a la variación de presión y potencia.

Muestra	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Espesor (nm)	Desv. Std. (nm)	Tasa de depósito (nm/min)
T1 = 30 min					
8Ta50	8	50	53.1	3.1	1.8
15Ta50	15	50	40.2	17.6	1.3
30Ta50	30	50	47.9	16.0	1.6
8Ta150	8	150	302.6	32.9	10.0
15Ta150	15	150	228.7	23.8	7.6
30Ta150	30	150	154.2	39.8	5.1
8Ta250	8	250	595.7	97.9	19.7
15Ta250	15	250	298.0	12.2	10.0
30Ta250	30	250	477.3	50.5	15.9

Tabla 3.4 Tiempo de depósito 30 min. para el grupo TaO_x

Muestra	Presión (mTorr)	Potencia (W)	Espesor (nm)	Std dev. (nm)	Tasa de depósito (nm/min)
T2 = 60 min					
8Ta50	8	50	84.9	28.0	1.4
15Ta50	15	50	88.9	6.4	1.5
30Ta50	30	50	82.9	6.5	1.4
8Ta150	8	150	509.4	74.8	8.5
15Ta150	15	150	327.9	60.0	5.5
30Ta150	30	150	354.0	45.9	5.0
8Ta250	8	250	1308.3	73.0	21.8
15Ta250	15	250	669.6	95.7	11.2
30Ta250	30	250	1003.9	84.3	16.7

Tabla 3.5 tiempo de depósito 60 min para el grupo TaO_x

La caracterización física de las muestras se llevó a cabo simultáneamente utilizando las técnicas de UV-vis, EDX y R-X. En donde se demostró una vez más que las muestras son amorfas pues no existe evidencia en R-X, ni la composición estequiométrica del óxido cristalino por EDX.

Las brechas ópticas indirectas para el lote de muestras con tiempo de depósito 30 y 60 minutos, se graficaron en la figura 3.6. Lo que se observa es que la variación de la brecha no depende radicalmente de la potencia utilizada. De la misma manera, conforme se incrementa el tiempo de depósito y los espesores de las películas incrementan al doble, la variación de la brecha no depende de ellos.

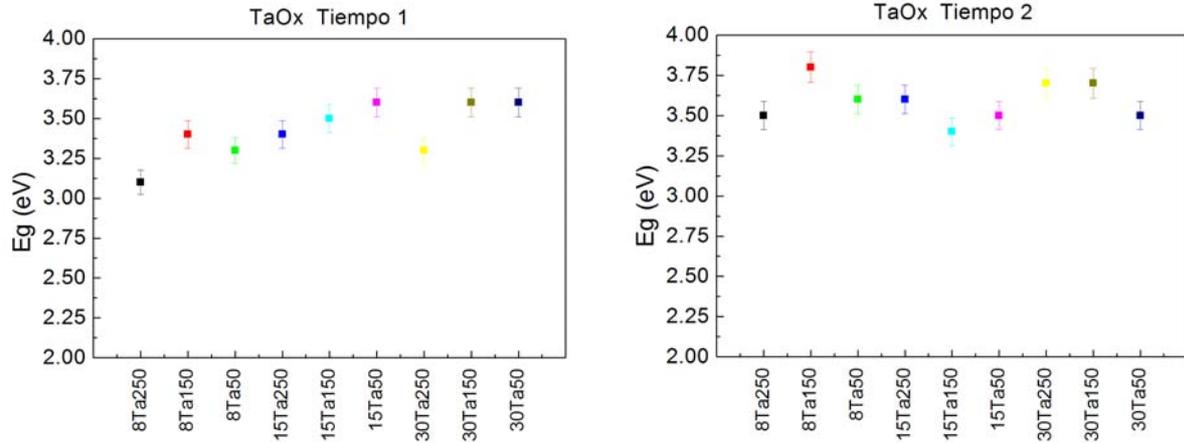


Figura 3.6 Valores de brecha prohibida para el grupo TaO_x

Las gráficas de la figura 3.7 muestran que las películas de 8Ta250, 8Ta150 y 15Ta250 son las más adecuadas debido a sus bajos valores de velocidad de corrosión, corriente de corrosión y alto nivel de protección.

Se puede observar que para la mayoría de los casos el espesor de las películas influye considerablemente en la velocidad de corrosión en la figura 3.7a, sin embargo se debe de tener cuidado de llegar a una conclusión final ya que puede existir saturación del blanco, resultando en un depósito poco homogéneo que afecte la eficiencia de la protección en general del material.

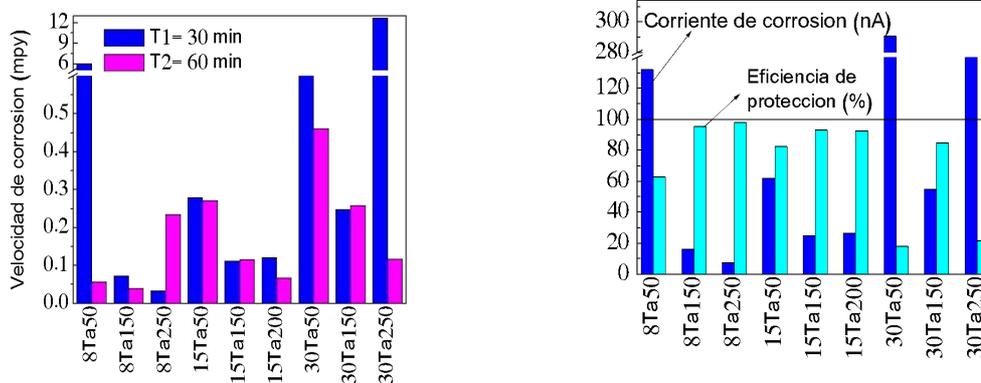


Figura 3.7 a) Velocidad de corrosión del grupo TaO_x, b) Corriente de corrosión y eficiencia de protección para el depósito T2.

Finalmente 8 mTorr y 250 W fueron las condiciones escogidas para continuar con el estudio en función del tiempo. Estas condiciones son parecidas a las reportadas por otros grupos de trabajo (Maeng S., Axe, Tyson, & Cote, 2006), teniendo las características morfológicas sugeridas por los diagramas de Thornton.

3.5.4 Formación de películas de óxido de circonio (ZrO_x)

El último grupo de OMT que se depositaron fueron las películas de óxido de circonio por la técnica de RF reactive magnetron sputtering con un blanco de Zr 99.99% puro y una mezcla de gas oxígeno y argón al 20%, una distancia al blanco de 4 cm y un tiempo de depósito de 30 minutos. Las condiciones de depósito se describen en la tabla 3.6 siendo la potencia y la presión de trabajo las variables para determinar qué lote de películas resultan más protectoras del acero 316L en la solución de cloruro de sodio como electrolito base.

Además, se realizó su caracterización correspondiente tanto por espectroscopia de UV-visible, como R-X; resultando 30 mTorr y 200 W las mejores condiciones para el posterior estudio de espectroscopía de impedancia en función del tiempo inmersos en electrolitos más complejos.

	Presión (mTorr)	Potencia (Watt)	Espesor (nm)	Desv. Std. (nm)	Tasa de depósito (nm/min)
6Zr50	6	50	148.4	84.9	4.9
6Zr100	6	100	100.2	10.5	3.3
6Zr200	6	200	1125.8	6.4	8.1
15Zr50	15	50	38.1	16.2	1.3
15Zr100	15	100	134.2	37.3	4.5
15Zr200	15	200	241.3	31.7	8.0
30Zr50	30	50	149.9	18.0	5.0
30Zr100	30	100	296	20.2	9.9
30Zr200					
0	30	200	265	44.9	8.8

Tabla 3.6 Condiciones de depósito para las películas ZrO_x

Se realizaron las pruebas fisico-químicas correspondientes a la caracterización de las diferentes condiciones de depósito para ZrO_x . El análisis de T_{auc} de las muestras de ZrO_x se reportan en la figura 3.8 en donde se puede observar que no existe una tendencia clara en la que la potencia de depósito afecte esta propiedad. en general son valores cercanos reportados por otros autores para películas de circonio (J.C. García et al, 2006).

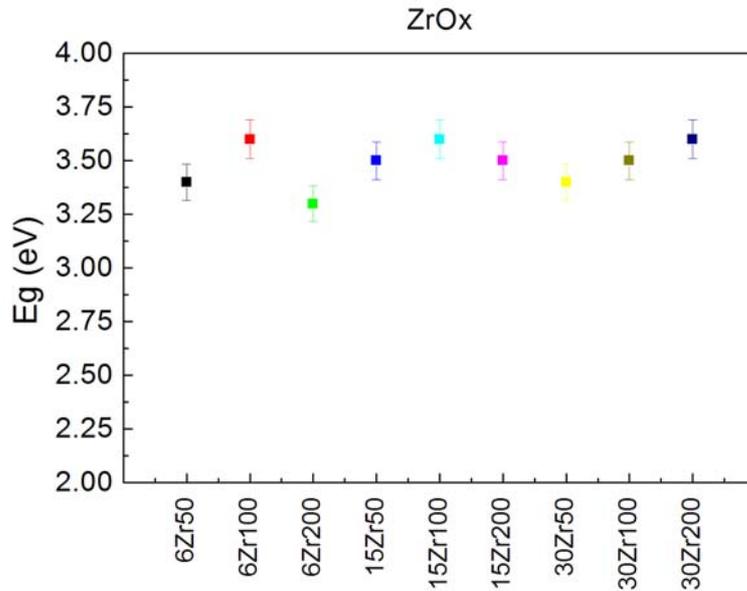


Figura 3.8 Brechas ópticas para el grupo ZrO_x .

Tomando en cuenta la velocidad de corrosión, la densidad de corriente de corrosión y la eficiencia de protección, las mejores condiciones fueron:

6 mTorr y 50 W

15mTorr y 200 W

30 mTorr y 50 W

30 mTorr y 200 W

Con la figura 3.9 que muestra las curvas de polarización de las condiciones seleccionadas del primer estudio se observa que la variación principal está en las densidades de corrosión, por lo que la condición escogida para el estudio electroquímico en función de las películas fue la 30Zr200. Dicha curva está controlada por las reacciones acontecidas en la zona anódica, a pesar de no tener una

zona de pasivación considerable, se obtuvo el menor potencial de corrosión.

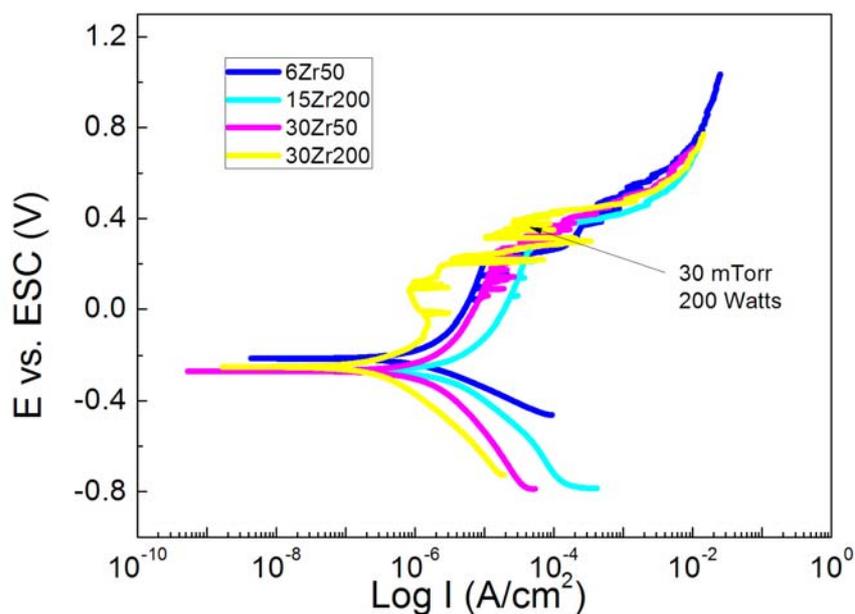


Figura 3.9 Curvas de polarización de las 4 mejores condiciones del grupo ZrO_x

3.6 Resumen

Los parámetros de depósito finales para cada OMT, se describen en la tabla 3.7. Se seleccionaron con base en las velocidades de corrosión y potenciales de corrosión que arrojaron las curvas potenciodinámicas de cada grupo de películas. Se tuvo que cambiar de fuente de poder de D.C a corriente R.F. debido al envenenamiento del blanco metálico.

NbOx	22.5	85 D.C.	3:7	185 ± 2
TiOx	5	200 D.C.	2:8	136 ± 2
TaOx	8	250 R.F.	2:8	130 ± 7
ZrOx	30	200 R.F.	2:8	148 ± 2

Tabla 3.7 Condiciones finales de depósito

Capítulo 4

Resultados y análisis

El cuerpo de este trabajo se basó en el análisis de los espectros de impedancia de los diferentes óxidos producidos en tres electrolitos biológicos simulados utilizados para determinar la resistencia a la corrosión de nuevos materiales para implantes. Este capítulo está dividido en dos bloques generales:

1.- El estudio electroquímico de impedancias de cada material en las tres soluciones (NaCl 0.89%, Hartmann y Gey's) en función del tiempo. Para el cual se produjo un lote de muestras homogéneas de cada película de óxido metálico utilizando las condiciones descritas en la tabla 3.7 para realizar el procedimiento descrito en el diagrama de la figura 4.1.

2.- La comparación de este estudio con el acero inoxidable sin recubrimiento para determinar la eficiencia de los recubrimientos ante la corrosión.

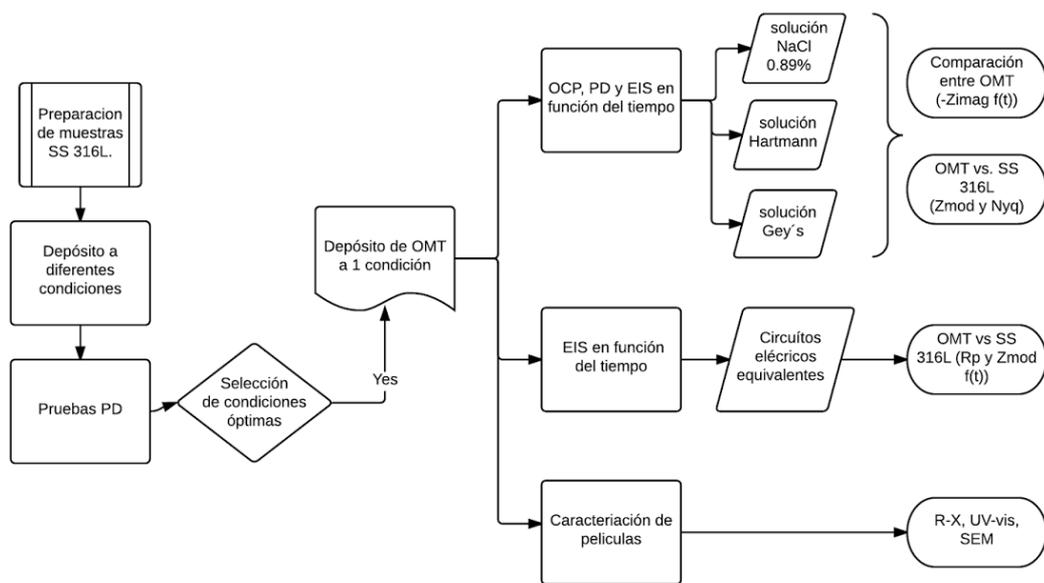


Figura 4.1 Diagrama de flujo del procedimiento experimental para el estudio electroquímico de los OMT's.

4.1 Resultados del estudio electroquímico individual de las películas OMT

4.1.1 Películas de NbO_x en las 3 soluciones

Se reprodujo un lote de NbO_x con las condiciones de depósito de 22.5 mTorr y 85W de potencia (corriente directa) tanto en sustratos de Si para medir el espesor como de SS 316L para los estudios electroquímicos.

4.1.1.1 Potencial a circuito abierto

Los experimentos de potencial a circuito abierto en función del tiempo se llevaron a cabo como una técnica de caracterización para evaluar la

respuesta dinámica de la porosidad intrínseca de la película delgada de NbO_x en presencia de distintas moléculas iónicas presentes en las tres soluciones y su estabilidad química en un ambiente agresivo en función del tiempo.

A pesar de que la concentración de cloruros es parecida en las tres soluciones, se puede observar en la figura 4.2 una variación notable en los valores de potencial. El potencial más estable y de carácter noble es el obtenido en la solución de Hartmann (-50 mV) manteniéndose estable durante casi todo el tiempo de inmersión. La muestras en la solución de NaCl 0.89%, su potencial oscila en un intervalo mayor 200 mV, sugiriendo una constante disolución del material de base, ya sea por un rompimiento en la película desde los primeros momentos del contacto y que los iones cloruro son muy agresivos. Se sugiere además, que estos iones en la solución de NaCl 0.89% no tienen competencia en la saturación de la superficie en las películas, provocando la pronta degradación del material una vez que la muestra fue sometida a la variación del potencial en las pruebas potenciodinámicas de la figura 4.4.

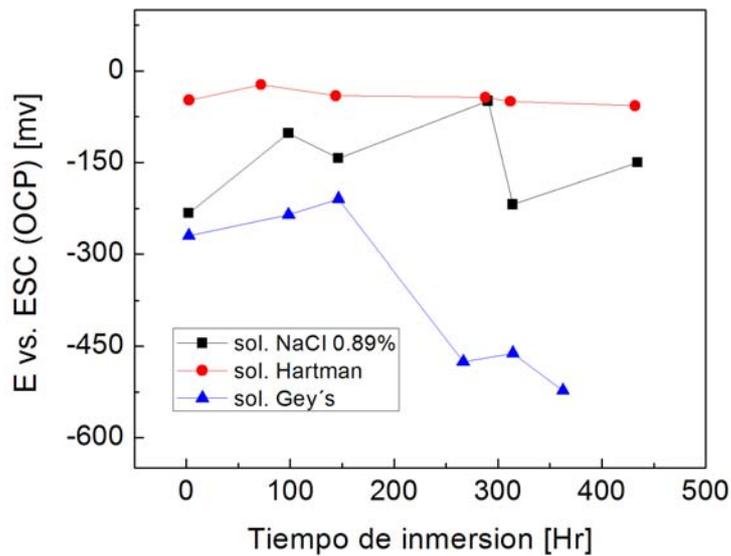


Figura 4.2. Potencial a circuito abierto para NbO_x en 3 soluciones.

En cambio en presencia de la solución Gey's, el potencial empieza con un ligero incremento hasta la mitad del tiempo de estudio y posteriormente disminuye drásticamente hasta -500 mV; valor ligeramente superior al acero inmerso en la misma solución. Las imágenes de SEM de las películas de NbO_x en la solución Gey's presentan pequeñas picaduras por la superficie del material, lo que corrobora la disminución de potencial abierto de corrosión en dicha solución.

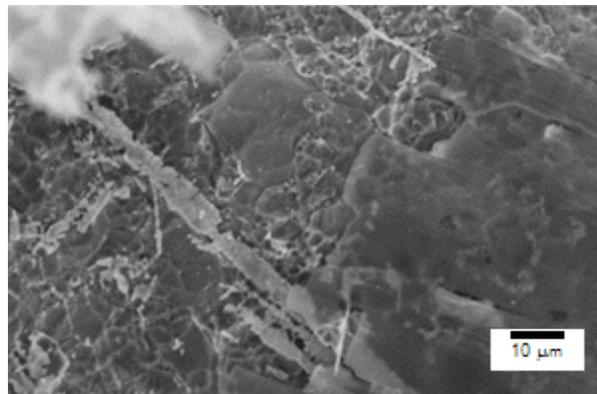


Figura 4.3 SEM de NbO_x en solución NaCl 0.89%

Este comportamiento de las películas de niobio, también ha sido descrito por otros autores en óxidos de níquel en otros ambientes agresivos, lo que sugiere una revisión de los mecanismos de protección de las muestras en fluidos electroquímicos más complejos. (López-Ortiz, Collins-Martínez, & Hernández-Escobar, 2008).

4.1.1.2 Polarización Potenciodinámica a $t=0$.

La Figura 4.4 muestra las curvas de polarización para las películas a 2.5 hrs de inmersión en los tres electrolitos; su comportamiento no es estrictamente tafeliano. Podemos observar que existe una rápida y continua degradación del material en las soluciones de Gey's y NaCl 0.89%. En la solución Hartmann existe una zona de pasivación alrededor de $5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ que logra mantenerse en un intervalo de $\sim 200 \text{ mV}$ indicando una mayor resistencia a la corrosión que en las otras dos soluciones, coincidiendo con los resultados de OCP anteriormente descritos.

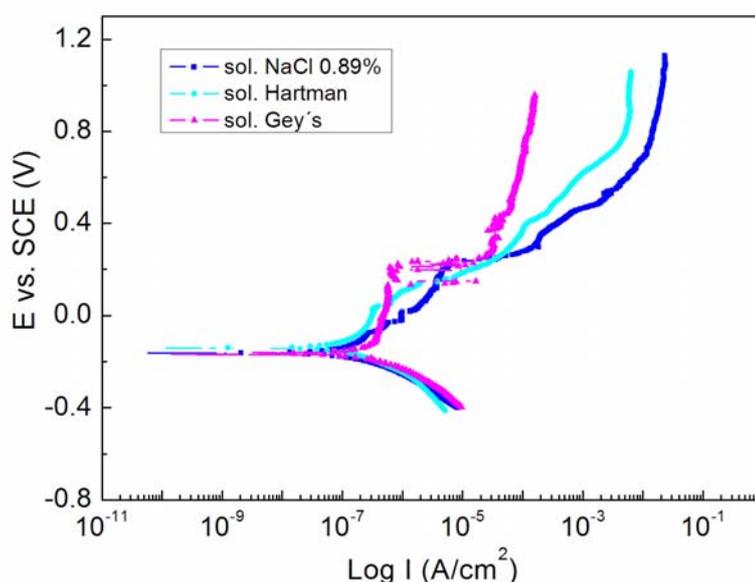


Figura 4.4 Curvas de polarización para NbO_x en los tres electrolitos.

4.1.1.3 Espectroscopia de impedancia en función del tiempo

Para seguir entendiendo el comportamiento electroquímico de las películas delgadas de óxido de niobio, se realizó el estudio de EIS en función del tiempo adquiriendo cada cierto tiempo un espectro de impedancia hasta 500 horas de inmersión aproximadamente. En la figura 4.5 se muestran los datos que representan la tendencia de la cinética de corrosión utilizando la representación gráfica de Bode (Módulo de la impedancia y ángulo de desfasamiento) que presentan dichas películas al estar en contacto con diferentes electrolitos.

Al estar en contacto con la solución de NaCl 0.89%, las películas de óxido de niobio presentan una impedancia promedio de $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$, valor que generalmente presentan las películas de NbO_x depositadas por sputtering (Kannan, Balamurugan, & Rajeswari, 2004). Si se observa la gráfica inferior de la figura 4.5, aparecen dos constantes de tiempo a las primeras horas de inmersión que conforme avanza el tiempo, se van acoplando hasta formar una sola con un máximo de -75° de ángulo de desfasamiento hacia las bajas frecuencias. Esta unión de máximos parece indicar que la saturación de la película por los iones del electrolito se da a partir de las 96 horas de estudio haciéndola más capacitiva y manteniéndose más o menos sin cambio hasta el final del estudio. Sin embargo, este comportamiento se debe a la delaminación de la película antes de finalizar el estudio; un segundo bloque de experimentos e imágenes de SEM, confirmaron que las películas se

agrietan antes de las 500 horas. Esta información se discutirá en el siguiente capítulo.

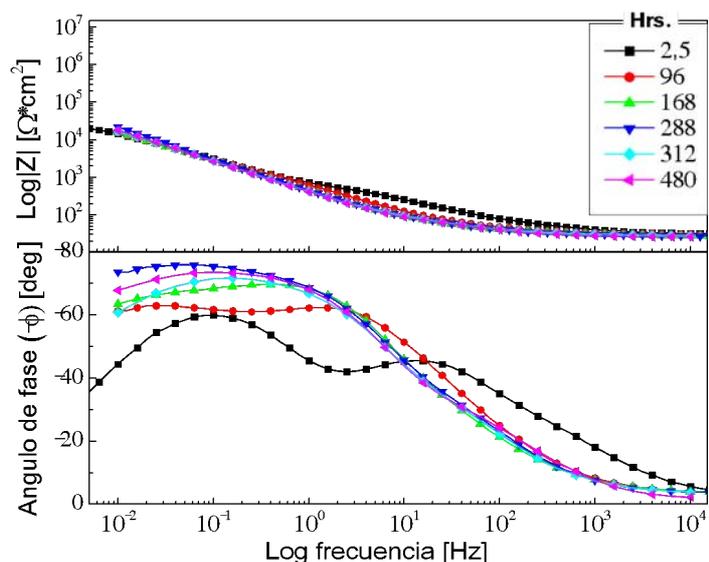


Figura 4.5 Representación de Bode para NbO_x inmerso en NaCl 0.89%.

En las representaciones de Bode en el caso de la solución de Hartmann (figura 4.6), existe un acoplamiento mayor de las constantes de tiempo que aparecen desde las horas iniciales del tiempo de inmersión y se mantiene constante por el resto del estudio; esto se atribuye a la aparición de nuevos productos de corrosión que influyen en la constante dieléctrica del material estudiado presentando un ligero desplazamiento. La diferencia más notoria entre los dos electrolitos es la presencia de la molécula de lactato en la solución Hartmann lo que hace pensar que interactúa en la superficie de la muestra como un tapón entre los intersticios de la película que impiden la penetración directa de los iones cloruros, (de menor tamaño que la molécula orgánica); esta situación se refleja en la detección de un proceso

difusivo (figura 4.7), que es más lento que la transferencia de carga, y valores de resistencia de poros más grandes en función del tiempo.

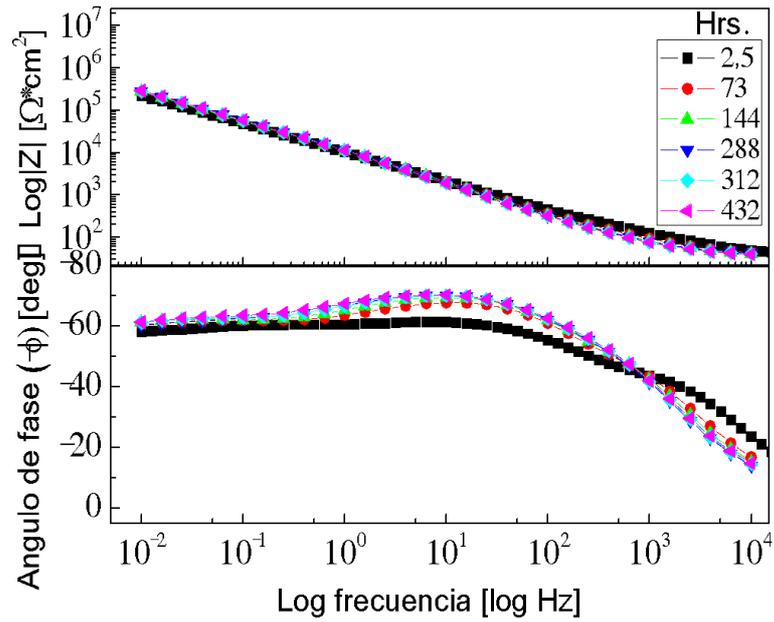


Figura 4.6 Representación de Bode para NbO_x inmerso en sol. Hartmann

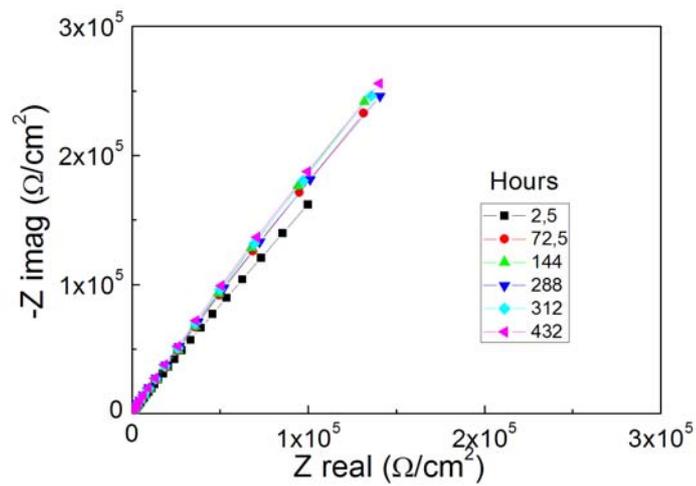


Figura 4.7 Diagrama de Nyquist del NbO_x en solución de Hartmann.

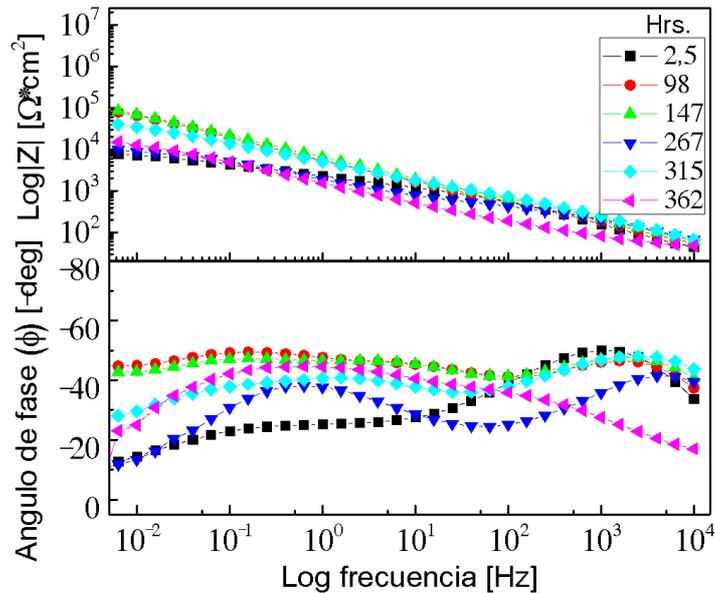


Figura 4.8 Representación de Bode para NbO_x inmerso en sol. Gey's

En la solución de Gey's, sucede algo totalmente diferente en las gráficas de Bode (figura 4.8); los ángulos de desfaseamiento se encuentran muy por debajo de los valores reportados en la literatura para soluciones parecidas con un carácter resistivo (Eisenbarth, Velten, Müller, Thull, & Breme, 2006). Además las frecuencias en las que se ubican las dos crestas están muy separadas y conforme avanza el tiempo va desapareciendo la primera constante de tiempo a frecuencias altas atribuida a la película de óxido; indicio de algún cambio en las propiedades del material que se corrobora con la variación de potencial a circuito abierto entre las 147 y 267 horas de inmersión.

Al finalizar el estudio se observa claramente que la película ha fallado y existen picaduras por toda la superficie de forma similar a lo reportado por otros autores (Quarto, Mantia, & Santamaria, 2005). Por tercera vez se repite el estudio con un nuevo lote de películas, obteniendo el

mismo resultado; por lo tanto, se concluye que la solución Gey's es muy agresiva para la película de NbO_x tal vez debido a la presencia de fosfatos.

4.1.2 Películas de TiO_x en las 3 soluciones

Se reprodujo un lote de TiO_x con las condiciones de depósito de 5mTorr y 200 W, utilizando una fuente D.C. y una relación 80 - 20 Ar/ O_2 para formar el óxido; se utilizaron, tanto sustratos de Si para medir el espesor, como de SS 316L para los estudios electroquímicos.

4.1.2.1 Potencial a circuito abierto

El análisis del OCP para las películas de titanio en los diferentes electrolitos fue extraído de la figura 4.9 en la que se observa que los mayores potenciales al principio del estudio se obtuvieron para aquellas muestras que estuvieron inmersas en la solución de Hartmann; a pesar de ello, a la mitad del estudio los valores de potencial caen 300 mV por debajo de cero, disminuyendo considerablemente hasta el final de estudio. Esto indica que a pesar de una buena protección en un inicio, alguna ruptura o falla de la película permite el intercambio de corriente entre el sustrato y la solución, capaz de debilitar la película durante el tiempo de inmersión.

En el caso de las películas inmersas en la solución de Gey's, se observan valores constantes de potencial a circuito abierto alrededor de los 200 mV durante todo el tiempo de inmersión, reforzando la

idea de una mayor resistencia y estabilidad de la película en medios más complejos y similares a los fluidos biológicos.

Finalmente la resistencia a la solución de cloruro de sodio 0.89% es variable en este estudio, oscilando con 200 mV de diferencia a través de las 500 horas de inmersión y teniendo los menores valores de potencial de circuito abierto en comparación a las tres soluciones.

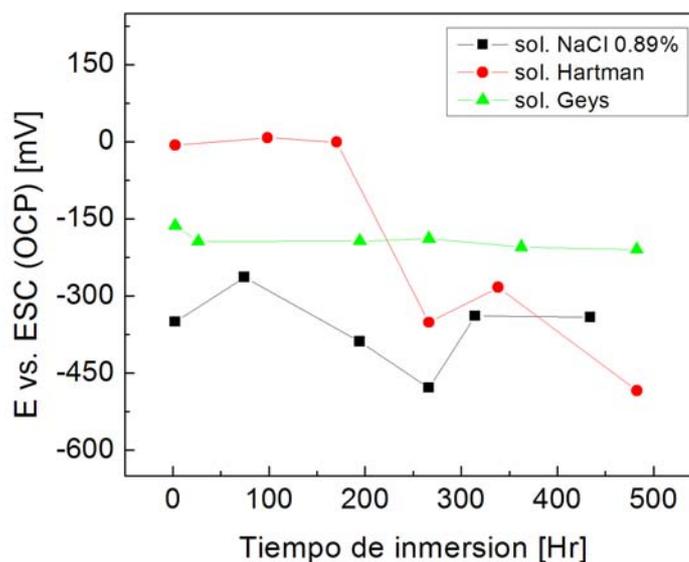


Figura 4.9 Potencial a circuito abierto para TiO_x en 3 soluciones.

4.1.2.2 Polarización Potenciodinámica a $t=0$

Para observar el comportamiento electroquímico de las películas en distintas soluciones a $t=0$ se aplicaron las pruebas de polarización correspondientes en la figura 4.10, siendo evidente la peor resistencia a la corrosión para las películas inmersas en la solución de Hartmann, coincidiendo con los OCP's a tiempos de inmersión finales con la caída drástica del potencial en la gráfica de la figura 4.9. En esta solución, las películas de óxido de titanio no muestran un comportamiento

electroquímico con zona de pasivación, mientras que en el caso de aquellas inmersas en solución de cloruro de sodio y Gey's y sí presenta una corriente límite catódica.

La curva de polarización adquirida para la solución de Gey's y NaCl 0.89% tiene una densidad de corriente constante alrededor de 10^{-8} A/cm² (zona de pasivación) que se eleva durante 500 mV y posteriormente se observa un incremento drástico característico de una protección casi nula ante la corrosión por falla de las películas.

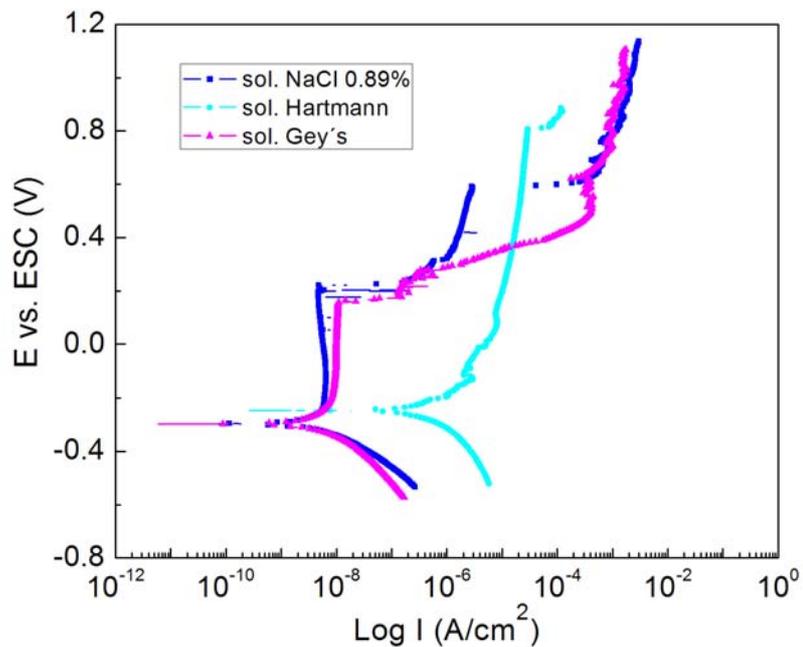


Figura 4.10 Polarización potenciodinámica de TiOx en 3 soluciones.

4.1.2.3 Espectroscopia de impedancia en función del tiempo.

El estudio en función del tiempo que se realizó con espectroscopia de impedancias consta del análisis de los tres electrolitos biológicos simulados por separado.

Para las muestras inmersas en la solución de cloruro de sodio, las gráficas de ángulo de fase en función de la frecuencia (figura 4.11), corroboran la oscilación de los OCP en el apartado anterior. Presentando a las dos horas de inmersión, dos constantes de tiempo. Una a frecuencias medias alrededor de 100 Hz con un ángulo máximo de 50° y la otra a bajas frecuencias con un ángulo de 30° en 5×10^{-1} Hz.

Una vez avanzado el tiempo de estudio, la primera constante de tiempo se desplazó a menores frecuencias manteniendo su ángulo constante; sin embargo, la segunda constante de tiempo sufrió cambios considerables. La interpretación física de estos eventos, supone la interacción del líquido con la película y parte del sustrato, se hace más evidente el comportamiento capacitivo al final del estudio.

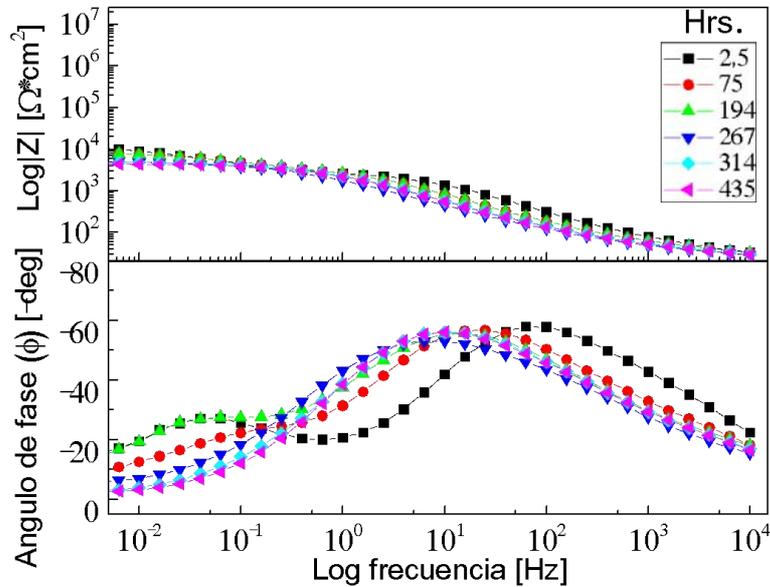


Figura 4.11 Gráficas de Bode para TiOx en NaCl 0.89%

Para el electrolito Hartmann, el cual recordemos que contiene solamente tres cloruros de diferentes metales, la resistencia total se hace más evidente en las gráficas de Bode de la figura 4.12. El módulo de impedancia es de mayor valor al inicio del estudio ($10^6 \Omega$), sin embargo disminuye drásticamente al avanzar el tiempo. En la gráfica de ángulo de fase, se observa una mayor interacción del electrolito con una superficie muy resistiva como primer contacto, reflejado en los valores de ángulo por arriba de 30° a frecuencias altas (10^3 Hz), este comportamiento resistivo se pierde drásticamente al final del estudio mostrando la evolución de dos o más constantes de tiempo a una sola a ángulos de 50° entre 5×10^{-1} y 5×10 Hz. Se puede pensar que a lo largo del tiempo de inmersión, el sustrato tuvo contacto con el electrolito a través de blisters o burbujas debido a la oscilación de los ángulos de fase a frecuencias bajas de 10^{-2} Hz provocando un comportamiento de pasivación del mismo.

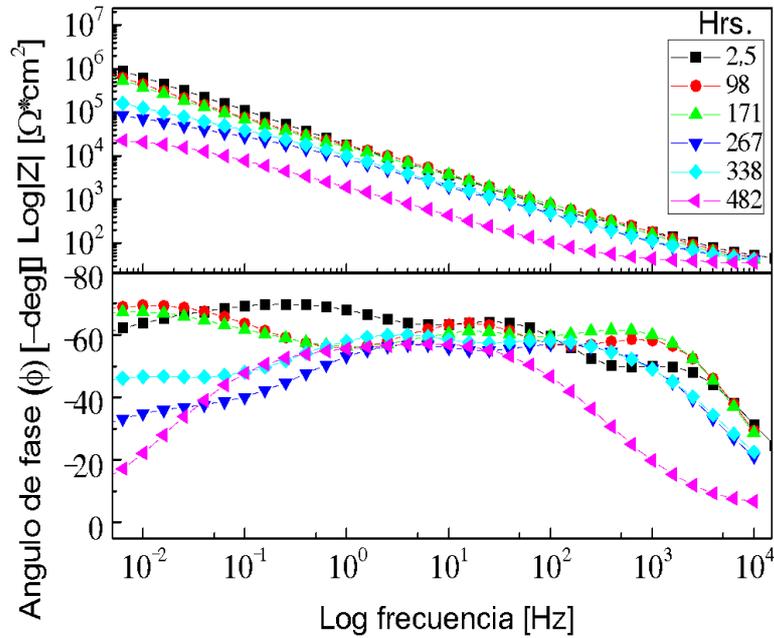


Figura 4.12 Gráficas de Bode para TiOx en solución Hartmann

Finalmente en la solución Gey's (figura 4.13) se observan dos constantes de fase bien definidas en un tiempo inicial: La primera a 450 Hz y la segunda a 0.5 Hz aproximadamente. En la primera, se nota un ligero aumento en el ángulo de fase conforme aumenta el tiempo de inmersión manteniéndose constante al final del estudio que finalmente desaparece en esa zona y se traslada hacia frecuencias medias; mientras, que es casi despreciable el desplazamiento de frecuencias en la segunda constante pero sí en los valores de la resistencia. Recordaremos que esta solución contiene compuestos de fosfatos y orgánicos que las otras dos soluciones no tiene. En este caso para las películas de Titanio, la respuesta electroquímica en la solución Gey's parece ser más favorable tal como los estudios de Badawy reportan para TiO₂ poroso (Badawy, Fathi, El-Sherief, & Fadel-Allah, 2009).

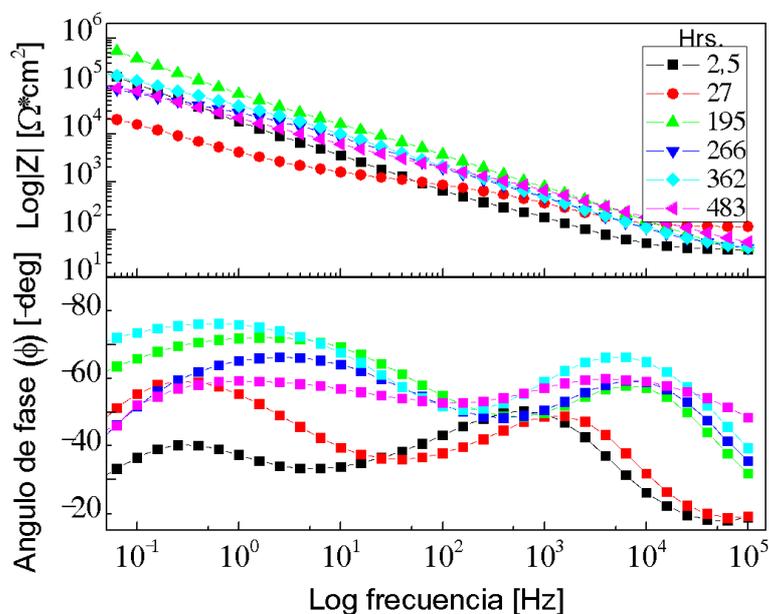


Figura 4.13 Gráficas de Bode para TiO_x en solución Gey's

4.1.3 Películas de TaO_x en las 3 soluciones

Para los estudios electroquímicos se tomó en cuenta la mejor respuesta de polarización potenciodinámica, determinando reproducir un lote de TaO_x con las condiciones de depósito de 8 mTorr y 200 W, utilizando una fuente RF y una relación 80 – 20 Ar/ O_2 para producir el óxido. Los depósitos fueron hechos tanto en sustratos de Si para medir el espesor, como de SS 316L para los estudios electroquímicos.

4.1.3.1 Potencial a circuito abierto

Para estas películas las variaciones en los potenciales se observan al principio del estudio para las tres soluciones en la Figura 4.14. Se produjo el cambio más drástico en la solución de Gey's a las 72 horas de inmersión. A partir de las 250 horas de inmersión en los tres casos

se observa un incremento en los valores de OCP, estabilizándose casi al parejo, alrededor de -200 mV. Dicha estabilización puede deberse a que las películas tenían una mayor porosidad que permitieron la introducción de los líquidos hacia el metal base formando una película de protección que aumenta de nuevo su valor, manteniéndose estable al final del estudio. Se puede observar que los potenciales en general oscilan mucho más en los primeros tiempos de inmersión que al final; esto puede deberse a una autoprotección de la película.

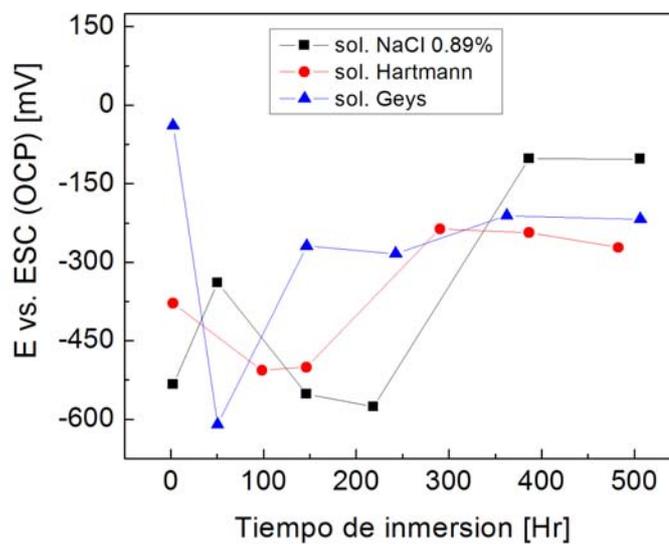


Figura 4.14 Potencial a circuito abierto para TaO_x en 3 soluciones.

4.1.3.2 Polarización Potenciodinámica a $t=0$.

Las curvas de polarización de la Figura 4.15 para las soluciones de NaCl 0.89%, Hartmann y Geys confirman un potencial a circuito abierto similar para el estudio a $t=0$; sin embargo, la película en solución de Hartmann y NaCl presentan un comportamiento de cuasi pasivación

durante un intervalo de 200 mV aproximadamente a intensidad de corriente constante en la parte anódica de la prueba, diferente a la solución Gey's en donde simplemente el potencial evoluciona incrementando su valor conforme a la densidad de corriente; manifestando que el proceso de corrosión presente en esta solución está controlado por las reacciones anódicas que se produjeron en la superficie de la muestra.

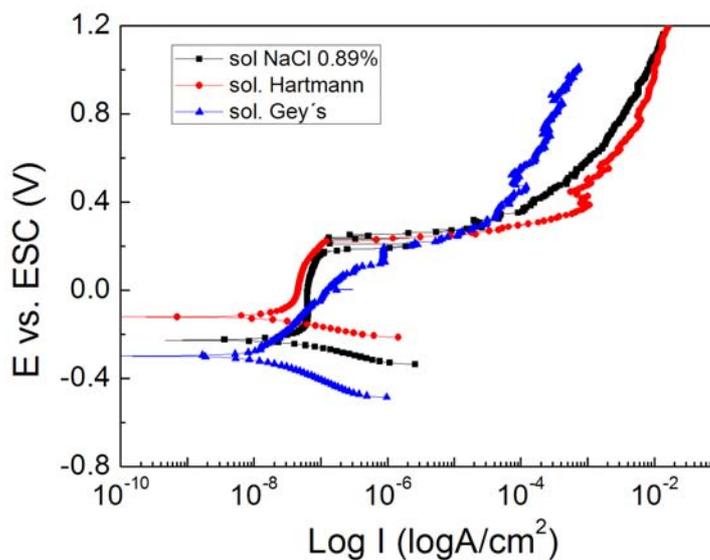


Figura 4.15 Curvas de polarización de TaO_x en 3 soluciones

4.1.3.3 Espectroscopia de impedancia en función del tiempo.

Una clara modificación en la respuesta electroquímica de las películas con respecto al tiempo de inmersión, es la que se muestra en las representaciones de bode de la Figura 4.16.

A pesar de las modificaciones en los valores de OCP, el módulo de impedancia de las películas de óxido de tantalio en cloruro de sodio, se fue incrementando paulatinamente hasta alcanzar valores cercanos a 10^6 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]. Al estudiar los ángulos de fase, se encontró solamente una constante de tiempo a frecuencias intermedias de 5×10^2 Hz bien definida. Todo esto, hasta las 51 horas de inmersión.

Esta constante fue incrementando su valor de ángulo en un 20% al finalizar de estudio alcanzando un valor máximo de 75° . A partir de las 123 horas de inmersión, la constante de tiempo se acopla con otra manteniendo el intervalo de frecuencias hasta 10^{-2} Hz. Esta notable diferencia presupone el hecho de que durante la inmersión, la porosidad de la película fue mayor a la esperada y que los valores finales que estamos observando son parecidos a un comportamiento electroquímico del sustrato aunado a la película.

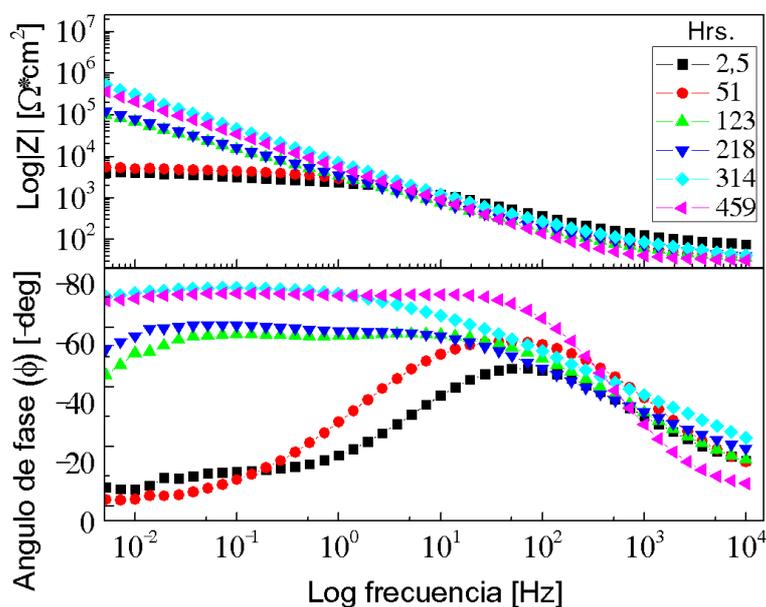


Figura 4.16 Gráficas de Bode para TaO_x en solución NaCl 0.89%

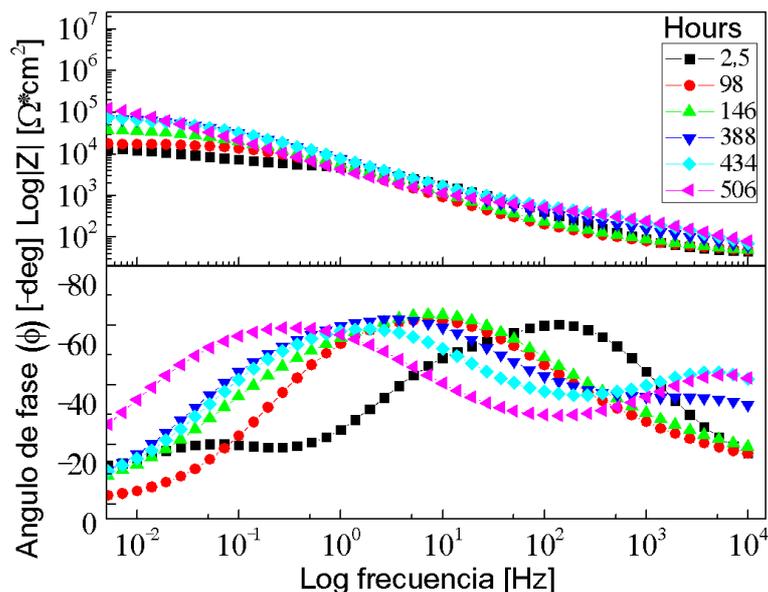


Figura 4.17 Gráficas de Bode para TaO_x en solución Hartmann

El estudio electroquímico en función del tiempo para las películas de óxido de tantalio en solución Hartmann resulta representada en la figura 4.17 de manera distinta a la solución anterior.

En este caso, al tiempo cero del estudio ya se observan dos constantes de tiempo: una a frecuencias de 10^2 Hz como en el caso de cloruro de sodio, y la siguiente a muy bajas frecuencias con un ángulo de fase por debajo de los 20° . Conforme pasa el tiempo de inmersión, esta primera constante (que parece ser realmente dos) se desplaza en un segundo momento hacia la izquierda de la gráfica (a menor frecuencia) manteniendo su ángulo de fase.

Finalmente en un tercer momento, una segunda constante aparece de nuevo pero a frecuencias por arriba de los 10^4 Hz, y la segunda constante desplazándose hasta 10^{-1} Hz; siendo esta última la de un mejor comportamiento capacitivo.

Para las muestras inmersas en solución Gey's (figura 4.18) se observa que ambas constantes de tiempo (a bajas y altas frecuencias) tienen ángulos de fase por arriba de los 50° lo cual empieza a resultar en un comportamiento constante y característico de esta solución para los materiales estudiados en este proyecto.

A pesar de la variación de frecuencia en las primeras horas de estudio, las dos constantes de fase se mantienen casi iguales a lo largo del tiempo de inmersión; así como, los módulos de impedancia oscilaron menos de una unidad logarítmica. La segunda constante presentó un comportamiento más capacitivo de las interfases más externas reflejado en los valores de ángulo de fase.

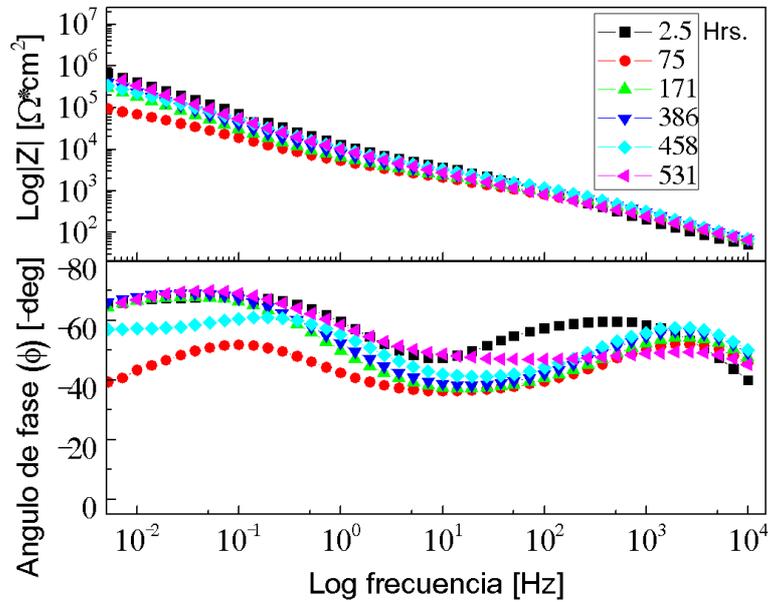


Figura 4.18 Gráficas de Bode para TaO_x en solución Gey's

4.1.4 Películas de ZrO_x en las 3 soluciones.

Se reprodujo un lote de ZrO_x con las condiciones de depósito de 5 mTorr y 200 W, utilizando una fuente RF y una relación 80 – 20 Ar/ O_2 para formar el óxido; se utilizaron, tanto sustratos de Si para medir el espesor, como de SS 316L para los estudios electroquímicos.

4.1.4.1 Potencial a circuito abierto.

La Figura 4.19 contiene los datos de potencial a circuito abierto para las tres soluciones en la cual puede observarse una inestabilidad en las películas de ZrO_x en presencia de la solución de Hartmann, en las otras dos soluciones la variación de los potenciales es de aproximadamente 100 mV a lo largo del tiempo de estudio.

A pesar de no tener mayor información acerca de la interacción de los cationes en la solución; podemos suponer que es la influencia de las moléculas de lactato las que afectan a la película, haciendo que los productos de corrosión se queden en la superficie, disminuyendo la resistencia de corrosión en la solución Hartmann. Mientras que en el caso de las películas de ZrO_x inmersas en solución de NaCl 0.89%, existe un incremento en el voltaje con la evolución del tiempo de estudio.

Para la solución de Geys, la variación del potencial libre de corrosión es menor en comparación con las otras soluciones.

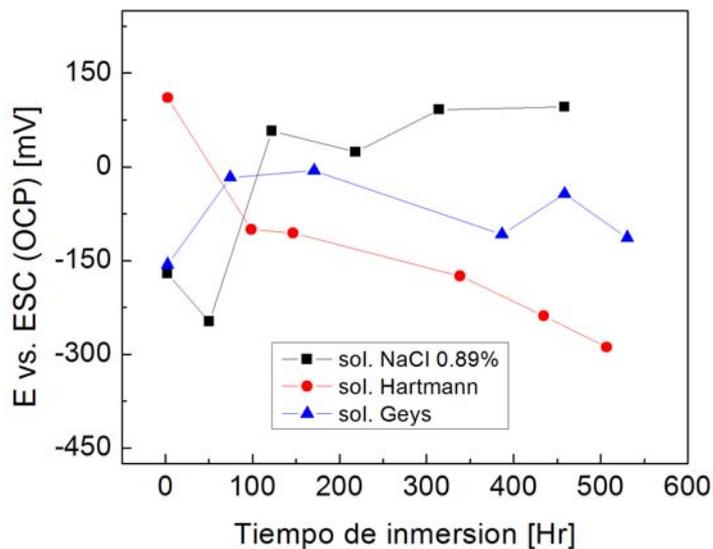


Figura 4.19 Potencial a circuito abierto para ZrO_x en 3 soluciones

4.1.4.2 Polarización Potenciodinámica a $t=0$.

Para ZrO_x , el estudio de potenciodinámica aclara la evidencia de la influencia de la solución para un mismo material (figura 4.20). La curva

de polarización para la solución de NaCl 0.89% presenta una mayor densidad de corriente de corrosión además de intercambio de corriente alrededor de 400 mV que parecen ser de picadura.

Para la curva en solución Gey's, su comportamiento es más tafeliano y homogéneo en casi todo el intervalo de potencial aplicado.

Para la solución de Hartmann, la pendiente anódica es mucho más pronunciada que la catódica pareciendo que la superficie se pasiva en un intervalo de 200 mV. Presentando posteriormente, una ruptura de dicha película protectora para otra vez repasivarse mostradas en las imágenes de SEM de la figura 4.21. Estas rupturas pueden tener relación con el comportamiento decreciente del potencial a circuito abierto tan variable en la figura 4.19. Comparativamente, se observa una influencia mayor de los procesos anódicos y no se observa una corriente límite en la zona catódica.

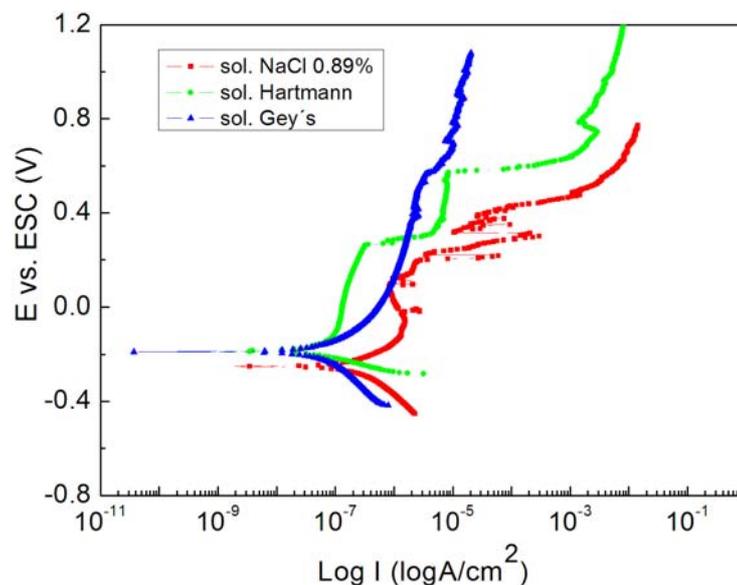


Figura 4.20 Curvas de polarización de ZrO_x en 3 soluciones.

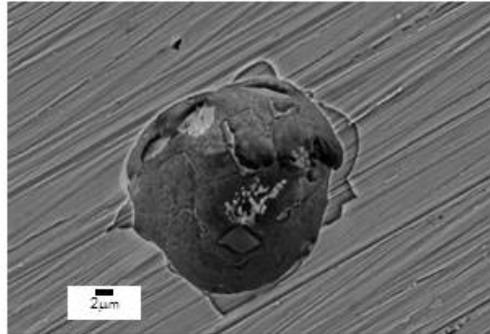


Figura 4.21 Imagen SEM de ZrO_x en solución Gey's después de la prueba PD.

4.1.4.3 Espectroscopia de impedancias en función del tiempo.

Los diagramas de Bode obtenidos del estudio EIS (figura 4.22) en cloruro de sodio muestran un incremento en la resistencia a la corrosión de casi dos órdenes de magnitud manteniéndose constante al final de evento. Al analizar las gráficas de ángulo de fase, encontramos que existe a tiempo cero una sola constante de tiempo a frecuencias medias con un ángulo de fase constante alrededor de 50° el cual se mantiene para los tiempos posteriores. Esta constante a partir de las 51 horas de inmersión se acopla a otra que aumenta el comportamiento capacitivo de la película en las bajas frecuencias. Al finalizar el estudio, parece ser que existe una tercera constante que se incrementa en los valores de ángulo hasta 75° a frecuencia menores a

0.001 Hz. Las cuales ya no se logran detectar por las limitaciones del instrumento de medición.

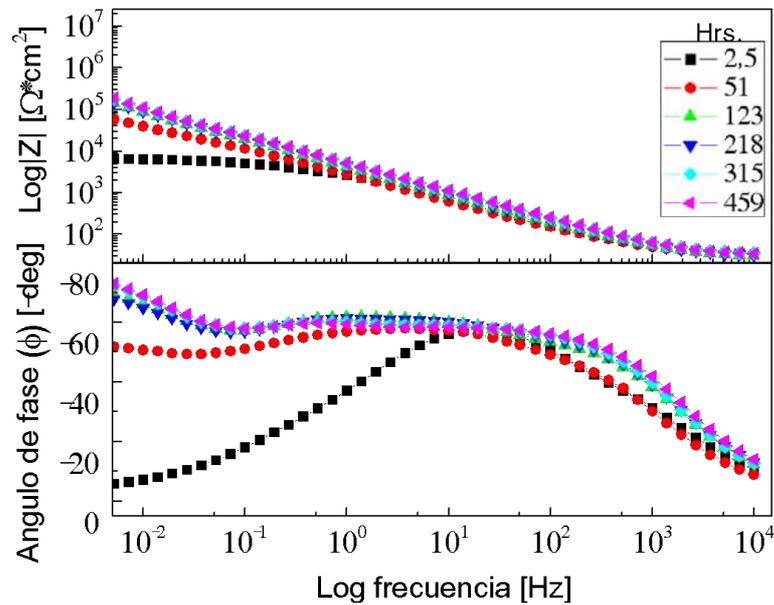


Figura 4.22 Gráficas de Bode para ZrO_x en solución NaCl 0.89%.

En la Figura 4.23 se muestra el estudio de impedancias para las películas de óxido de circonio en solución Hartmann. Las gráficas de Bode indican una impedancia total en valores alrededor de 8×10^4 $[\Omega \cdot \text{cm}^2]$ que disminuyen mínimamente; sin embargo, no revelan información respecto al comportamiento en función del tiempo de la película, ni la relación con el OCP estudiado en la parte anterior. En cambio, los ángulos de fase se pueden relacionar con los OCP de la siguiente manera:

Al inicio del estudio aparece una constante de tiempo entre 10^{-1} y 10^3 Hz lo que hace suponer una constante acoplada. 50 horas más tarde aparece una segunda constante que empieza a crecer a frecuencias muy bajas (10^{-2} Hz) durante el tiempo de inmersión. Al finalizar el

tiempo de estudio, se amplía el intervalo de frecuencias con un ángulo de fase de 70° (5×10^{-2} a 1×10^{-1} Hz) y otra de 80° inconclusa a 10^{-2} Hz.

Estas variaciones junto con las variaciones de OCP hacen suponer que existe una porosidad intrínseca que hace una triple capa entre el sustrato y el líquido. De ser así, la primera capa se hace más resistiva conforme avanza el tiempo dentro de la solución y también existe una modificación del sustrato hacia un comportamiento menos capacitivo.

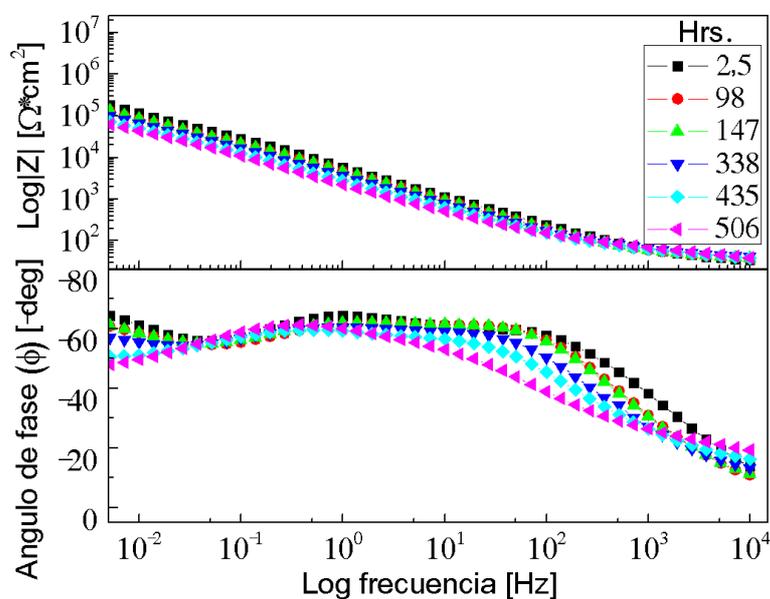


Figura 4.23 Gráficas de Bode para ZrO_x en solución Hartmann.

Para la solución más compleja (Gey's), las películas de óxido de circonio, se comportaron de manera más fluctuante con respecto al tiempo. Las constantes de tiempo varían hacia arriba y abajo en valores de frecuencia y ángulos de fase, en función del tiempo, representado en la figura 4.24.

A pesar de que los valores del módulo de impedancia permanecen constantes en valores alrededor de 10^5 Hz como en el resto de las soluciones, al tiempo 288 horas de inmersión se reportan los menores valores de impedancia total para después volver a aumentar por arriba de los valores iniciales a $t=0$.

Para la gráfica de ángulo de fase, aparece una constante de tiempo a muy altas frecuencias (10^3 Hz) por arriba de los 40° lo cual indica un comportamiento capacitivo entre la superficie del electrolito y una primera capa de la muestra en estudio. Ésta, disminuye a las 386 horas de inmersión casi a 20° y después vuelve a subir al final del estudio a la mitad del valor inicial.

Claramente se observan a $t=0$ (2.5 hrs.), 3 constantes de tiempo definidas las cuales se van acoplando al final del estudio a dos, desplazándose hacia frecuencias medias.

Finalmente, la tercera constante de tiempo, que apenas empieza a observarse a 10^{-2} Hz disminuye unos 20° entre el tiempo inicial y final de inmersión.

Estas variaciones en la solución Gey's son analizadas con mayor profundidad en el siguiente análisis con respecto al metal que se utilizó como sustrato.

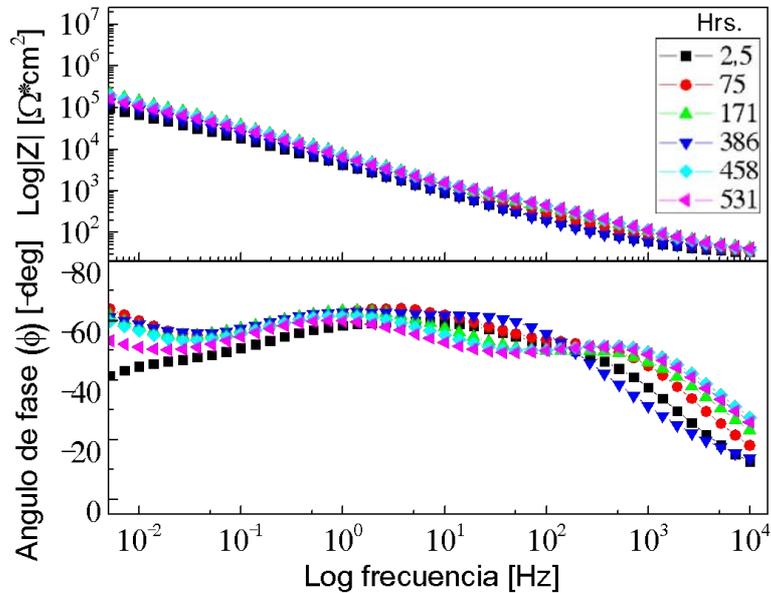


Figura 4.24 Gráficas de Bode para ZrO_x en solución Gey's.

4.2 Comparación entre las películas OMT en cada solución. Los electrolitos utilizados para los estudios electroquímicos de las películas delgadas OMT tienen una gran influencia tanto en los potenciales de circuito abiertos como en las impedancias en función del tiempo. Las figuras posteriores muestran las variaciones de la impedancia imaginaria a lo largo del tiempo inmersión comparando los resultados entre las películas de óxidos. Cabe recordar que la cantidad de cloruros no varía en las soluciones, por lo que se interpreta que los diferentes componentes orgánicos sí influyen en la saturación de las películas o en la respuesta electroquímica de las mismas.

Para la solución de NaCl 0.89% en función del tiempo quien tiene una mayor respuesta capacitiva (figura 4.25) es al finalizar el tiempo de

inmersión son las películas de TaO_x , mientras que la menor respuesta es para la de Titanio.

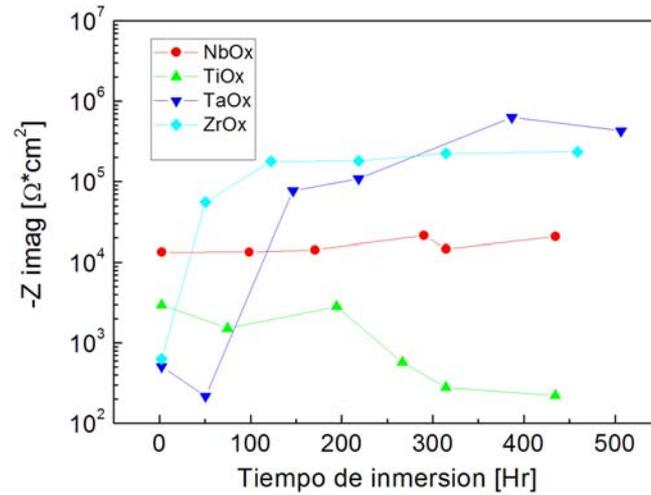


Figura 4.25 Impedancia imaginaria de las OMT en solución NaCl 0.89%.

Cuando las películas fueron sumergidas en la solución Hartmann, la mejor respuesta capacitiva es para la película de NbO_x , (figura 4.26) mientras que TiO_x , tienden a disminuir sus valores por debajo de los $10^4 \Omega^*cm^2$, esta disminución drástica corrobora los valores obtenidos para la eficiencia de porosidad en dicha solución.

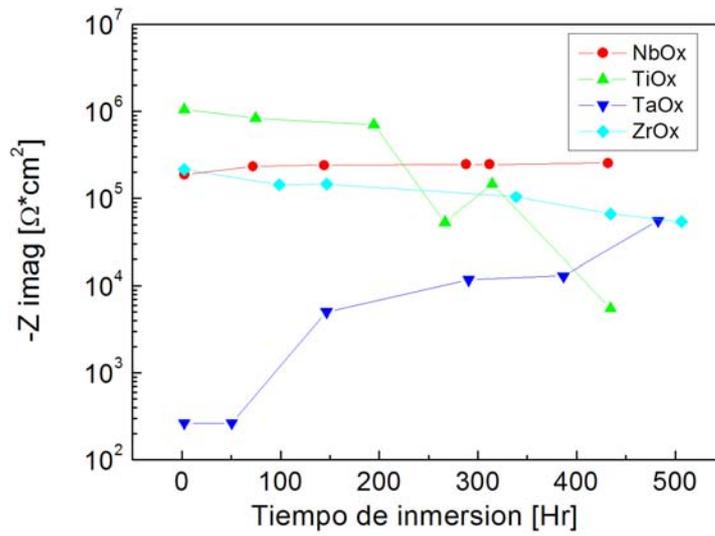


Figura 4.26 Impedancia imaginaria de las OMT en solución Hartmann.

Finalmente, en la solución de Gey's, los valores de impedancia imaginaria mostrados en la Figura 4.27 muestran una gran estabilidad para las películas de TiO_x , TaO_x y ZrO_x ; mientras que las de NbO_x no tienen un comportamiento estable durante el estudio electroquímico.

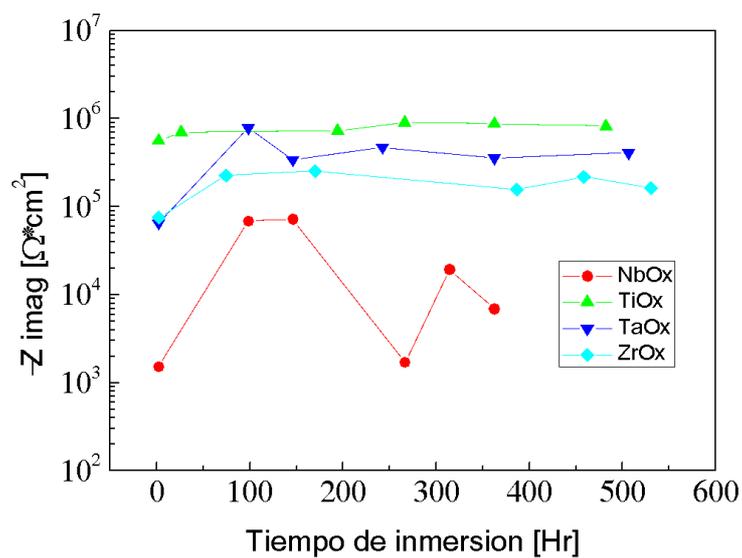


Figura 4.27 Impedancia imaginaria de las OMT en solución Gey's.

4.3 Comparación de las películas OMT con el SS 316L en cada solución.

Para realizar una comparación entre las películas de óxidos metálicos y el sustrato en las diferentes soluciones biológicas simuladas, se tomaron en cuenta dos parámetros: el módulo de impedancia máximo en función del tiempo y las gráficas de Nyquist a $t=0$ y a $t=final$ para determinar las diferencias entre sus comportamientos electroquímicos.

4.3.1 Solución NaCl 0.89%

A primera vista en la Figura 4.28 se observan dos bloques respecto al acero 316L: los de menor módulo, que son TiO_x y NbO_x y los que están por encima, TaO_x y ZrO_x .

En general, los valores de las películas se observan estables excepto en el caso del ZrO_x y TaO_x que claramente aumenta más de un orden de magnitud en la impedancia hasta alcanzar valores muy similares a los del acero, prestándose para pensar que la porosidad no logra ser lo suficientemente cerrada; de tal manera, que el comportamiento electroquímico reflejado durante el tiempo de inmersión en el estudio fue el del acero.

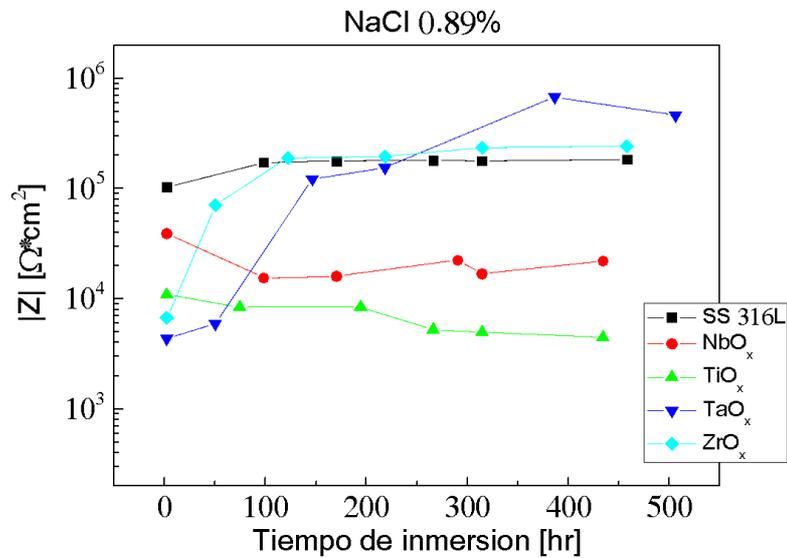


Figura 4.28 Módulo de impedancia máxima para OMT en solución NaCl 0.89%

No obstante, el análisis de las gráficas de Nyquist (Figura 4.29 y 4.30) para $t=500$ revela que la película de ZrO_x tiene un comportamiento más resistivo que capacitivo respecto al acero al finalizar el estudio. Además presenta dos constantes de tiempo, con mayor valor en Z real que figura que el material pudo haber formado una capa diferente al acero.

En el caso del TaO_x , existe un cambio en la película que logra rebasar los valores de impedancia del acero. Siendo este último, el óxido con mayor resistencia a la corrosión en función del tiempo.

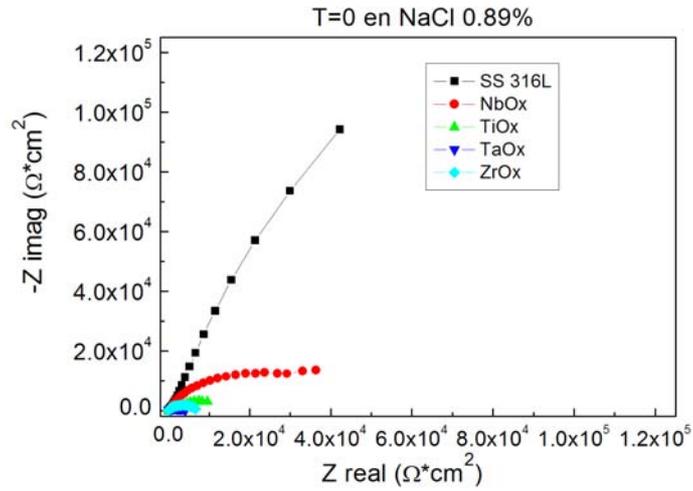


Figura 4.29 Gráficas de Nyquist para OMT en solución NaCl 0.89%

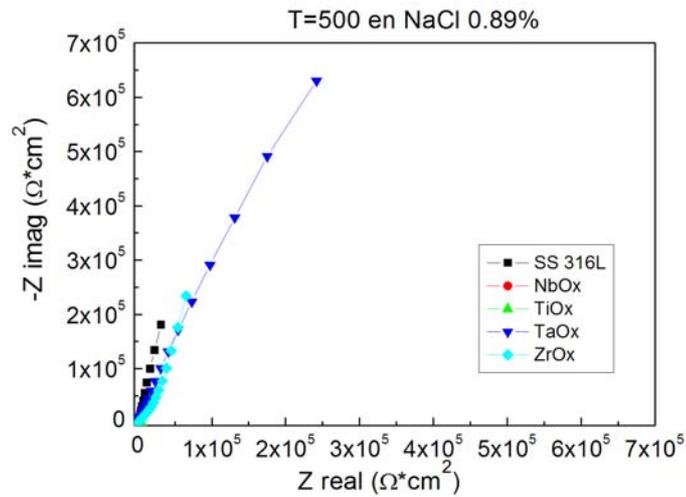


Figura 4.30 Gráficas de Nyquist para OMT en solución NaCl 0.89%

4.3.2 Solución Hartmann

Sin aumentar la cantidad de cloruros en la solución pero teniendo otras especies de cationes; el comportamiento electroquímico del acero

316L se hace menos resistente. En la figura 4.31 podemos apreciar que los valores más pequeños y variables de módulo de impedancia son del acero. El óxido de titanio aunque es un buen material que resiste la corrosión en fluidos más complejos (Yun, Li, Chen, & Lin, 2007); deja de tener su efectividad en función del tiempo. De igual manera el ZrO_x , tiende a disminuir su resistencia a lo largo del estudio.

Por el contrario, el TaO_x de tener valores de impedancia parecidos al SS, al final del tiempo de inmersión logra superar por poco más de un orden de magnitud al sustrato y al TiO_x . La película que tiene un comportamiento muy constante durante todo el tiempo de inmersión a valores de $5 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$ es la de NbO_x .

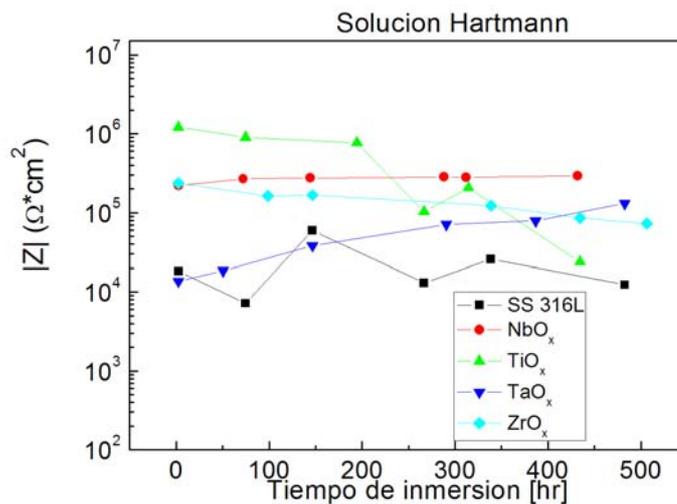


Figura 4.31 Módulo de impedancia máxima para OMT en solución Hartmann

Esta tendencia se justifica observando las Figuras 4.32 y 4.33 de las gráficas de Nyquist. En donde observamos un mayor comportamiento capacitivo de la película de óxido de titanio al inicio del estudio;

mientras que todas las demás permanecen con valores por debajo de un orden de magnitud respecto a TiO_x . Al finalizar el tiempo de inmersión; los papeles se intercambian y la película de niobio destaca por mantener sus valores de impedancia mientras que el titanio pierde toda propiedad capacitiva manteniéndose por debajo de los $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Los óxidos de tantalio y el circonio, parecen desarrollar más el comportamiento resistivo al finalizar el estudio. Comparándolas con el acero, en esta solución; todas las películas tienden a tener mayor impedancia que el sustrato; considerando que la solución de prueba contiene sólo cloruros y diferentes cationes; se considera una doble capa que les brinde mayor estabilidad y resistencia a la corrosión.

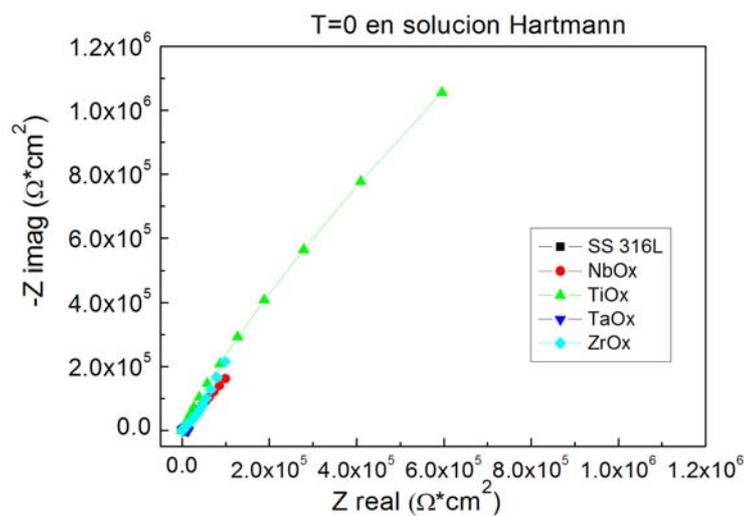


Figura 4.32 Gráficas de Nyquist para OMT en solución Hartmann

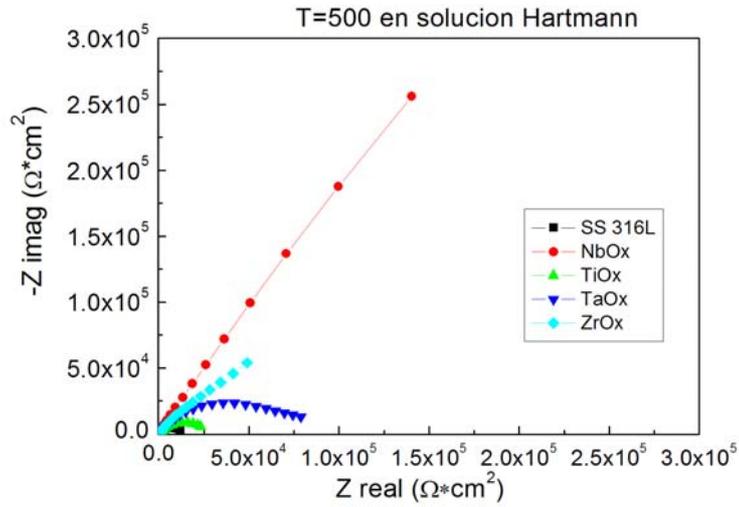


Figura 4.33 Gráficas de Nyquist para OMT en solución Hartmann

4.3.3 Solución Gey's

Para la solución con una composición más compleja se observa un comportamiento electroquímico diferente por parte de las películas de óxido de Titanio, Circonio y Tantalio. (Figura 4.34)

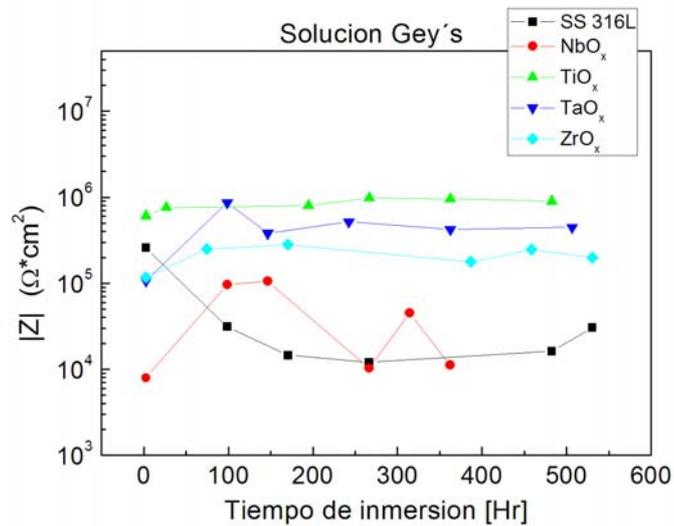


Figura 4.34 Módulo de impedancia máximo para OMT en solución Gey's

La estabilidad de mayor impedancia se encuentra en TiO_x seguidas de TaO_x y ZrO_x . Estas tres películas logran demostrar valores superiores en dos órdenes de magnitud al acero y al niobio al finalizar el estudio.

Las gráficas de Nyquist de las figura 4.35 brindan información adicional al análisis en donde se observa que la mayor impedancia reportada en la curva del TaO_x se debe a un comportamiento resistivo; mientras que las películas de titanio tiene una mayor impedancia total, debido a la misma tendencia del acero de ser capacitivo al inicio del estudio.

Dicho comportamiento del TaO_x se modifica al finalizar las 500 horas de inmersión para mostrar en la figura 4.36 que ambos materiales mencionados tienen valores de impedancia imaginaria mayor; o sea, un comportamiento capacitivo; sin un incremento significativo en los valores.

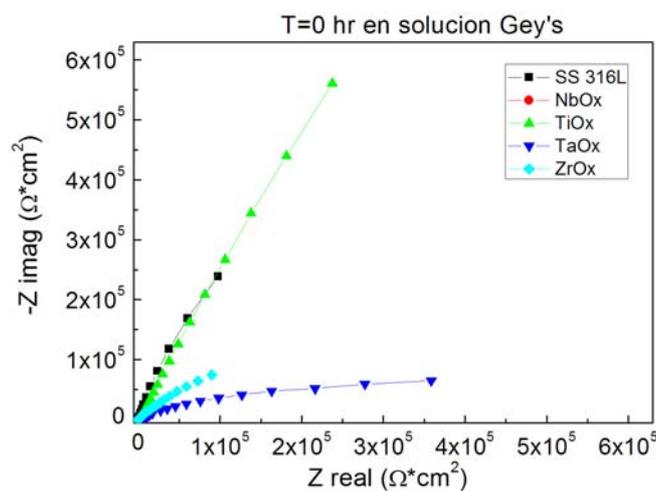


Figura 4.35 Gráficas de Nyquist para OMT en solución Gey's

La segunda constante de tiempo del acero 316L que aparece en la figura 4.35, ya ni siquiera se vislumbra al término del estudio electroquímico. Eso quiere decir, que a medida que pasa el tiempo de inmersión, el acero en esta solución sufre un cambio significativo en la resistencia a la corrosión. La figura 4.37 soporta la hipótesis de la inestabilidad de la película de óxido de cromo del acero en cuestión dentro de esta solución, en donde se observan pequeñas picaduras en los alrededores de la imagen y una más grande en el centro.

La película de TiO_x mantienen sus valores constantes de impedancia mientras que el TaO_x incrementa su impedancia imaginaria, comportándose de manera más resistiva.

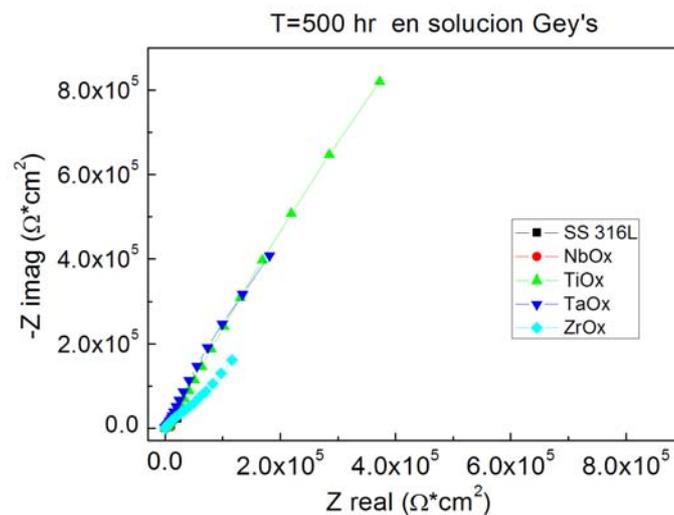


Figura 4.36 Gráficas de Nyquist para OMT en solución Gey's

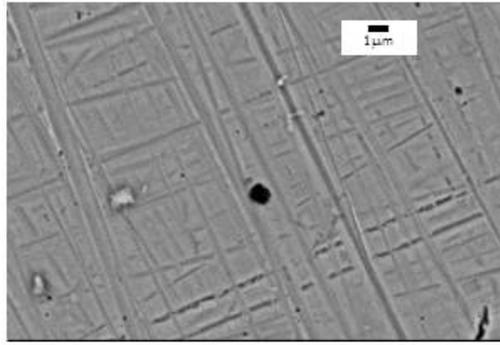


Figura 4.37 Imagen de SEM de SS en solución Gey's

4.3 Resumen

El objetivo de buscar una barrera protectora ante la corrosión de los electrolitos usados se cumple, sobre todo en los electrolitos más complejos.

Podemos observar que el acero en NaCl 0.89% tiene valores mayores de módulo de impedancia que el ZrO_x , por ejemplo; sin embargo, en la solución Gey's, el acero pierde toda su capacidad resistiva y es ahí donde las películas delgadas son una buena opción para impedir la corrosión del sustrato mientras son capaces de adherir compuestos carbonatados y fosfatos sobre su superficie.

El TiO_x , TaO_x y ZrO_x son los materiales que tuvieron una mejor respuesta ante el electrolito más complejo para proteger al sustrato de acero 316L.

La Tabla 4.1 resume los resultados de porosidad intrínseca calculados a partir de la polarización potenciodinámica. La película con menor eficiencia de protección la tiene TiO_x inmersa en la solución de Hartmann.

OMT	Solución	Ecorr (mV)	Icorr (nA)	Vel. de corrosión (mpy)	Eficiencia de protección (%)
SS316L	NaCl	-460	167	0.76340	
	Hartmann	-204	726	0.66570	
	Geys	-380	86.3	0.07905	
NbOx	NaCl	-161	30.4	0.13890	81.80
	Hartmann	-204	22.4	0.10210	96.91
	Geys	-239	38.1	0.17460	55.85
TiOx	NaCl	-297	8.8	1.10200	94.73
	Hartmann	-246	498	2.28300	31.40
	Geys	-297	10.7	0.00980	87.60
TaOx	NaCl	-226	7.47	0.00341	95.53
	Hartmann	-121	4.39	0.00200	99.40
	Geys	-299	15.6	0.00712	81.92
ZrOx	NaCl	-251	56.2	0.02568	66.35
	Hartmann	-186	11.3	0.00516	98.44
	Geys	-189	139	0.63400	61.07

Tabla 4.1 Parámetros electroquímicos de las OMT en diferentes soluciones

Capítulo 5

Discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del análisis de los espectros de impedancia modelados mediante el programa de Echem Analyst para dar una interpretación física a los estudios electroquímicos de cada película en los diferentes electrolitos utilizados.

Así mismo, los resultados son comparados con aquellos comportamientos electroquímicos de los OMT reportados por otros grupos de estudio durante estos 10 años. Debido a que no existen demasiados trabajos hechos bajo las mismas condiciones, más bien se hace una sumatoria de los diferentes trabajos para obtener información más acertada acerca del comportamiento de cada material en aportación a estudios posteriores.

Se utilizó el programa Echem Analyst (software de Gamry) para dar una interpretación física de los procesos electroquímicos que se llevaron a cabo en los estudios de impedancia. Como se dijo en la fundamentación teórica del capítulo 2, se utilizaron circuitos eléctricos

equivalentes (CEE), como herramienta para la investigación de las propiedades electroquímicas de los materiales en cuestión. El análisis está apoyado en la revisión de estudios similares por otros grupos de investigación a lo largo de la duración del proyecto; así mismo, el fundamento teórico se basa principalmente en los estudios de J. Ross Macdonald (Evgenij Barsoukov, 2005).

5.1 Modelado individual de los espectros de impedancia de las OMT para cada solución.

5.1.1 Acero 316L

La técnica de impedancia ha sido utilizada en el estudio de la corrosión localizada del hierro, del acero inoxidable y de las aleaciones Fe-Cr; sin embargo, no existe un modelo concluyente que permita explicar los resultados de impedancia de forma satisfactoria ya que se encuentran diferentes resultados reportados en la literatura.

La diferente preparación superficial del acero inoxidable y el carácter aleatorio de la formación de las picaduras hacen, en ocasiones, difícil comparar resultados de procedencia distinta o de condiciones no similares.

Para determinar los modelos adecuados en este proyecto se observaron los diagramas de Nyquist que se obtuvieron en los ensayos electroquímicos usando las diferentes soluciones verificando los comportamientos capacitivos o resistivos del material así como la presencia de difusión en los diagramas.

En el caso del acero inmerso en la solución de NaCl, la figura 5.1 muestra un comportamiento más resistivo en la primeras 2.5 horas del estudio, y posteriormente, se incrementa el valor de la impedancia imaginaria, presentando un mayor comportamiento capacitivo hasta el final del tiempo de estudio. A frecuencias altas se observa la presencia de una constante de tiempo de valores muy pequeños, mientras que la segunda es la más notoria a frecuencias menores, correspondientes al proceso de transferencia de carga característico del acero (José Luis Polo, 1999).

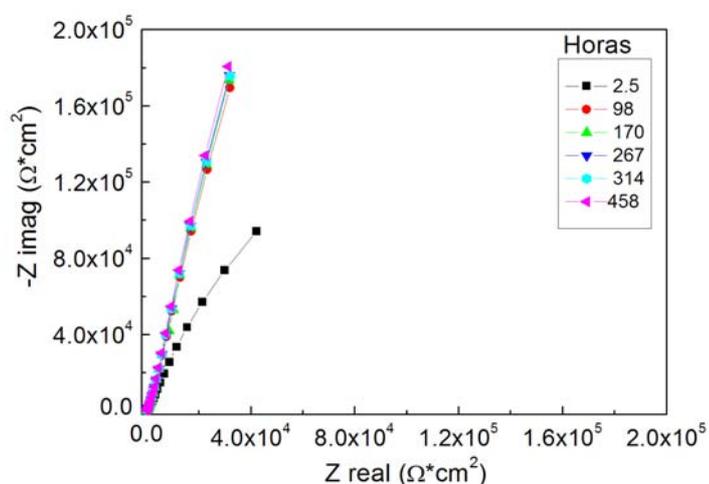


Figura 5.1 Diagramas de Nyquist de SS 316L en NaCl 0.89%

Así como en varios casos de sistemas no homogéneos (Díaz, Swiatowska, Maurice, Seyeux, & Härkönen, 2013), se utilizó un CPE para modelar la capacitancia, dado el aplanamiento del semicírculo de la primera constante de tiempo. El aplanamiento del semicírculo se puede asociar con superficies no homogéneas, las cuales pueden dar lugar a la dispersión en la constante de tiempo.

Así mismo, el comportamiento capacitivo a bajas frecuencias, que dibuja un semicírculo poco definido, asociado a la transferencia de carga, enmascara un proceso de difusión que se detecta al hacer el modelado para todos los espectros obtenidos en la inmersión del acero.

La figura 5.2 describe el modelado a $t=0$ del acero inmerso en NaCl 0.89% para las gráficas de Bode, junto con su ajuste matemático aplicando el modelo anexo, con un porcentaje de error aproximadamente del 2%.

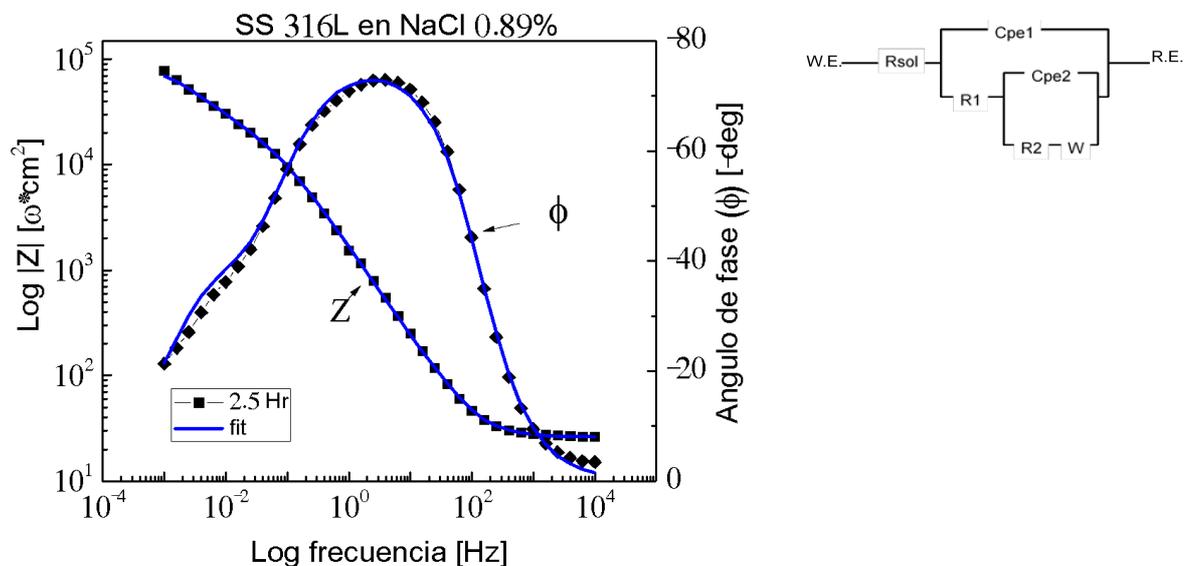


Figura 5.2 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de SS 316L en NaCl 0.89%

Para esta solución, todos los espectros ajustaron con este modelo; sin embargo, para el caso de la solución de Hartmann se detecta una variación en las constantes de tiempo que se puede modelar con tanto con el elemento de difusión infinita Warburg como sin él. Artículos de

Popa (Popa, 2004) reportan que para sistemas de acero, la presencia del lactato en la solución juega un papel importante como bloqueador de poros que dificulta el paso del electrolito hacia el interior del material. Por lo tanto, se pudo haber formado una barrera física por parte del electrolito que hace más notoria la transferencia de masa y por ende se detecta en los estudios de impedancia.

La figura 5.3 muestra un muy buen ajuste para el tiempo inicial de inmersión para la solución de Hartmann, utilizando un modelo sin el elemento de difusión; mientras que la figura 5.4 ajusta utilizándolo cuando el tiempo de inmersión son 146 horas.

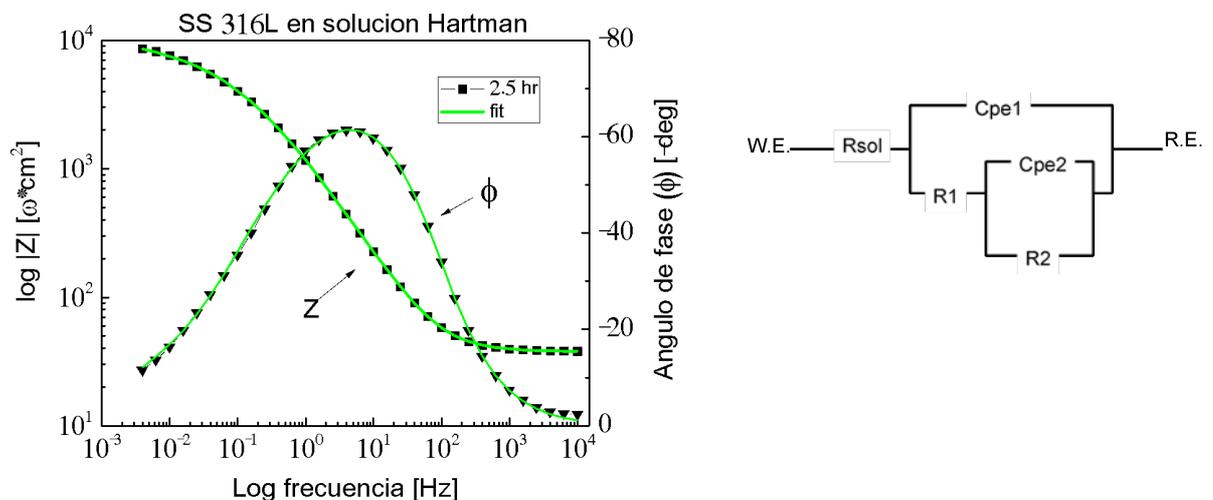


Figura 5.3 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de SS 316L en solución Hartmann

Finalmente para la solución de Gey's (figura 5.4) en donde la composición química es más compleja, se utilizó un modelo que contiene 2 constantes de tiempo y un elemento de difusión finita. Se puede observar que existen dos constantes de tiempo acopladas, una a

frecuencias medias de mayor ángulo de fase y otra muy similar a bajas frecuencias; los valores de ángulo en el punto más alto, están ligeramente arriba de los 75° , por lo que se utilizó un modelo que introdujera la interacción de los fosfatos y los productos de corrosión formados como protectores del acero soportado en los trabajos de D. Krupa para sus circuitos en serie, cuando utiliza una solución SBF, muy similar a la que se utilizó en este proyecto (Krupa, Baszkiewicz, Sobczak, Bilinski, & Barcz, 2003).

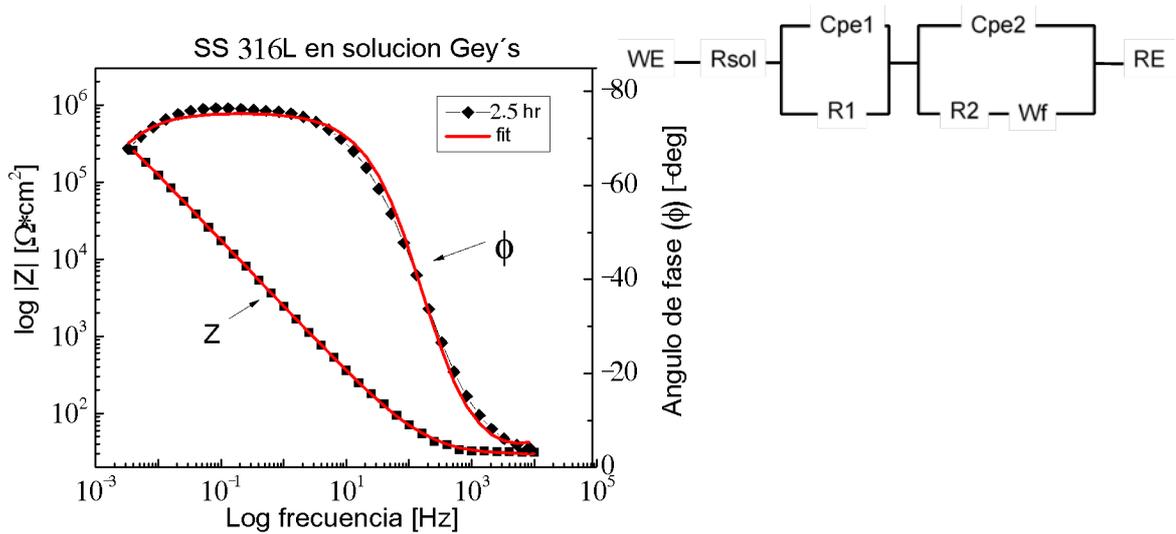


Figura 5.4 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de SS 316L en solución Gey's

5.1.2 Películas de NbO_x

Recordando las representaciones de Bode, que se describieron en el capítulo anterior para el estudio electroquímico de las películas de NbO_x , inmersas en la solución de NaCl 0.89%, se observa un acoplamiento de las dos constantes de tiempo que se hacen menos evidentes conforme se incrementa el tiempo de inmersión.

Aun así, el mejor ajuste que se encontró para el tiempo inicial fue utilizando dos constantes de tiempo (figura 5.5); y conforme avanza el tiempo de inmersión se ajusta mejor con una constante de difusión. Este cambio en la superficie, indicado con una transferencia de masa, es consistente con los resultados observados a la hora de realizar el análisis espectroscópico en el que se observa la delaminación que sufre la película (figura 5.6). Al juntar la información observada si es consistente que al principio del estudio aparezca separada la constante de tiempo a frecuencias altas y que después desaparezca, y que el OCP a las 70 horas de inmersión haya disminuido casi al potencial del acero. A pesar de que se recupera un poco, nunca logra estabilizarse.

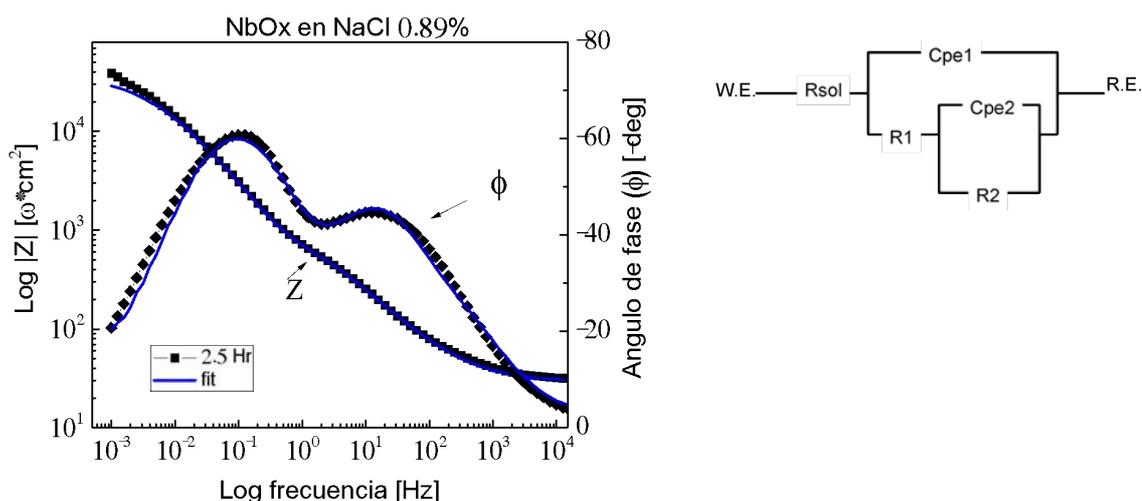


Figura 5.5 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de NbOx en solución NaCl 0.89%

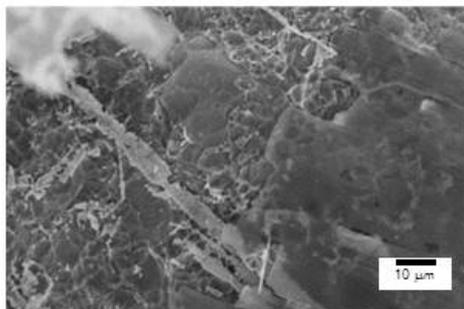


Figura 5.6 SEM de NbO_x inmerso en solución NaCl 0.89%

En el caso de la solución Hartmann sucede lo contrario, la respuesta electroquímica es muy estable. En las gráficas de ángulo de fase se observa a $t(0)$ una constante a altas frecuencias y un máximo de ángulo alrededor de 100 Hz. Al pasar el tiempo de inmersión, esta última se incrementa un 10% su valor y desaparece la primera mencionada.

Para estos resultados, el modelo que mejor ajusta es el que se presenta en la figura 5.7. La diferencia más notoria entre los electrolitos es la presencia de la molécula de lactato en la solución Hartmann lo que hace pensar que interactúa en la superficie de la muestra como un tapón entre los intersticios de la película que impiden la penetración directa de los iones cloruros, (de menor tamaño que la molécula orgánica); esta situación se refleja en la detección de un proceso difusivo, que es más lento que la transferencia de carga, y valores de resistencia de poros más grandes en función del tiempo.

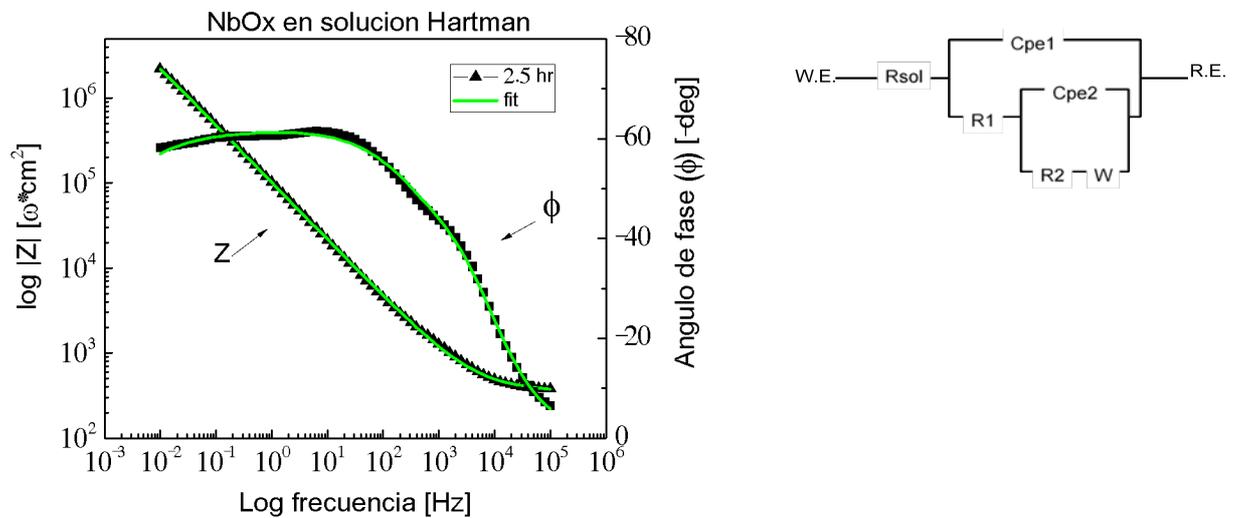


Figura 5.7 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE.de NbOx inmerso en solución Hartmann

Los espectros de impedancia que resultaron de la inmersión de las películas de NbO_x en la solución Gey's se caracterizan por tener un comportamiento resistivo (dado que sus valores de ángulo se encuentran por debajo de los 40°) en casi todo el intervalo de frecuencias estudiado como se observa en la gráfica correspondiente en el capítulo de resultados.

Observando que tiene dos constantes de tiempo a 1000 Hz y 0.1Hz. Pasadas las 176 horas de inmersión, la segunda constante de tiempo se desplaza ligeramente a menores frecuencias y con un cambio en el ángulo de desfase, indicio de algún cambio en las propiedades dieléctricas del material.

El modelado de estos resultados al tiempo inicial de inmersión coincide con la figura 5.8; sin embargo, a partir de la segunda medición de

impedancias el desplazamiento de la segunda constante de tiempo involucra un proceso difusivo y ajusta mejor con tres constantes de tiempo durante las 200 horas siguientes. Al final del estudio electroquímico, resulta que vuelve a ajustar bien con dos tiempos de relajación.

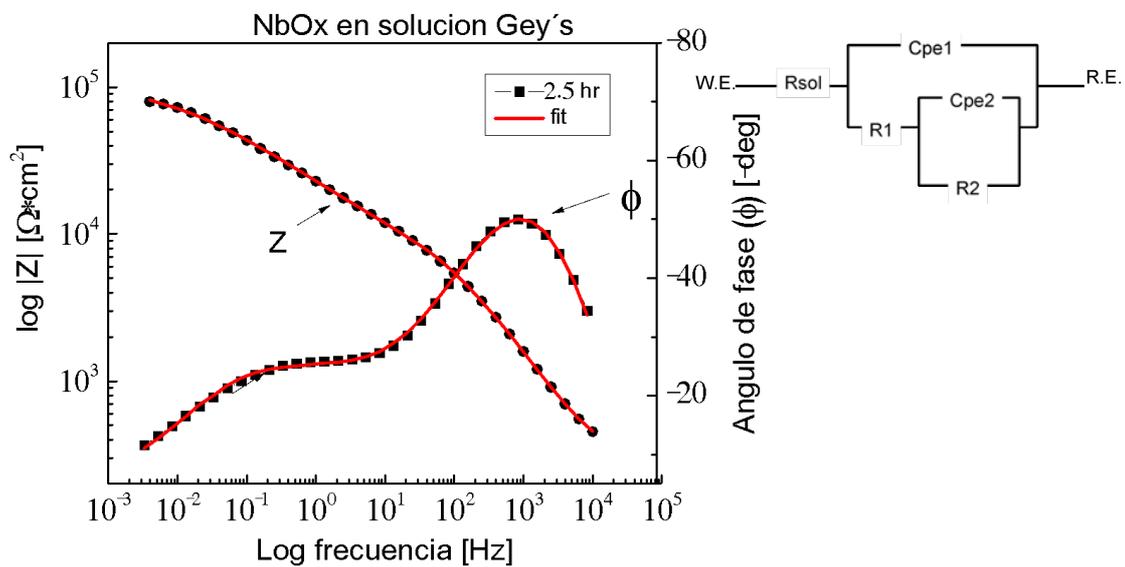


Figura 5.8 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de NbOx inmerso en solución Gey's

Este hecho es fundamental para entender la interacción de los tres electrolitos, pues siendo las mismas propiedades de la película, los componentes químicos de las soluciones afectan la superficie de manera drástica.

En presencia solo de cloruros, el ataque se muestra desde las primeras horas de inmersión, eliminando por completo la señal de la primera constante de tiempo a partir de las 70 horas de estudio. En el caso de la solución Gey's, la penetración es más paulatina, hasta que

finalmente desaparece la primera constante a las 430 horas de inmersión presentando pequeñas picaduras sobre la superficie de la probeta.

El hecho de que se sea necesario modelar con tres constantes de tiempo para este tipo de procesos, lo reporta Fedrezzi al perforar mecánicamente sus películas orgánicas (F.J. Rodriguez L. Fedrizzi, 2001).

5.1.3 Películas de TiO_x

Haciendo un resumen de las características de los resultados para las películas de TiO_x en cloruro de sodio, es evidente que la película tiene una afinidad superior a los otros materiales. Su estructura, según los resultados de AFM, puede contener una porosidad cruzada o de túneles, los cuales son más difíciles de acceder para el medio tan agresivo en el que se hizo la prueba de corrosión. Además de ser una estructura muy favorable para la adhesión de proteínas en el caso de desecharla para la aplicación biológica como ya se ha mencionado en artículos y trabajos anteriores (Popa, Demetrescu, Vasilescu, & Drob, 2004).

La Figura 5.9 es el modelo que se aplica para ajustar las curvas de EIS al tiempo inicial de inmersión en NaCl 0.89%.

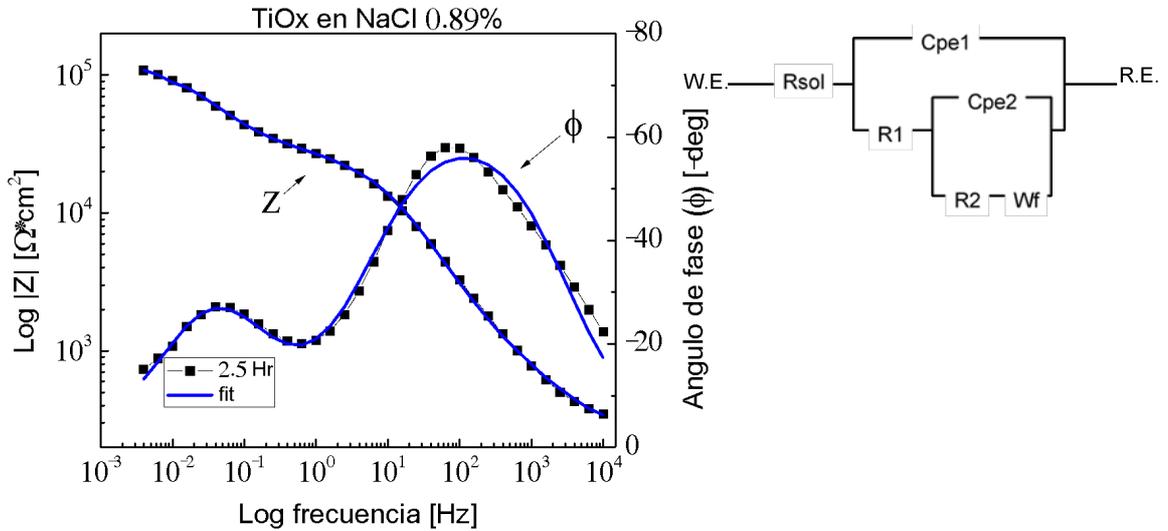


Figura 5.9 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para TiO_x en NaCl 0.89%

El hecho de presentar un comportamiento más resistivo que capacitivo (figura 5.10) con más de dos constantes de tiempo aparentes, nos llevó a proponer un modelo más complejo y en serie que aquellos utilizado en la literatura en los tiempos posteriores a las 194 horas de inmersión.

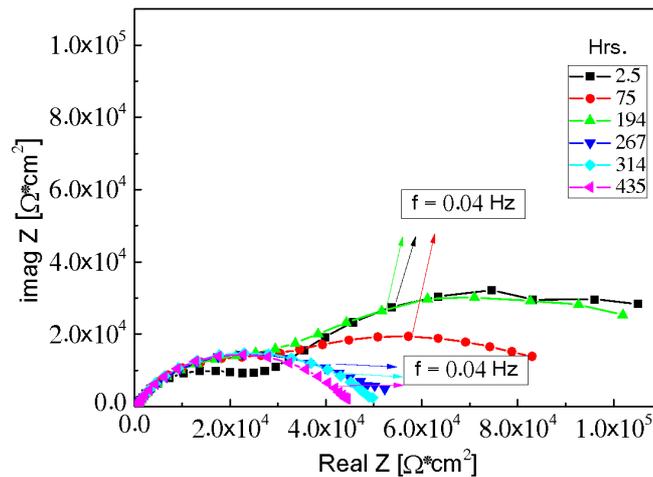


Figura 5.10 Gráficas de Nyquist para TiO_x en NaCl 0.89%

La buena resistencia a la corrosión, probablemente se deba a la estabilización del sistema al pasar el tiempo, pues al terminar la prueba, no se observan picaduras en las películas. La segunda constante de tiempo se presenta en las primeras 3 mediciones del estudio, y después desaparece dando indicios de que el potenciostato ya no logra detectar una segunda fase. Sin embargo haciendo el análisis de los espectros mediante la simulación de circuitos eléctricos se observa que existe la presencia de 3 constantes de tiempo que logran ajustar bien al estudio electroquímico al que estuvo sometido la muestra, quitando el elemento de difusión. En algunos reportes, esta difusión finita que se utilizó representa la difusión de masa de manera más impedida por la estructura mesoporosa de las películas (Tsai & Mansfeld, 1993).

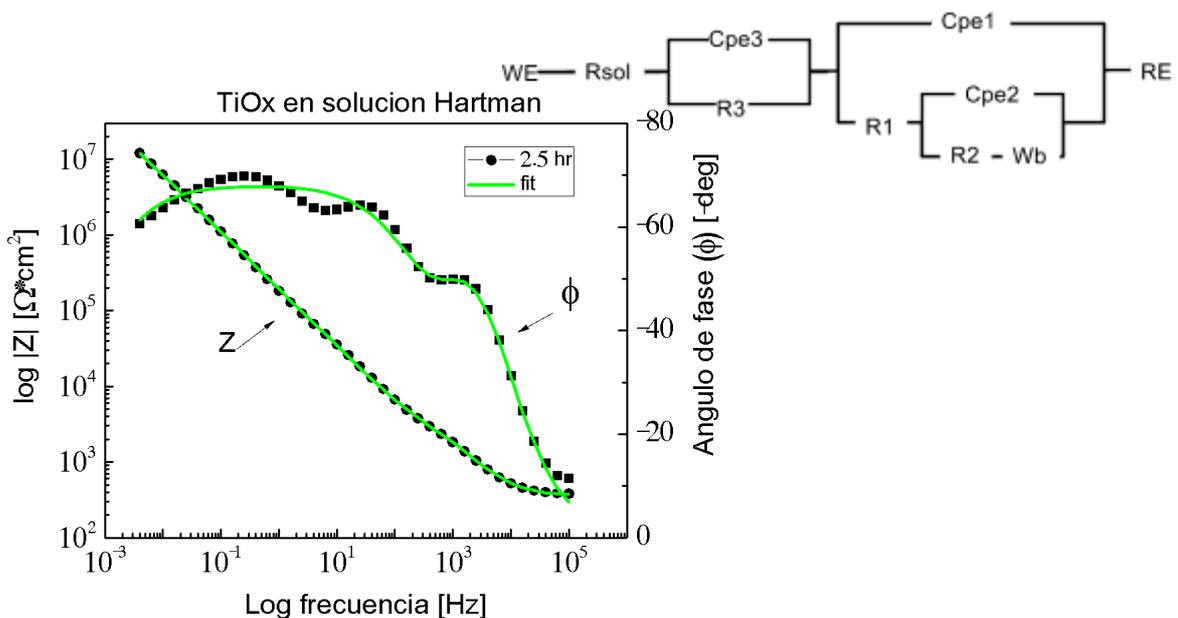


Figura 5.11 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE. para TiOx en solución Hartmann

Para la solución Hartmann fue mucho más complejo el análisis, pues como se ha observado, tiene propiedades que cambian drásticamente el comportamiento electroquímico de las superficies. Desde el primer momento en el que se adquiere el espectro de EIS, el modelo que se acopló más a los resultados fue el modelo propuesto en la figura 5.11. Éste, involucra tres constantes de tiempo como se muestra en la gráfica de Bode y un elemento de difusión semifinita. Este elemento de difusión de masa también se utilizó en el modelado del acero (debido a la capa pasiva del material), aunque no se observa tan bien definida como en este caso (Tsai & Mansfeld, 1993).

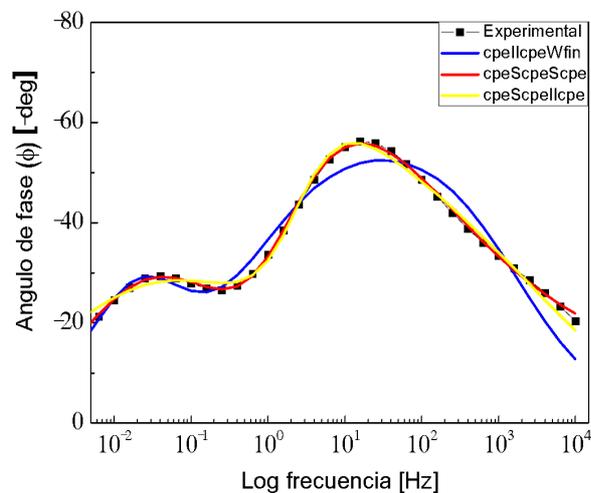


Figura 5.12 Ajustes de las curvas experimentales para TiO_x en solución Harmtann

La justificación de usar la primera constante de tiempo ligada en serie es por el desacople de las constantes de tiempo en el espectro de Bode del capítulo anterior (figura 5.12). Esto se asemeja con trabajos editados por Liu en donde la interacción electroquímica o los fenómenos que suceden en la superficie, no están relacionadas con los fenómenos internos a la película. Así mismo, el caso de una porosidad intrínseca

que ya no cambia en función del tiempo, puede explicarse por este modelo (X. Liu, P. Chu, and C. Ding, 2004).

Analizando el recubrimiento de TiO_x inmerso en la solución Gey's, esta película es visualmente resistente en presencia de otras moléculas inorgánicas además de los cloruros. En función del tiempo de inmersión, su constante de tiempo a frecuencias medias se fue incrementando, mientras que la que se encuentra hacia frecuencias más bajas, disminuyó ligeramente manteniéndose en los 65 grados.

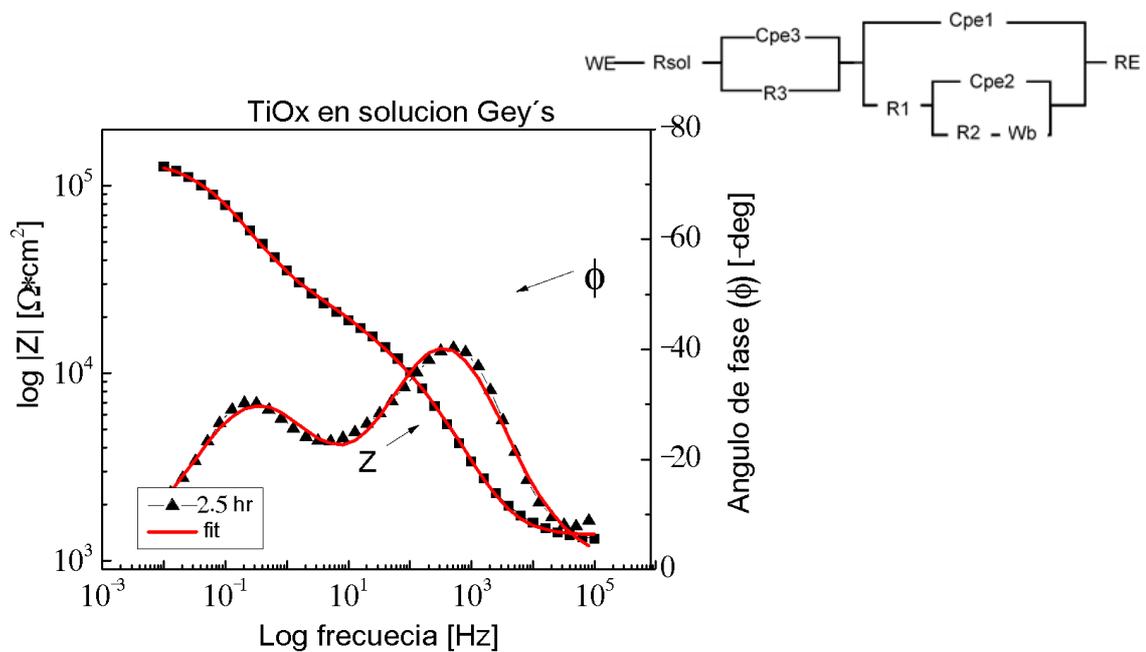


Figura 5.13 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE, para TiO_x en solución Gey's

El efecto de los fosfatos, sulfatos y la glucosa juega un papel importante en el desempeño de la película, como se puede observar en la figura 5.13, existe un primer tiempo de relajación a altas

frecuencias con un ángulo menor a 50° , y una segunda, alrededor de 0.1 Hz.

A medida que transcurre el tiempo de inmersión, existe una variación drástica de frecuencias en la constante de tiempo a altas frecuencias; mas, permanece siempre por debajo de los 50° y siempre ajustado con el mismo modelo de circuito equivalente. Según estudios electroquímicos de Cunha Lins este comportamiento tiene relación con la adsorción de moléculas orgánicas, ya que no falla la película (no se observan picaduras en SEM) durante el tiempo de estudio (Lins, Reis, Araujo, & Matencio, 2006).

Este papel de quimisorción o fisorción de moléculas orgánicas puede verse afectada por varios factores como es el pH, la temperatura, la concentración y fuerza iónica, las propiedades de la superficie o la adición de más aniones o cationes a la solución (Carranza, Rebak, & Rodriguez, 2003).

A pesar de que se trató, primeramente, de buscar un modelo sencillo para estas muestras, los ajustes o no correspondieron a los valores reportados en la literatura o simplemente el porcentaje de error al aplicar la función derivaba un alto porcentaje de error.

5.1.4 Películas de TaOx

El análisis de los resultados de la película inmersa en NaCl 0.89% mediante el modelado con circuitos eléctricos (figura 5.14) sugiere a que el sistema contiene tres constantes de tiempo, ajustando aproximadamente con un 3% de error.

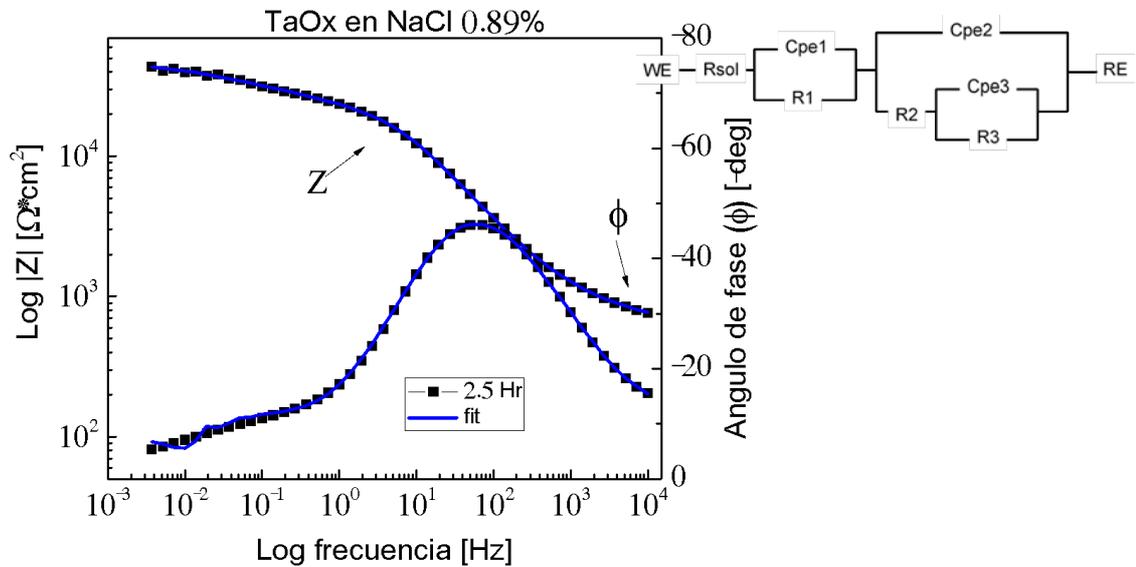


Figura 5.14 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de TaOx inmerso en solución NaCl 0.89%

La pre-existencia de la porosidad en las películas depositadas por PVD (C. Liu, 2001) nos da la pauta para dar una interpretación física a este modelo: La primera constante de tiempo con el CPE 1 se refiere a la interacción de electrolito con la película. Por presentarse a altas frecuencias y con una variación incremental durante el tiempo de inmersión.

Después de 70 horas de estar en contacto con el electrolito, se observa que aparece una segunda constante (o dos más) a menores frecuencias, interpretada como el paso del electrolito hacia la superficie interna del sustrato (dos constantes de tiempo en paralelo, como en el caso del acero sin recubrimiento).

Aunado a esto, se determina un proceso de difusión que confirma el paso hacia el interior del electrolito. Su aumento en el ángulo, determina un comportamiento capacitivo, que puede estar relacionado con la formación de productos de corrosión que desprotegen al material debido a los cloruros presentes en la solución. Debido a que al final del estudio se observan picaduras (Figura 5.15), se considera que el proceso de adsorción-desorción de dichas moléculas que logran dañar el anclaje mecánico de la película al sustrato y permitir la entrada del electrolito formando dichas picaduras (Vidal, 2008), (Rajendran & Nagarajan, 2009).

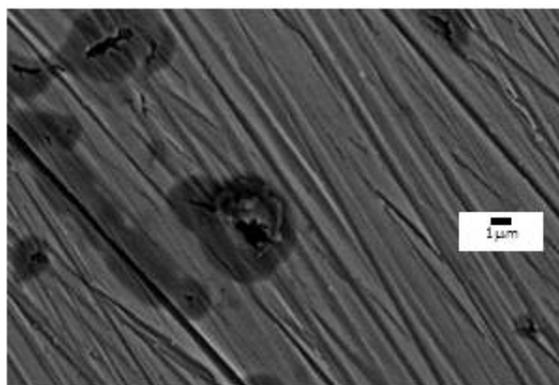


Figura 5.15 SEM de TaOx inmerso en solución NaCl 0.89%

Para los materiales inmersos en la solución de Hartmann se aplicó el mismo razonamiento de análisis utilizando el mismo modelo de circuito eléctrico para el tiempo inicial (figura 5.16); sin embargo, en este caso las constantes de tiempo aparecen en frecuencias más bajas (aproximadamente un orden de magnitud menor que para NaCl 0.89%) y conforme aumentó el tiempo de inmersión, se fueron desplazando hacia frecuencias más bajas, cambiando sus propiedades dieléctricas hasta que al finalizar el estudio se observan dos constantes

de tiempo a 1×10^4 Hz con ángulos entre 40 y 50° y la segunda en 1×10^{-1} Hz con máximos de 60° .

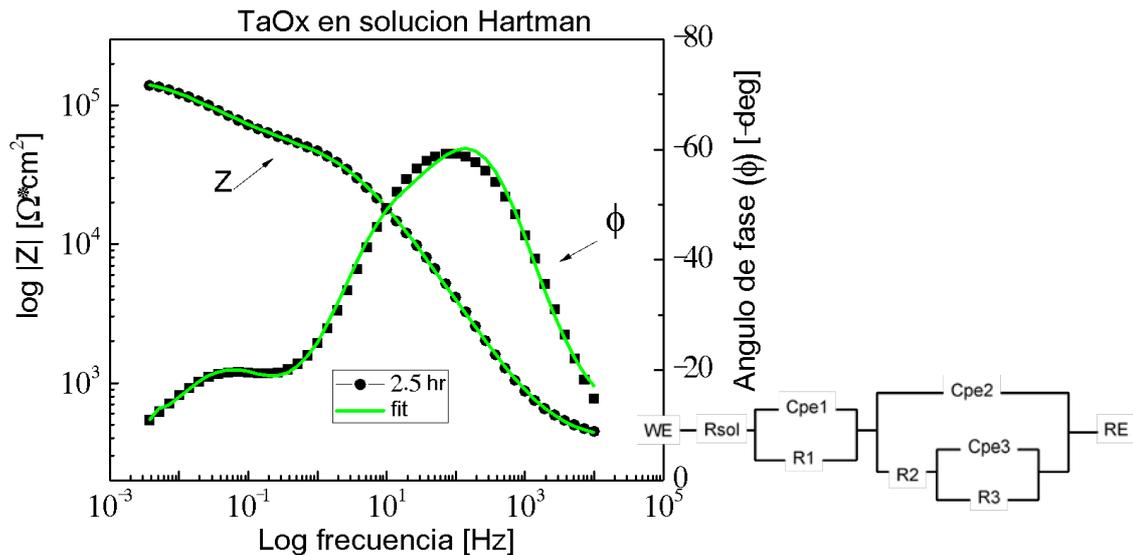


Figura 5.16 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de TaOx inmerso en solución Hartmann

Este comportamiento es consistente con la pasivación que se presentan en las curvas de polarización para este electrolito, donde hay una protección de la película e interacciones con el electrolito. En este caso la primera constante de tiempo en serie se debe a las moléculas orgánicas presentes; mientras que las constantes en paralelo son las interfaces película-electrolito y película-sustrato.

Finalmente, las películas en contacto con la solución de Gey's, son representadas por el modelo de la figura 5.17, para todo el intervalo de tiempo de inmersión ya que se observa un comportamiento muy homogéneo. Desde el principio aparecen dos constantes de tiempo

muy separadas que se modifican ligeramente en función del tiempo de inmersión.

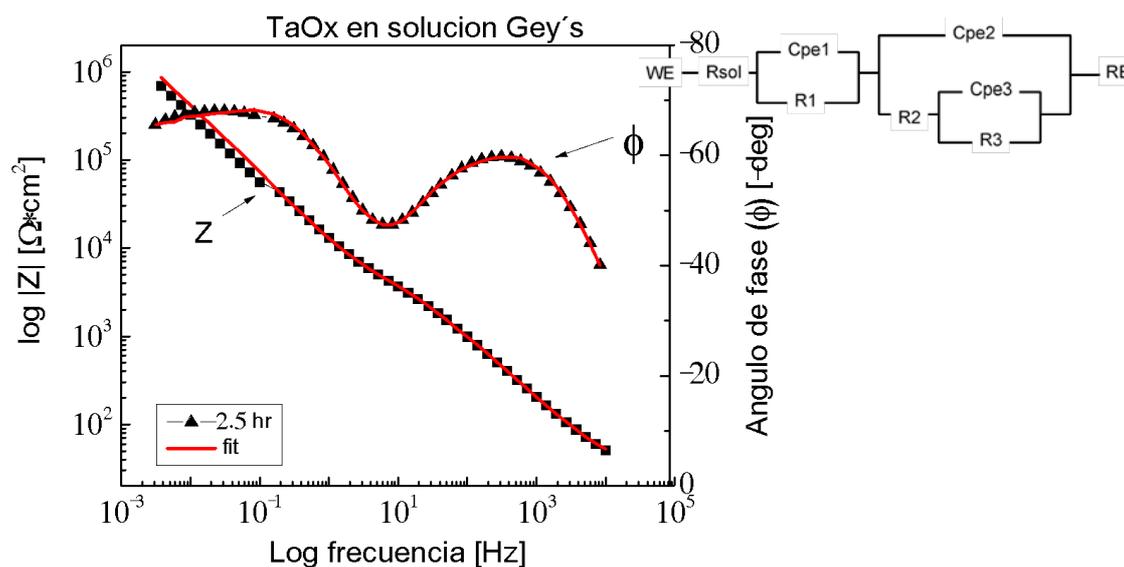


Figura 5.17 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE.de TaOx inmerso en solución Gey's

La relevancia de este material dentro de la solución Gey's es que es el primer material en que se observa, mediante una micrografía de barrido, un depósito de fosfatos adherido a la superficie al finalizar el estudio electroquímico (figura 5.18). Asumiendo los procesos de adsorción antes mencionados en otros materiales de estudio, el modelo que se utilizó en este caso ajusta sin necesidad de un elemento de difusión pues la interacción con el material por parte del electrolito es muy estable e inmediata al entrar en contacto con el líquido.

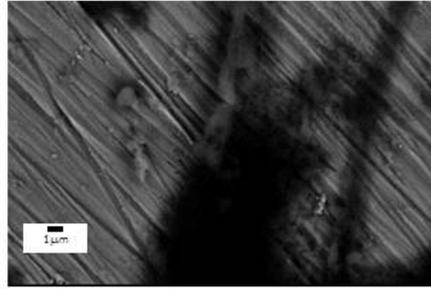


Figura 5.18 SEM de TaO_x inmerso en solución Gey's

5.1.5 Películas de ZrO_x

La simulación de cada espectro de ZrO_x sobre acero 316L, se llevó a cabo mediante el programa de Echem Analyst de Gamry, con el cual, se utilizaron diferentes circuitos eléctricos que ayudan a la interpretación física de los sistemas en cuestión. La figura 5.19 muestra el modelo utilizado para el espectro del tiempo inicial de inmersión para la probeta en NaCl 0.89%.

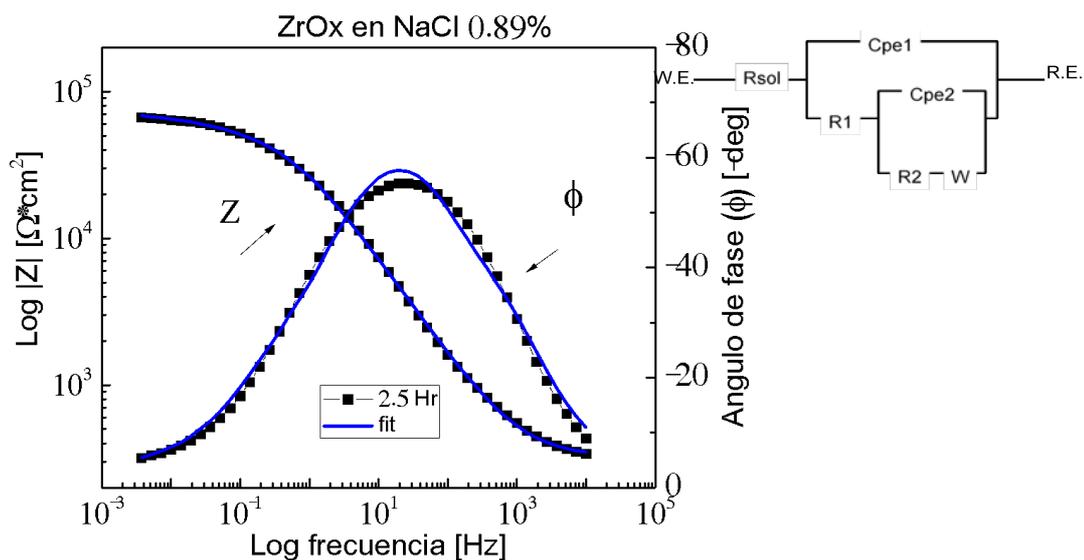


Figura 5.19 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para ZrO_x en NaCl 0.89%

Las muestras en la solución de cloruro de sodio se simulan de la mejor manera con el modelo mostrado en la figura 5.17 debido a que se observan dos constantes de tiempo hasta las primeras 50 horas de inmersión, en dónde sucede el paso del electrolito (ajustado con el parámetro de difusión W) a través de los poros de la película, haciendo más evidente la interacción del electrolito con el material por debajo de la película conforme avanza el tiempo de inmersión. Esta asociación también se reporta en los estudios de Bolat para películas de ZrO_x polarizadas sobre Titanio (Bolat, Izquierdo, Santana, Mareci, & Soutob, 2013).

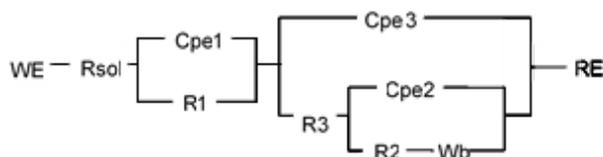


Figura 5.20 Circuito eléctrico equivalente para ZrO_x en NaCl 0.89%

Posteriormente, el modelo que ajusta mejor a los resultados se muestra en la figura 5.20, el cual incluye una tercera constante de tiempo en serie. Las otras dos que se encuentran en paralelo, se asocia con la película en sí junto con la transferencia de carga relacionada a la capa pasiva del metal en bulto. La interacción de la solución de NaCl 0.89% con este material se puede observar por medio de imágenes de SEM en la Figura 5.21, con depósitos en la superficie al finalizar el estudio electroquímico.

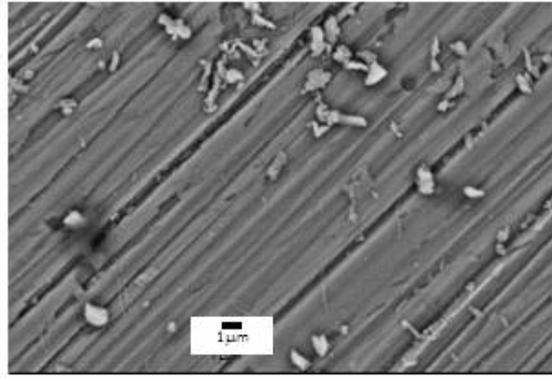


Figura 5.21 SEM de ZrO_x inmerso en solución NaCl 0.89%

Los productos de corrosión y el crecimiento de la película de óxido de cromo le dan una mayor resistencia al sustrato para detener el ataque de los cloruros hacia el interior. Se considera que existe un ligero deterioro de la película pues es la constante de tiempo a bajas frecuencias es la que va aumentando de ángulo conforme al tiempo de estudio. Los ajustes, en ambos casos, tienen variación de errores del 1.58% como máximo (figura 5.22)

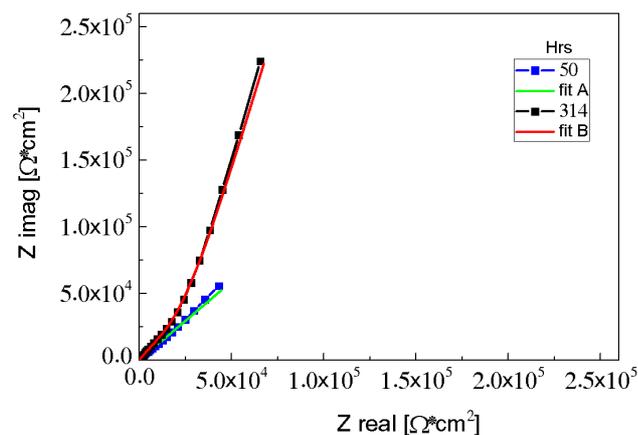


Figura 5.22 Diagramas de Nyquist para ZrO_x y su ajuste en solución NaCl 0.89% a diferentes tiempos.

Para las muestras inmersas en la solución Hartmann el modelo que ajusta en todo el lapso de estudio se compone de tres constantes de

tiempo en paralelo con un coeficiente de difusión semi-infinito el cual simula el paso del electrolito a través de los poros permitiendo una difusión de masa que se detecta a bajas frecuencias en los estudios de impedancia (figura 5.23).

La primera constante de tiempo se asocia con las moléculas de lactato adsorbidas a la superficie desde el primer instante de inmersión, debido a que el estudio es prolongado; consistente con la interacción del mismo electrolito sobre otros materiales.

Esta interacción varía en función del tiempo logrando que la resistencia producida por una capa de moléculas orgánicas aumente la protección del sustrato en ciertos momentos. La segunda constante de tiempo es asociada a la película y al final la del sustrato metálico. Los porcentajes de error encontrados para esta simulación oscilan entre 0.7 – 8%.

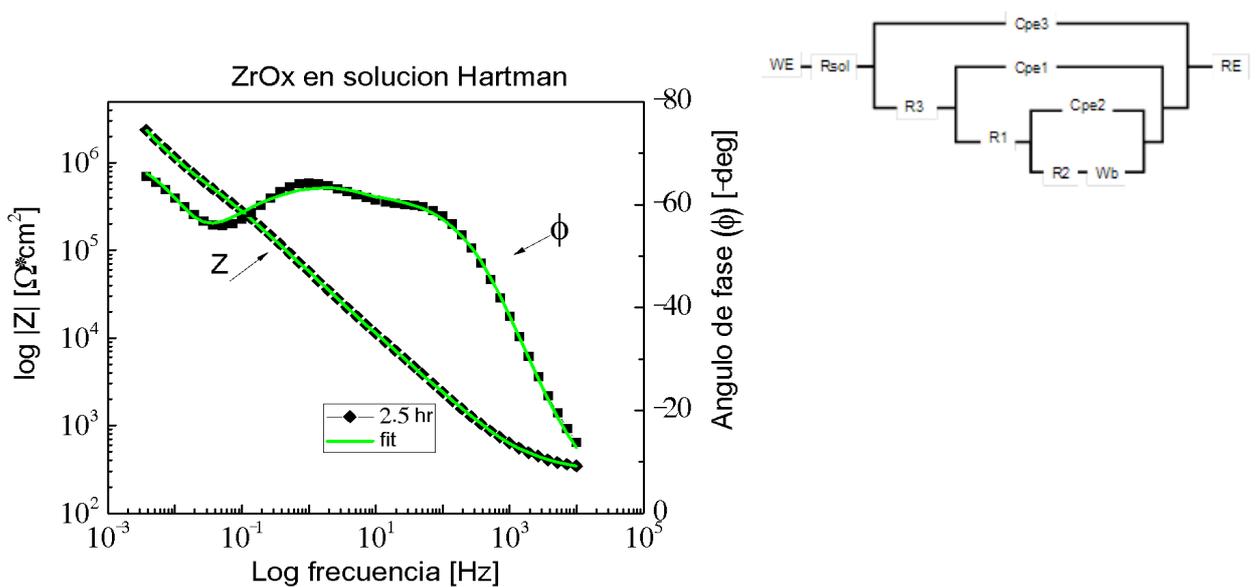


Figura 5.23 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para ZrOx en solución Hartmann

En el caso de la solución de Gey's, (figura 5.24) como se ha mencionado con anterioridad, la cinética superficial es mucho más compleja; por lo que los modelos necesarios para ajustar los resultados de las impedancias fueron los siguientes: Para el tiempo inicial consta de una constante de tiempo en serie asociada a la película y un par de constantes de tiempo en paralelo que son el sustrato y su capa de óxido natural, para las primeras dos horas de inmersión.

Posterior a este tiempo, el modelo que ajusta con errores menores a 2.5% es de nuevo el de las tres constantes acopladas en paralelo; donde la constante de tiempo se asocia a la adsorción de moléculas como los fosfatos y glucosa que compiten con la introducción de los cloruros hacia el interior, haciendo más resistente la muestra a la corrosión. La segunda constante es la película y finalmente el sustrato que en algunos momentos solo se logra detectar la primera capa de óxido de cromo natural y la resistencia a la transferencia de carga del acero en una misma.

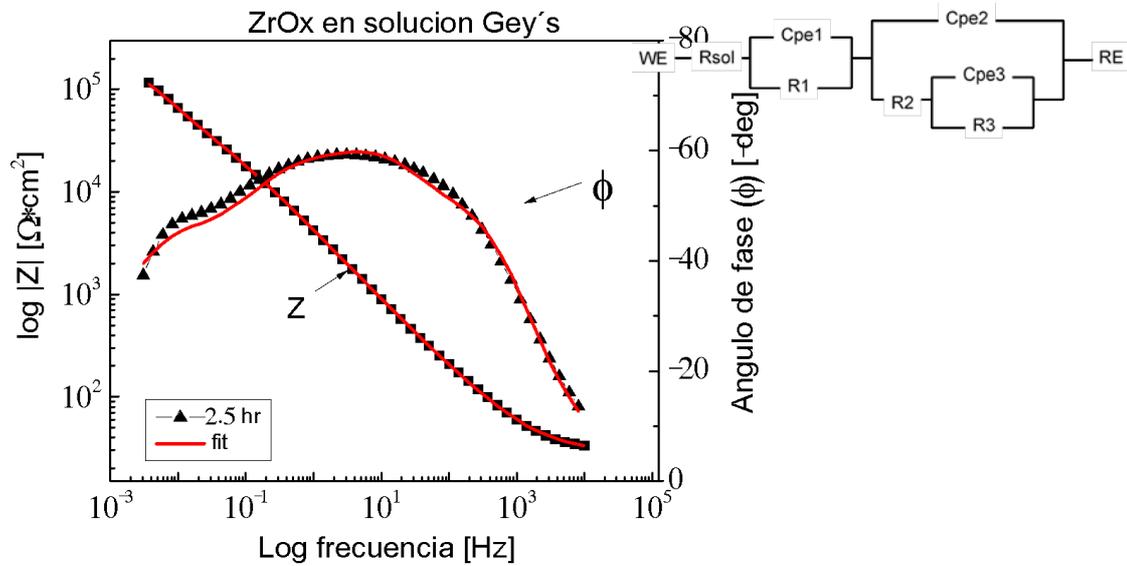


Figura 5.24 Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de ZrO_x inmerso en solución Gey's

De igual manera que para la solución de NaCl, mediante la espectroscopia electrónica de barrido, se observan depósitos característicos de fosfatos del medio en el que se sumergió la muestra (figura 5.25); así como lo reporta D. Krupa en sus estudios de óxidos de titanio sumergidos en una solución SBF (Krupa, Baszkiewicz, Sobczak, Bilinski, & Barcz, 2003).

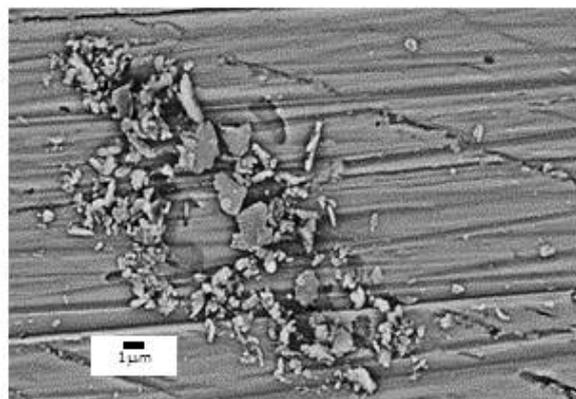


Figura 5.25 SEM de ZrO_x inmerso en solución Gey's

	SS	NbO _x	TiO _x	TaO _x	ZrO _x
NaCl					
Hartman					
Gey's					

Tabla 5.1 Resumen de CEE para OMT en 3 soluciones.

En resumen la tabla 5.1 muestra claramente, que a medida que aumentan los componentes en la solución, el circuito eléctrico equivalente tiene mayor número de elementos y su distribución no es igual para todos los materiales.

El NbO_x es el material que se ajusta al mismo modelo en todos los casos, mientras que el ZrO_x para cada electrolito tiene una respuesta electroquímica diferente complica la interpretación del modelo y se tuvo que usar diferentes para cada electrolito.

5.2 Análisis de los parámetros Rp, R1 y R2 para las películas OMT

Dado que la cantidad de datos es enorme debido a que la matriz experimental es muy grande, se hizo un análisis general de las películas inmersas en cada electrolito durante el tiempo de inmersión.

Con la finalidad de corroborar que los modelos fueron adecuados, se calculó la resistencia a la polarización (R_p), que está definida como la suma de las resistencias en cada circuito equivalente, en el caso del sustrato es ($R_{sol} + R_2$) y para las películas ($R_{sol} + R_1 + R_2 + R_3$) en donde R_1 es la resistencia de la película, R_2 la resistencia del sustrato y en algunos casos R_3 como la aportación de las moléculas adsorbidas sobre la superficie; comparándola con la impedancia máxima experimental para cada tiempo de inmersión de cada OMT.

Se graficó la resistencia que se considera, según el modelo, con la resistencia a la corrosión (R_2) y la de resistencia de la película (R_1) para comparar los procesos determinantes de los valores de impedancia en los estudios.

Con los parámetros analizados en cada película en este proyecto, es más real analizar la evolución de la resistencia a la polarización (R_p) que las resistencias o capacitancias individuales de los circuitos.

5.2.1 OMT inmersas en solución NaCl 0.89%

En las gráficas de la figura 5.26 podemos observar que los valores del módulo de impedancia concuerdan bastante bien, al menos en la tendencia, con aquellos obtenidos por medio del cálculo matemático dado por el Echem Analyst.

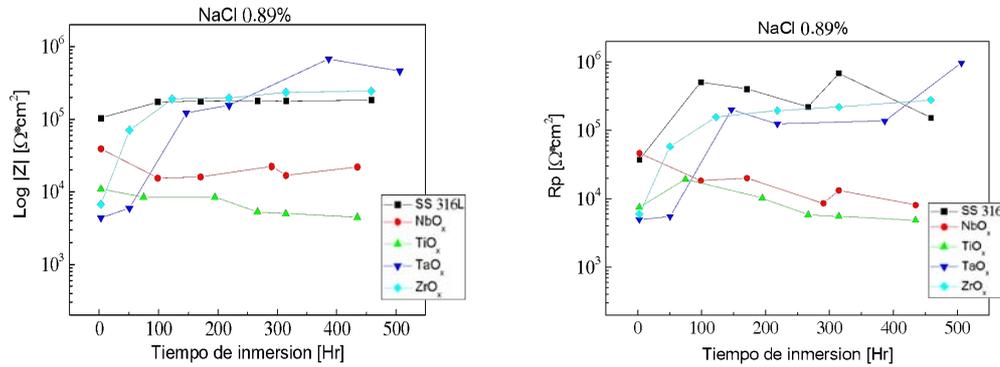


Figura 5.26 Comparación entre la impedancia total y Rp calculada para OMT en NaCl 0.89%

Particularmente, en el caso del acero 316L sin recubrimiento, se observa una variación mayor de valores en el modelado, mientras que el módulo de impedancia permanece constante alrededor de $2 \times 10^5 \Omega$. En este caso, se utilizó el mismo modelo para todos los espectros, para homogeneizar la interpretación de los datos, es recomendable buscar otro modelo que ajuste mejor los datos a los resultados experimentales; lo que significa un análisis más profundo del sistema.

Ahora bien, desglosando la Rp calculada en las dos resistencias de los modelos usados para cada OMT (R1 y R2), en la figura 5.27, observamos que la R2 es la que oscila en un orden de magnitud, la cual está representando la resistencia de la transferencia de carga. La resistencia R1, interpretada como la película de óxido de cromo se mantiene muy estable como se muestra en el módulo de impedancia.

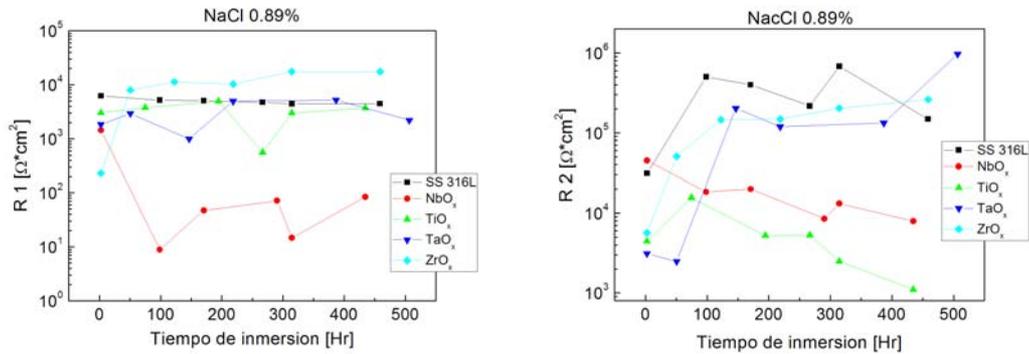


Figura 5.27 Gráficas de R1 y R2 en función del tiempo para NaCl 0.89%

Recordando la falla en la película de NbO_x ; en la figura 5.26, se observa que la resistencia disminuye un poco en ambas gráficas; corroborando la respuesta de incremento del ángulo de fase en función del tiempo, descrita en el capítulo de resultados. Sin embargo, al analizar las gráficas de la figura 5.27, los valores de R1 son las que disminuyen en dos órdenes de magnitud en función del tiempo. En cambio R2, disminuye pero más lentamente. En general se puede concluir que los valores de impedancia total están dados principalmente por la resistencia de la transferencia de carga del sustrato más que por la película en sí.

Con este mismo procesamiento de información, se analizan las curvas de la película de TaO_x ; llegando a conclusiones diferentes: El hecho es que la película al finalizar el tiempo de estudio, presentó pequeñas picaduras sobre la muestra; sin embargo, los valores de impedancia total se incrementan drásticamente en función del tiempo; corroborando los modelos de circuitos eléctricos equivalentes utilizados.

Al observar las gráficas de las resistencias, los valores que se mantienen más constantes son los de la película, y el que varíen de manera oscilatoria da mayor pauta para pensar que la porosidad intrínseca de las películas de TaO_x da entrada al electrolito hacia el interior, entrando en contacto con el sustrato (Díaz, Swiatowska, Maurice, Seyeux, & Härkönen, 2013). Este incremento en resistencia se adapta más a las interpretación de que los productos de corrosión que se producen durante la presencia del electrolito, inhiben la deterioración masiva de la película, y crean un bloqueo natural que aumenta la impedancia de las películas; contrario al NbO_x . Por esta razón, se justifica la aplicación de un elemento de difusión finita para el TaO_x y un Warburg infinito para el NbO_x .

Las películas de TiO_x son las más estables para este electrolito, como se ha presentado en otros estudios electroquímicos, tiene una buena resistencia a la corrosión en soluciones de cloruros, además de tener una alta biocompatibilidad. Para los estudios que se realizaron en este proyecto, resulta ser de las películas más estables en función del tiempo y con una impedancia máxima de $10M\Omega$; sin embargo, no es la de mayor impedancia.

Finalmente el ZrO_x resultó ser muy afín a este electrolito. Al aumentar el tiempo de inmersión los valores de impedancia aumentan en un orden de magnitud hasta $100\text{ k}\Omega$ para ambas figura 5.27. Comparando las respuestas de las resistencias por separado, en los dos casos, aumentan sus valores; solo que la resistencia del sustrato es de mayor impedancia. Este aumento en los valores de la $R1$ se justifica con el

depósito de los cristales encontrados después del estudio de corrosión por la técnica de EDX.

5.2.2 OMT inmersas en solución Hartmann

En esta solución, en general los materiales depositados se comportan muy estables como se describió en el capítulo anterior; excepto el acero y la película de tantalio que tendieron a ir aumentando sus valores de impedancia y presentaron pequeñas picaduras en su superficie. Los modelos que se escogieron, guardan la tendencia de las respuestas del módulo de impedancia de las películas de OMT sobre acero 316L según la figura 5.28 en la que se grafica esta comparación.

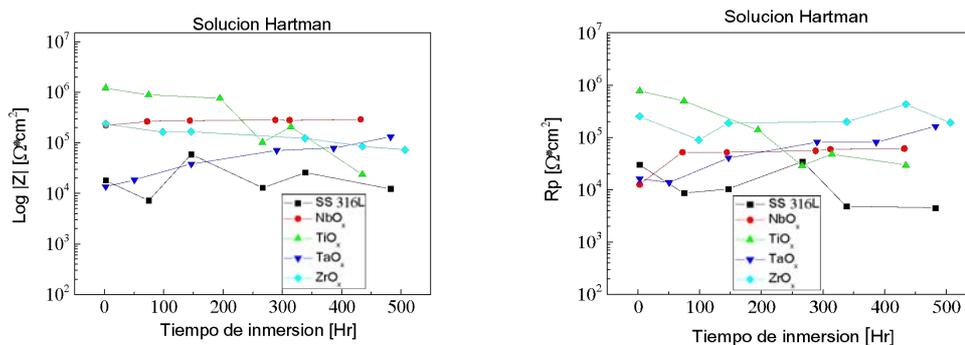


Figura 5.28 Comparación entre la impedancia total y Rp calculada para OMT en solución Hartmann.

Las películas de NbO_x y ZrO_x son las películas que mejor resistieron las pruebas de corrosión, manteniéndose con valores por arriba de los 100 k Ω . En cambio el titanio que se esperaba ser un buen protector en este líquido termina la prueba con valores de un orden de magnitud menor al inicial.

Las películas de TaO_x , inmersas en solución Hartmann, por el contrario, tienen una tendencia de auto-protección; incrementando sus valores de impedancia total al finalizar el estudio electroquímico a pesar de que el líquido resultó ser corrosivo para éste y presentó pequeñas picaduras al final.

Finalmente el sustrato de acero, presenta valores de impedancia bajos y oscilantes en comparación al grupo de películas depositadas sobre él.

La interpretación física de las resistencias 1 y 2 por separado, con los modelos correspondientes para cada película a determinado tiempo de inmersión, se dificultó un poco (figura 5.29).

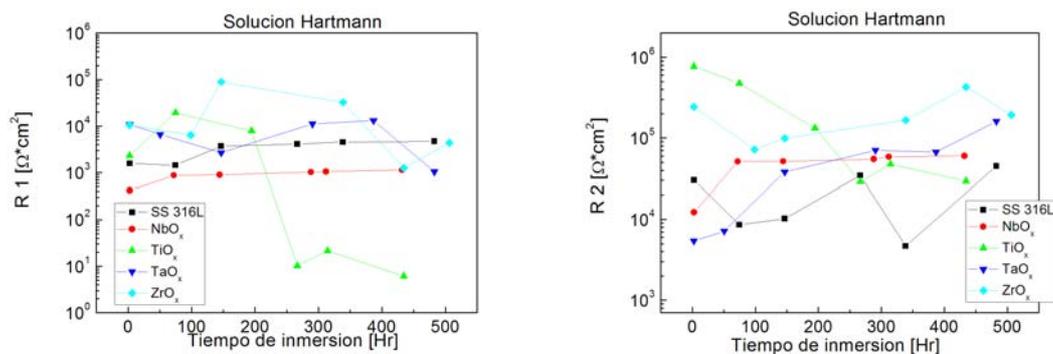


Figura 5.29 Gráficas de R1 y R2 en función del tiempo para la solución Hartmann

En el caso de las películas de óxido de titanio, el descenso radical que se observa a la mitad del tiempo de inmersión en la R1 tres órdenes de magnitud, corresponde con la disminución tan radical de la impedancia imaginaria de la película a ese tiempo mostrada en la figura 5.30 a pesar de que no necesariamente falla la película.

Por el contrario, el aumento paulatino de la resistencia R2, asumida a la resistencia a la transferencia de carga, que se observa en las películas de TaO_x, refuerza la auto protección del material por algunos productos de corrosión que se fueron formando después de casi 300 horas de inmersión. Como esta regulación de la impedancia y algunos estudios relacionados a películas de compuestos de tantalio se realizaron dentro del grupo de (Chen, Jin, Qua, Jinb, & Zhao, 2014).

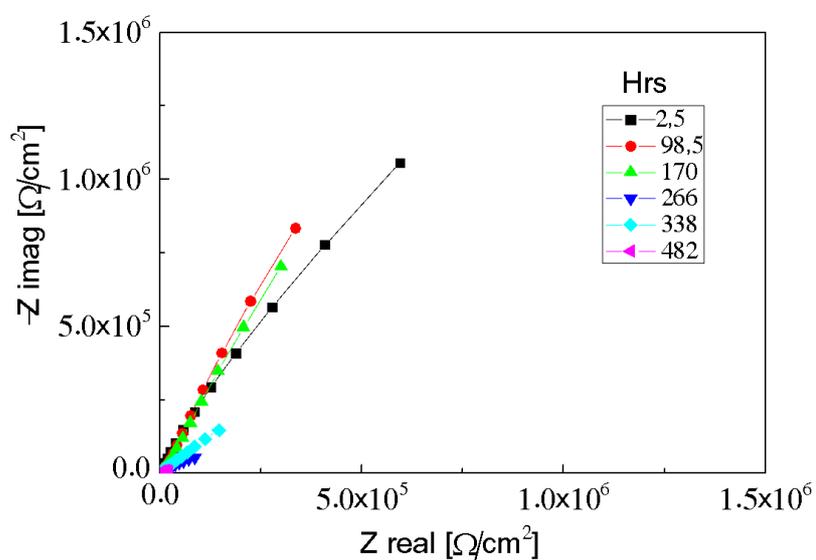


Figura 5.30 Gráfica de Nyquist de TiO_x en solución Hartmann

5.2.3 OMT inmersas en solución Gey's

En general se aprecia un muy buen ajuste entre los datos experimentales y los ajustes matemáticos con los circuitos eléctricos equivalentes, utilizados para esta solución, presentados por las gráficas de la figura 5.31.

En esta ocasión, la película de óxido de titanio resulta ser la más resistente y estable durante todo el tiempo del estudio electroquímico; con valores de $7 \times 10^6 \Omega$; valores aproximados, son reportados por Sun para algunas otras películas de este material inmersas en soluciones semejantes (Sun, 2004).

Seguidamente, las películas de ZrO_x y TaO_x tuvieron resultados muy satisfactorios para esta solución; inclusive con el extra de presentar depósitos de fosfatos y carbonatos adheridos a la superficie del material una vez lavada la muestra para ser estudiada por espectroscopia electrónica de barrido (como se mostró en un capítulo anterior).

El comportamiento que se observa de la impedancia total durante el tiempo, confirma la ruptura de la película de NbO_x mostrando valores muy parecidos al finalizar el estudio como los del acero, este detalle se produjo aproximadamente a las 270 horas de inmersión para posteriormente mantenerse en valores de $10^4 \Omega$.

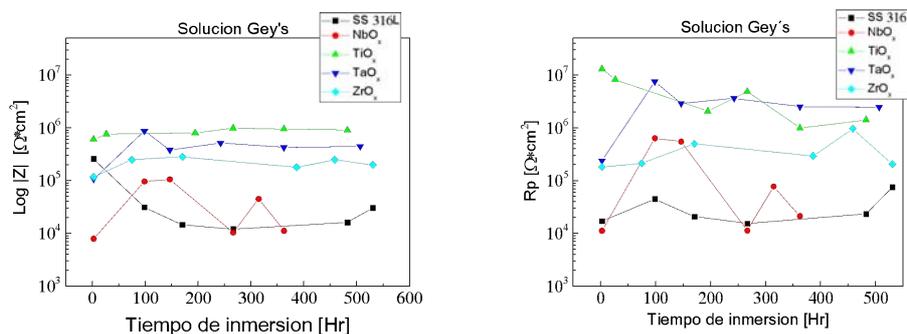


Figura 5.31 Comparación entre la impedancia total y Rp calculada para OMT en solución Gey's.

El análisis de las resistencias 1 y 2 de la figura 5.32, muestra que los valores de las películas pasivas sobre el sustrato se mantienen en valores constantes de $1k\Omega$ exceptuando las de circonio, con valores por encima de $100 k\Omega$ hasta finalizar el estudio. Por otro lado, las resistencias R2, asociadas a la transferencia de carga, tienen valores mayores de cada material respecto a las R1 del mismo; se observa que la porosidad de las películas de TaO_x juega un papel importante en este caso porque aumenta la resistencia a la corrosión del sustrato en dos órdenes de magnitud.

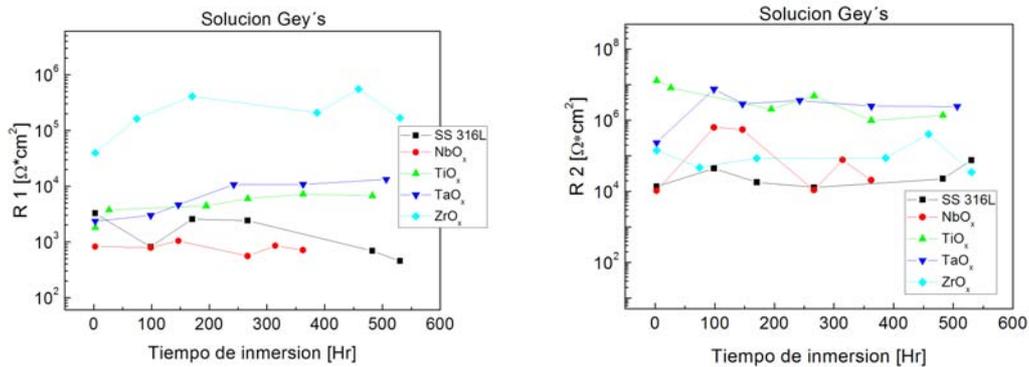


Figura 5.32 Gráficas de R1, R2 en función del tiempo para la solución Gey's.

5.3 Resumen

El análisis entre el módulo de impedancia obtenido de los datos experimentales y la R_p , como la sumatoria de los valores de resistencias de los CEE modelados, es una buena manera de discernir que el modelo utilizado se ajusta a la realidad. Esto ayuda a que la

interpretación física de los circuitos sea más apegados a un resultado experimental.

Para cada electrolito se observan diferentes tendencias de los valores de resistencia a la transferencia de carga (R2); dependiendo del proceso electroquímico que suceda en las superficies es la respuesta observada.

La respuesta electroquímica de las películas (R1) inmersas en NaCl 0.89% reflejan un comportamiento parecido al del acero solo, excepto por NbO_x que es la que falla completamente. Aumentando la complejidad química de la solución, como lo es la Hartman, este comportamiento hace una notable diferencia; mostrando una mayor resistencia al electrolito por parte de las películas, y dejando los valores de R2 del acero por debajo de 10⁴ Ω*cm². También se corrobora el menor valor de eficiencia a la porosidad presentado en el capítulo 4, al ser la película con valores menores de R1.

Finalmente, en la solución Gey's es muy notoria la mayor protección que presentan las películas de TiO_x, TaO_x y ZrO_x con respecto al acero y NbO_x, confirmando que es necesario tener más estudios en este tipo de soluciones antes de realizar estudios in vivo. Las Tablas 5.2, 5.3 y 5.4 presentan los datos obtenidos de R1, R2 y Rp obtenidos en este proyecto de manera concentrada.

OMT	Solución	Hrs	Rs	R1	R2	Rp
SS 316L	NaCl 0.89%	2.5	287.3	6.26E+04	3.11E+05	3.74E+05
		98	310.3	5.21E+04	5.03E+06	5.08E+06
		170	294.7	5.06E+04	4.00E+06	4.05E+06
		267	292	4.74E+04	2.17E+06	2.22E+06
		314	280.8	4.46E+04	6.84E+06	6.88E+06
		458	283.10	4.50E+04	1.49E+06	1.53E+06
	Hartman	2.5	335.6	1.58E+04	1.01E+05	1.18E+05
		98	368.7	1.44E+04	1.11E+06	1.13E+06
		195	322.4	3.69E+04	4.00E+07	4.01E+07
		315	322.5	4.13E+04	1.85E+07	1.85E+07
		434	291.4	4.52E+04	2.29E+07	2.30E+07
		554	294.9	4.71E+04	1.01E+07	1.01E+07
	Gey's	2.5	303.4	1.38E+05	3.27E+04	1.71E+05
		98	283.9	4.41E+05	8.16E+03	4.49E+05
		171	265.5	1.81E+05	2.56E+04	2.07E+05
		267	242.9	1.30E+05	2.41E+04	1.54E+05
482		215.3	2.26E+05	6.89E+03	2.33E+05	
530		231.8	7.48E+05	4.54E+03	7.52E+05	

Tabla 5.2 Valores obtenidos del análisis EIS para SS en las tres soluciones.

OMT	Solución	Hrs	Rs	R1	R2	Rp
NbOx	NaCl 0.89%	2.5	305.6	1.44E+04	4.49E+05	4.63E+05
		98	280.5	8.90E+01	1.85E+05	1.85E+05
		168	291.3	4.70E+02	2.00E+05	2.01E+05
		288	275.2	7.14E+02	8.51E+04	8.61E+04
		312	288.2	1.47E+02	1.32E+05	1.32E+05
		480	279.9	8.41E+02	7.97E+04	8.08E+04
	Hartman	2.5	351.4	4.21E+03	1.23E+05	1.27E+05
		73	358.3	8.74E+03	5.13E+05	5.22E+05
		144	353.4	9.04E+03	5.16E+05	5.25E+05
		288	371.3	1.02E+04	5.51E+05	5.61E+05
		312	374.6	1.05E+04	5.88E+05	5.98E+05
		432	379.8	1.15E+04	6.04E+05	6.16E+05
	Geys	2.5	248.8	8.23E+03	1.04E+05	1.13E+05
		98	179.4	7.87E+03	6.34E+06	6.35E+06
		147	147.9	1.04E+04	5.47E+06	5.48E+06
		267	120.7	5.57E+03	1.08E+05	1.13E+05
		315	205.7	8.49E+03	7.66E+05	7.74E+05
		362	252.3	7.14E+03	2.06E+05	2.13E+05
TiOx	NaCl 0.89%	2.5	284.8	3.04E+04	4.46E+04	7.53E+04
		75	303.8	3.79E+04	1.56E+05	1.95E+05
		194	274.6	4.99E+04	5.23E+04	1.02E+05
		267	200.9	5.63E+03	5.29E+04	5.88E+04
		314	222.7	3.01E+04	2.50E+04	5.53E+04
		435	200.9	3.74E+04	1.10E+04	4.86E+04
	Hartman	2.5	299.7	2.32E+04	7.72E+06	7.75E+06
		98	238.70	1.94E+05	4.77E+06	4.96E+06
		171	235.9	7.84E+04	1.33E+06	1.41E+06
		267	273.1	1.02E+02	2.90E+05	2.91E+05
		338	284.8	2.14E+02	4.79E+05	4.80E+05
		482	332.8	6.12E+01	2.95E+05	2.95E+05
	Geys	2.5	242.9	1.81E+04	1.31E+08	1.31E+08
		27	282.7	3.77E+04	8.20E+07	8.20E+07
		195	277.8	4.44E+04	2.07E+07	2.07E+07
		26	315	5.98E+04	4.88E+07	4.88E+07
		362	246	7.17E+04	9.85E+06	9.93E+06
		483	237.7	6.72E+04	1.41E+07	1.41E+07

Tabla 5.3 Valores obtenidos del análisis EIS para TiO_x y NbO_x en las tres soluciones.

OMT	Solución	Hrs	Rs	R1	R2	Rp
TaOx	NaCl 0.89%	2.5	379.6	1.85E+04	3.11E+04	5.02E+04
		51	294.8	2.96E+04	2.48E+04	5.47E+04
		123	251.9	1.00E+04	2.02E+06	2.03E+06
		218	271.7	4.99E+04	1.19E+06	1.24E+06
		314	269.9	5.23E+04	1.33E+06	1.38E+06
		459	307	2.21E+04	9.71E+06	9.73E+06
	Hartman	2.5	398.4	1.08E+05	5.43E+04	1.63E+05
		98	377.9	6.62E+04	7.17E+04	1.39E+05
		146	372.8	2.67E+04	3.83E+05	4.11E+05
		388	356.6	1.11E+05	7.06E+05	8.19E+05
		434	300	1.32E+05	6.76E+05	8.14E+05
		506	329	1.05E+04	1.61E+06	1.63E+06
	Gey's	2.5	115.7	2.34E+04	2.36E+06	2.38E+06
		75	248	2.98E+04	7.53E+07	7.53E+07
		171	126.9	4.64E+04	2.91E+07	2.91E+07
		386	181.4	1.07E+05	3.61E+07	3.62E+07
		458	194.3	1.08E+05	2.50E+07	2.51E+07
		530	149.4	1.33E+05	2.44E+07	2.45E+07
ZrOx	NaCl 0.89%	2.5	312.6	2.32E+03	5.69E+04	5.02E+04
		51	294.7	8.04E+04	5.06E+05	5.47E+04
		123	260.7	1.14E+05	1.46E+06	2.03E+06
		218	261.2	1.03E+05	1.49E+06	1.24E+06
		315	270.1	1.76E+05	2.03E+06	1.38E+06
		459	254.1	1.77E+05	2.61E+06	9.73E+06
	Hartman	2.5	300.9	1.06E+05	2.44E+06	1.63E+05
		98	347.8	6.33E+04	7.25E+05	1.39E+05
		147	358.4	8.91E+05	9.93E+05	4.11E+05
		338	394	3.22E+05	1.67E+06	8.19E+05
		435	269.5	1.26E+04	4.31E+06	8.14E+05
		506	295.7	4.37E+04	1.93E+06	1.63E+06
	Gey's	2.5	276.6	3.96E+05	1.42E+06	2.38E+06
		75	266.8	1.63E+06	4.75E+05	7.53E+07
		171	284.1	4.11E+06	8.60E+05	2.91E+07
		386	313.2	2.07E+06	8.69E+05	3.62E+07
		458	212.3	5.51E+06	4.08E+06	2.51E+07
		531	250.1	1.67E+06	3.51E+05	2.45E+07

Tabla 5.4 Valores obtenidos del análisis EIS para TaO_x y ZrO_x en las tres soluciones.

Conclusiones

En este proyecto se estudiaron con éxito las propiedades electroquímicas de diferentes recubrimientos de óxidos metálicos de transición (NbO_x , TiO_x , TaO_x y ZrO_x sobre acero 316L, nombrado como grado médico) para evaluar sus propiedades como biomateriales, comparando su interacción con diferentes electrolitos simulados. Siendo una matriz experimental bastante amplia, se buscaron desde las condiciones óptimas para producir cada película con sputtering reactivo, hasta hacer un análisis en función del tiempo para tres de los electrolitos más utilizados en el área de los biomateriales con el fin de profundizar las investigaciones de estos materiales.

La respuesta electroquímica de las películas depende fuertemente del electrolito utilizado, de modo que si se busca un biomaterial que sea resistente a la corrosión se debe realizar una evaluación electroquímica temporal y utilizar más de una solución biológicas simuladas que permita su correcta aplicación.

En general, dados los resultados electroquímicos, la película que se recomienda para seguir estudiando sus propiedades como biomaterial es el óxido de tantalio (TaO_x) pues es el que más resiste con electrolitos

complejos y tuvo una afinidad superficial por depósitos de fosfatos. A continuación las conclusiones que se alcanzaron de esta investigación:

1.-La selección de las condiciones óptimas para producir los óxidos metálicos se basó principalmente en los estudios de polarización potenciodinámica de las películas en NaCl 0.89% y con base en los modelos de zonas de Thornton para la microestructura de un recubrimiento, buscando que fueran amorfas para evitar los canales directos para el electrolito por las fronteras de grano. Según los difractogramas obtenidos, las películas de óxidos de titanio, tantalio y niobio son amorfas, mientras que las de ZrO_x se determinaron policristalinas. Esto hace complicada la comparación de desempeño electroquímico entre películas; sin embargo, es un muy buen acercamiento para observar de manera general las diferentes respuestas electroquímicas sobre el mismo sustrato.

2.-El estudio electroquímico de las películas OMT en comparación con el acero 316L arrojan resultados distintos para cada electrolito:

a) En NaCl 0.89%, la película de ZrO_x sobrepasó los valores de impedancia del acero por medio orden de magnitud, mientras que la menos resistente fue la de NbO_x .

b) En la solución de Hartmann, todas las películas tienen valores de impedancia total superiores al acero, siendo NbO_x la más resistente durante todo el periodo de estudio.

c) Finalmente, los resultados en la solución de Gey's denotan una mayor protección de las películas de TiO_x y TaO_x para el acero (2

órdenes de magnitud de impedancia), mientras que las de NbO_x tienen poca durabilidad en función del tiempo.

3.-El análisis comparativo de cada material en los diferentes electrolitos en función del tiempo, arroja resultados útiles para conocer a profundidad las interacciones de la superficie con los componentes químicos de las soluciones:

a) Para depositar un lote de ZrO_x con las condiciones de depósito de 30 mTorr y 200 W, se utilizó una fuente RF y una relación 80 - 20 Ar/ O_2 obteniendo un espesor de 195 ± 12 nm. Las películas de óxido de circonio que tienen una buena propiedad de adsorción de fosfatos y carbonatos en la solución Gey's y sin embargo; para la solución Hartmann se produce una delaminación en ciertas zonas de la película. Probablemente esto se deba al tamaño de porosidad cruzada o túneles que presente la estructura policristalina obtenida.

b) Se produjo un lote de películas de Nb_2O_5 con condiciones de depósito de 22.5 mTorr y 85 W de potencia (DC) con un espesor de 150 ± 21 nm. El óxido de niobio presenta una respuesta poco benéfica pues en dos de tres electrolitos, esta película falla gravemente. Siendo cristalina, la porosidad intrínseca de dichas películas permite el paso del electrolito de una manera más directa. Es parte de un proyecto posterior realizar el estudio electroquímico de estas películas en su forma amorfa.

c) Las condiciones para producir las películas de óxido de titanio con un espesor de 180 ± 61 nm fueron: 5 mTorr y 200 W, utilizando una fuente RF y una relación 80 - 20 Ar/O₂ para formar el óxido. El titanio es por muchos autores sabido, que es el material más resistente en la mayoría de los medios biológicos simulados; sin embargo en este proyecto se observa que las películas de óxido de titanio producidas por sputtering reactivo tienen una resistencia mayor en soluciones simples que aquellas más complejas que simulan más cerca los fluidos corporales.

d) Tomando en cuenta la mejor respuesta de polarización potenciodinámica, se reprodujo un lote de TaO_x con las condiciones de depósito de 8 mTorr y 200 W, utilizando la misma fuente y relación Ar/O₂ que el titanio para producir el óxido con una tasa de depósito de 19.85 nm/min. Las películas de óxido de tantalio son sugeridas para continuar estudiándose a profundidad ya que habría que reconocer si la delaminación que se encontró cuando se sumergieron en NaCl 0.89% fue por una falla mecánica o que el medio fue muy agresivo y no tiene la suficiente resistencia a la corrosión que se necesita para ser un buen biomaterial.

Bibliografía

- A. Boulouz M. Boulouz, A. Giani, A. Boyer. «"Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films grown by r.f. reactive magnetron sputtering,".» *Thin Solid Films* 323 (1998): 85-92.
- A. Yokoyama H. Matsuno, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki. «"Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium,".» *Biomaterials* 22 (11) (2001): 1253-1262.
- A. Zeng, E. Liu, I. F. Annergren, S. N. Tan, S. Zhang, R. Hing, and J. Gao. «"EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films,".» *Diamond and Related Materials* 11 (2) (2002): 160-168.
- Ahmad, Zaki. «Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control.» *King Fahd University of Petroleum & Minerals, Saudi Arabia* (2006).
- Albella, R. Escobar Galindo and J.M. «"Curso: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS Y LAMINAS DELGADAS,".» *Centro de Microanálisis de Materiales, CMAM-UAM, Instituto Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC.* (s.f.).
- Alov, N. «Surface oxidation of metals by oxygen ion bombardment.» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 256 (1) (2007): 337-340.
- Amhad, Zaki. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control.* Elsevier Ltd., 2006.
- Ares, J. R., y otros. «A methodology to reduce error sources in the determination of thin film chemical composition by EDAX.» *Thin Solid Films*, 450 (2004): 207-210.
- Ávila, Javier y Joan Genescá. *Más allá del Herrumbre.* Ciudad de México: Fondo de Cultura Económica, 1996.
- Aziz-Kerzo, Maan, y otros. «Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials.» *Biomaterials*, 22 (2001): 1531-1539.
- Badawy, Waheed A., y otros. «Electrochemical and biological behaviors of porous titania in simulated body fluids for implantation in human bodies.» *Journal of alloys and compounds*, 475 (2009): 911-916.
- Bajat, J. B. y V. B. Miskivic-Stankovic. «Protective properties of epoxy coatings electrodeposited on steel electrochemically modified by Zn-Ni alloys.» *Progress in organic coatings*, 49 (2004): 183-196.
- Balzera, M., y otros. «Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications,".» *Surface and Coatings Technology* 163 -164 (2003): 169-175.

- Belo, M. Da Cuha, y otros. «Chemical composition and semiconducting behaviour of stainless steel passive films in contact with artificial seawater.» *Corrosion Science*, 40, no. 2/3 (1998): 481-494.
- Bhandari, Shweta, y otros. «Electrochromic response, structure optimization and ion transfer behaviour in viologen adsorbed titanium oxide films.» *Solid State Ionics*, 180 (2009): 41-49.
- Bockris, J. O'M, A. K. N. Reddy y Gamboa-Aldeco. M, *Modern Electrochemistry; Fundamentals of electrochemistry*,. Kluwer Academic Publishers, 2000.
- Bolata, Georgiana, y otros. «Electrochemical characterization of ZrTi alloys for biomedical applications.» *Electrochimica Acta* 88 (2013): 447- 456.
- Bolton, J. y X. Hu. «In vitro corrosion testing of PVD coatings applied to a surgical grade Co-Cr-Mo alloy.» *Journal of materials science*, 13 (2002): 567-574.
- Buijinsters, J. G., y otros. «Pitting corrosion behaviour of diamond coated tool steel.» *Surface & Coatings Technology*, 191 (2005): 119-126.
- C. Liu, A. Leyland, Q. Bi, and A. Matthews. «"Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings,".» *Surface & Coatings Technology* 141 (2-3) (2001): 164-173.
- Camacho-López, M. A., y otros. «Optical properties of TiO_{2-x} thin films studied by spectroscopic ellipsometry: substrate temperature effect.» *5th. Iberoamerican meeting on optics and 8th latin american meeting on optics, lasers, and their applications* (2004): 545-549.
- Carranza, Ricardo M., Raul B. Rebak y Martín A. Rodríguez. «Influencia de la microestructura, temperatura y pH de la cinética de corrosión de aleaciones de cromo.» *Jorandas Sam / Conamet*. 2003. 525-528.
- Chaker, Victor. *Corrosion Forms & Control Infrastructure*. U.S. : ASTM STP 1137, 1992.
- Chen, Miao, y otros. «Electrochemical impedance spectroscopy study of Ta₂O₅ based IOS pH sensors.» *Sensors and Actuators B* 192 (2014): 399- 405.
- Claudel, Amaury. *Universitat Politècnica de Catalunya* (2006).
- D. Velten E. Eisenbarth, J. Breme. «"Biomimetic implant coatings,".» *Biomolecular Engineering* 24 (1) (2007): 27-32.
- Delgado, Eutimio Guzmán. «Corrosión y degradación de materiales.» *Instituto Tecnológico de Morelia, Morelia 1a. ed.* (1998).
- Depla, D. y S. Mahieu. *Reactive sputter deposition*. USA: Springer, 2008.
- Díaz, Belén, y otros. «Tantalum oxide nanocoatings prepared by atomic layer and filtered cathodic arc deposition for corrosion protection of steel.» *Electrochimica Acta* 90 (2013): 232- 245.
- Domitilo Pereyra Díaz, José Luis Ramírez Reyes, Norma García Navarro, Leticia Valencia Argüelles y Victorino Juárez Rivera. «"La corrosión atmosférica y su impacto en la

- economía veracruzana".» *Revista de divulgación científica y tecnológica de la Universidad Veracruzana. (La ciencia y el hombre, Veracruz, México (2011): Vol. 11.*
- Dora M.K. de Grinberg. «"Que sabían de fundición algunos habitantes de Mesoamérica?» *Ingenierías VII (22) (2004).*
- E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme. «"Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys,".» *Biomaterials 25 (26) (2004): 5705-5713.*
- Echem, Gamry "Electrochemical Impedance Spectroscopy notes". www.gamry.com 2010
- Eisenbarth, E., y otros. «Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion.» *Journal of Biomedical Materials Research Part A 79A (1) (2006): 166-175.*
- Escobar-Alarcón, L., y otros. «Structurall characterization of TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition.» *Applied Surface Sciencie, 137 (1999): 38-44.*
- Evans, Ulick R. *Historical Theories on Corrosion.* 1948.
 <www.corrosion-doctors.org/Corrosion-History/Theories.htm>.
- Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy.* U.S. : Wiley, 2005.
- F. Vaz C. Fonseca, M.A. Barbosa. «"Electrochemical behaviour of titanium coated stainless steel by r.f. sputtering in synthetic sweat solutions for electrode applications,".» *Corrosion Science 46 (2004): 3005-3018.*
- F.J. Rodriguez L. Fedrizzi, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio. «, "The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films,".» *Electrochimica Acta 46 (2001): 3715-3724.*
- F.Montalà. L. Carreras. «, "ACTUALIDAD INDUSTRIAL DE LAS TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTOS DE CAPAS DURAS FINAS," .» *Grupo TTC Recubrimientos Avanzados.* (s.f.).
- Fekry, A. M. «The influence of chloride and sulpahte ions in the corrosion behaviour of Ti and Ti-6al-4V alloy in oxalic acid.» *Electrochimica Acta, 54 (2009): 3480-3489.*
- Fekry, A. M., M. Rabab y El-Sherif. «"Electrochemical corrosion behavior of magnesium and titanium alloys in simulated body fluid,".» *Electrochimica Acta 54 (2009): 7280-7285.*
- Fernández, J.A. Gonzâles. *Contro de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas.* Centro Nacional de investigaciones metalúrgicas, España: Grafipren S.A., 1989.
- Flores, J.M. Duran,R.,Genescá, J. "Espectroscopía de Impedancia en la corrosión".
<http://labcorr.net/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>.
- Galliano, F., y otros. «Tribocorrosion behavior of plasma nitirded Ti-6Al-4V alloy in nuetral NaCl solution.» *Surface and Coatings Technology, 145 (2001): 121-131.*
- García, C., S. Ceré y A. Durán. «Bioactive coatings prepared by sol-gel on stainless steel 316L.» *Journal of non-grystalline solids, 348 (2004): 218-224.*

- García, F. de J., "Evaluación de estructuras, técnicas y materiales para su reparación", IMCYC, 2003.
- García, S.J. y J. Suay. «A comparative study between the results of different electrochemical techniques (EIS and AC/DC/AC) .» *Progress in Organic Coatings*, 59 (2007): 251-258.
- Genescá, J. *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*. Facultad de Química, departamento de Ingeniería metalúrgica, UNAM, 2002.
- Gerold, B., F. Macionczyk y R. Thull. «"Repassivating tantalum-tantalum oxide surface modification on stainless steel implants,".» *Surface and Coatings Technology* 142-144 (2001): 1084-1087.
- Granqvist, C.G. Hultaker A. "Transparent and conducting ITO films: new developments and applications" *Thin Solid Films* Vol. 411, Issue 1, (May 2002): 1-14.
- H. Mazille J. Creus U, H. Idrissi. «"Porosity evaluation of protective coatings onto steel, through electrochemical techniques,".» *Surface and Coatings Technology* 130 (2000): 224-232.
- H. Szymanowski, A. Sobczyk, M. Gazicki Lipman, W. Jakubowski, and L. Klimek. «, "Plasma enhanced CVD deposition of titanium oxide for biomedical applications,".» *Surface and Coatings Technology* 200 (1-4) (2005): 1036-1040.
- Hartshorn, Richard, y otros. «"Precursor system for bio-integration ceramics and deposition onto tantalum scaffold bone interface surfaces,".» *Surface and Coatings Technology* 201 (22-23) (2007): 9413-9416.
- Hoyos B. et al "Pt - BASED ANODE CATALYSTS FOR DIRECT ETHANOL FUEL CELLS" *Corrosion science*, Sept 2007.
- Hongcheng Dong Cheng Xu, Lei Yuan, Hongbo He, Jianda Shao, Zhengxiu Fan. «, "Investigation of annealing effects on the laser-induced damage threshold of amorphous Ta₂O₅ films ".» *Optics & Laser Technology* 41 (2009): 258-263.
- III, William M. Baldwin, Christian P. Larsen y Robert L. Fairchild. «Innate immune responses to transplants: a significant variable with cadaver donors.» *Immunity*, 14 (2001): 369-376.
- Imcyc.com. "Diagrama de Pourboux". 2010.
- Inger Odnevall, Wallinder Gunilla Herting , Christofer Leygraf. «"Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media,".» *Corrosion Science* 48 (2006): 2120-2132.
- J. Olaya, L. Huerta, S. Rodil, and R. Escamilla. «"Superconducting niobium nitride films deposited by unbalanced magnetron sputtering,".» *Thin Solid Films* 516 (23) (2008): 8768-8773.
- J.F. Zhao Z. H. Liu, J. McLaughlin. «, "A study of microstructural and electrochemical properties of ultra-thin DLC coatings on AlTiC substrates deposited using the ion beam technique,".» *Diamond and Related Materials* 8 (1) (1999): 56-63.

- José Luis Polo, Conceta Luz Torres*, Emilio Cano* y José María Bastidas*. «Estudio de impedancia de la corrosión del acero inoxidable AISI 316L.» *Revista de Metalurgia de Madrid*, 35 (1999).
- Julius, M. Mwabora; K, Elmer; A, Belaidi; J, Rappich; W, Bohne; J, Rohrich; Th, Ditrach. «Reactively sputtered TiO₂ layers on SnO₂:F substrates: A Raman and surface photovoltage study.» *This Solid Films* 516 (2008): 3841-3846.
- Kannan, S., A. Balamurugan y S. Rajeswari. «Electrochemical characterization of hydroxyapatite coatings on HNO₃ passivated 316L SS for implan applications.» *Electrochiica Acta* (2004): xxx.
- Kelly, R.D. Arnell P.J. «"The influence of magnetron configuration on ion current density and deposition rate in a dual unbalanced magnetron sputtering system"» *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998): 317-322.
- Kim, Ho-Gun, y otros. «Electrochemical behavior of diamond-like carbon films for biomedical applications.» *Thin Solid Films*, 475 (2005): 291-297.
- Krupa, D., y otros. «Modifying the properties of titanium surface with the aim of improving its bioactivity and corrosion resistance.» *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003): 158-163.
- Kuhn, A T. «Corrosion of Co-Cr alloys in aqueous environments.» *Biomaterials*, 2 (1981): 69-77.
- Kuo, D. H. y C.H. Chien. «Growth and properties of sputtered zirconia and zirconia-silica thin films.» *Thin Solid Films*, 429 (2003): 40-45.
- L. Lin F. Lai, Z. Huang, R.n Gai, Y. Qu. «"Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb₂O₅ films,"» *Applied Surface Science* 253 (4) (2006): 1801-1805.
- L.M, Apátiga, y otros. «Surface morphology of nanostructured anatase thin films prepared by pulsed liquid injection MOCVD.» *Surface & Coating Technology* 201 (2006): 4136-4138.
- Lagrini, A., y otros. «On the relation between microstructure and electrochemical reactivity of sputterec amorphous carbon nitride electrodes.» *Diamond & Related Materials*, 16 (2007): 1378-1382.
- Lechier, Robert, Wan Fai Ng y Raph M. Steinman. «Dendritic cells in transplantation- friend or foe?» *Immunity*, 14 (2001): 357-368.
- Li, Y., T.J. White y S.H. Lim. «Low temperature syntehesis and microstructural conttol of titania nanoparticules.» 177 (2004): 1372-1381.
- Lins, Vanessa de Freitas Cunha, y otros. «Electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization applied to evaluation of porosity of phosphate conversion coatings on electorgalvanized steels.» *Applied surface science*, 253 (2006): 2875-2884.
- Liu, C., y otros. «An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I.

- Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling.» *Corrosion science*, 45 (2003): 1243-1256.
- Liu, Chenglong, y otros. «Effects of tungsten pre-implanted layer on corrosion and electrochemical characteristics of amorphous carbon films on stainless steel.» *Diamond and related materials*, (2008): xxx.
- López-Ortiz, Alejandro, Virginia H. Collins-Martínez y Claudia A. Hernández-Escobar. «Protection of NiO nanoparticles against leaching in acid medium by grafting of polyacrylic acid.» *Materials Chemistry and Physics* 109 (2008): 306-310.
- Luca Bertolini, Bernhard Elsener, Pietro Pedererri Rob B. Polder. *Electroquímica de metales*. Wiley, 2004.
- M. Jackson Fenker, N. Spolding, M. Nicole, P. Schönhut, K. Gregory, G. Hovsepián, P. Eh Münz, W. D.,. «"Corrosion performance of PVD-coated and anodised materials for the decorative market,".» *Surface and Coatings Technology* (2004): 188-189, 466-472.
- M. Mahdavian, M. M. Attar. «Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies.» *Corrosion Science* 48 (2006): 4152-4137.
- M.P. dos Santos L.-J. Meng. «, "Investigations of titanium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures,".» *Thin Solid Films* 226 (1) (1993): 22-29.
- Maccauro G. Piconi C. «"Zirconia as a ceramic biomaterial,".» *Biomaterials* 20, (1999): 1-25.
- Maeng, S., y otros. «Corrosion behaviour of electrodeposited and sputtered Cr coatings and sputtered Ta coatings with a and b phases.» *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006): 5767-5777.
- Maeng, Sung Min, y otros. «Corrosion behaviour of magnetron sputtered a-Ta coatings on smooth and rough steel substrates.» *Surface & Coatings Technology*, 200 (2006): 5717-5724.
- Mansfeld, F., M. W. Kendig y S. Tsai. «Evaluation of corrosion behaviour of coated metals with -AC impedance measurements.» *Corrosion NACE*, vol 38, no. 9 (1982): 478-485.
- Meng, Li-Jian y M. P. dos Santos. «Investigations of titanium oxide films deposited by d.c. reactive magnetron sputtering in different sputtering pressures.» *Thin Solid Films*, 226 (1993): 22-29.
- Mogoda, A. S. «Electrochemical behaviour of zirconium and the anodic oxide film in aqueous solutions containing chloride ions.» *Thin Solid Films*, 357 (1999): 202-207.
- Mortazavi, Vajihesadat, Mohammad Hossein y MS Fathi. «"Tantalum, Niobium and Titanium Coatings for Biocompatibility Improvement of Dental Implants,".» *Dental Research Journal* 4 (2) (2007): 74-82.

- Mudali, U. Kamachi, y otros. «Corrosion behaviour of intermetallic aluminide coatings on nitrogen- coating austenitic stainless steels.» *Corrosion science*, 46 (2004): 2867-2892.
- Muelleer, H.J. y Ann Edahl. «The effect of exposure conditions upon the release of soluble copper and tin form dental amalgams.» *Biomaterials*, 5 (1984): 194-200.
- Mueller, H. J. y R. W. Hirte. «Electrochemical characterization and immersion corrosion of a consolidated silver dental biomaterial.» *Biomaterials*, 22 (2001): 2635-2646.
- Musil, J., y otros. «, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends,".» *Thin Solid Films 475 (1-2)* (2005): 208-218.
- N. T. C. Oliveira, S. R. Biaggio, S. Piazza, C. Sunseri, and F. Di Quarto.
«"Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys,".» *Electrochimica Acta 49 (26)* (2004): 4563-4576.
- N. Zaveri, M. Mahapatra, A. Deceuster, Y. Peng, L. Li, and A. Zhou. «"Corrosion resistance of pulsed laser-treated Ti-6Al-4V implant in simulated biofluids,".» , " *Electrochimica Acta b*, 53 (15) (2008): 5022-5032.
- Nagarajan, S., V. Raman y N. Rajendran. «Synthesis and electrochemical characterization of porous niobium oxide coated.» *Materials Chemistry and Physics 119* (2010): 363-366.
- Niklaus B, Thierry C. Precious metals for biomedical applications. Elsevier, May 7, (2004): 56-64.
- Ozer, Nilgiin, Michael D. Rubin y Carl M. Lampert. «Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering.» *Solar Energy Materials and Solar Cells 40* (1996): 285-296.
- Padilla E. D. et al. "Comportamiento de los aceros inoxidable frente a la corrosión electroquímica". Vol. I N°02, Lima - Perú, Diciembre 1998.
- Pettersen, Arne Hensten-. «Metabolism of degradation/corrosion products from tissue - material interactions.» *Biomaterials*, 5 (1984): 42-46.
- Popa, M. «"Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids,".» *Electrochimica Acta 49 (13)* (2004): 2113-2121.
- Popa, Mihai V., y otros. «Corrosion susceptibility of implant materials Ti-5Al-4V and Ti-6Al-4Fe in artificial extra-cellular fluids.» *Electrochimica Acta 49* (2004): 2113-2121.
- Priyantha, N., y otros. «Corrosion resistant metallic coatings for applications in highly aggressive environments.» *Surface and Coatings Technology*, 163-164 (2003): 31-36.
- Q. Bi C. Liu, A. Leyland, A. Matthews. «"An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour,".» *Corrosion Science 45 (6)* (2003): 1257-1273.

- Quarto, F. Di, F. La Mantia y M. Santamaria. «Physicochemical characterization of passive films on niobium by admittance and electrochemical impedance spectroscopy studies.» *Electrochimica Acta* 50 (2005): 5090-5102.
- Rajendran, N. y S. Nagarajan. «Surface characterisation and electrochemical behaviour of porous titanium dioxide for orthopaedic applications.» *Applied Surface Science* 255 (2009): 3927-3932.
- Ramírez, G., y otros. «Niobium based coatings for dental implants.» *Applied Surface Science*, 257 (2011): 2555-2559.
- Rebak, Raúl B., Ricardo M. Carranza y Martín A. Rodríguez. «"Influencia de la microestructura, la temperatura y el pH, en la cinética de la corrosión de la aleación de Ni-22Cr-13Mo-3W en NaCl 1M,".» *Jornada SAM/Conamet/simposio materia*, 06-22. 2003. 525-528.
- Robertson, J. «"Diamond-like amorphous carbon,".» *Material Science Engineering R*. 37 (2002): 129-281.
- Rodil, S. «"Properties of carbon films and their biocompatibility using in-vitro tests"» *Diamond and Related Materials* 12 (3-7) (2003): 931-937.
- Rodrigo, Adolfo. *Noveno Curso de procesamiento de materiales por plasma*. Buenos Aires, Argentina: JICA y CENA, 2005.
- Romand, Bernard, Caroline Richard y Martine Wery. *Prévention et lutte contre la corrosion*.
- Rouis A., Milka R. Davenas J. Ben Ouada H. Bonnamour I. "Impedance spectroscopic investigations of ITO modified by new Azo-calix[4]arene immobilised into electroconducting polymer (MEHPPV).
- S. Ahn H. Kim, J. Kim, S. J. Park, K. Lee. «"Corrosion performance of diamond-like carbon (DLC)-coated Ti alloy in the simulated body fluid environment"» *Diamond and Related Materials* 14 (1) (2005): 35-41.
- S. Cattarin, M. Musiani, V. Palmieri, and D. Tonini. «"EIS study of niobium films sputtered at different target-substrate angles,".» *Electrochimica Acta* 51 (8-9) (2006): 1745-1751.
- S. Kannan A. Balamurugan, S. Rajeswari. «"Evaluation of TiO₂ coatings obtained using the sol-gel technique on surgical grade type 316L stainless steel in simulated body fluid,".» *Materials Letters* 59 (24-25) (2005): 3138-3143.
- S. Tamilselvi, V. Raman, and N. Rajendran. «"Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy,".» *Electrochimica Acta* 52 (3), (2006): 839-846.
- Salas, Benjamín Valdéz y Michael Scorr Weiner. *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. España: Omnia Science, 2013.
- Schubert, M., y otros. «Optical properties of amorphous and polycrystalline tantalum oxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry from 0.03 to 8.5 eV,".» *Thin Solid Films* 388 (1-2) (2001): 283-289.

- Setare, E. «The structure and corrosion barrier performance of nanocrystalline zirconia electrodeposited coating.» *Corrosion Science* 51 (2009): 1802-1808.
- Sheng, Xiaoxia, Yen-Peng ting y Simo Olavi Pehkonen. «The influence of sulphate-reducing bacteria biofilm on the corrosion of stainless steel AISI 316.» *Corrosion science*, 49 (2007): 2159-2176.
- Silva, R. A., y otros. «Electrochemical characterization of glassy carbon in simulated physiological media.» *Biomaterial Tissue Interfaces*, 10 (1992): 503-509.
- Speller, Frank N. *Corrosion: causes and Prevention - An Engineering Problem*. McGraw-Hill, New York 2nd Edition, 1935.
- Strafford, K. N., R. Ct Smart y I. Sare. *Surface Engineering. Processes and applications*. USA: Technomic Publishing Inc, 1995.
- Suay, J.J, y otros. «The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy.» *Progress in Organic Coatings*, 46 (2003): 12-129.
- Sun, Y. «Thermally oxidised titanium coating on aluminium alloy for enhanced corrosion resistance.» *Materials Letters*, 58 (2004): 2635-2639.
- Sung-Mao, Chiu, y otros. «Photocatalytic activity of doped TiO₂ coatings prepared by sputtering deposition.» *Journal of Materials Processing technology* 192-193 (2007): 60-67.
- Tato, W. y D. Landolt. «Electrochemical determination of the porosity of single and duplex PVD coatings of titanium films.» *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998): 4173-4181.
- Treichel, O. y V. Kirchoff. «The influence of pulsed magnetron sputtering on topography and crystallinity of TiO₂ films on glass.» *Surface and Coatings Technology* 123 (2000): 268-272.
- Tsai, C. H. y F. Mansfeld. «Determination of coating deterioration with -EIS: Part II Development of a method for field testing of protective coatings.» *Corrosion science*, 49, No. 9 (1993): 726-737.
- Turcio, David, S. Rodil y S. Muhl. «Corrosion behavior of amorphous carbon deposit in 0.89% NaCl by electrochemical impedance spectroscopy.» *Diamond & Related Materials* 18 (2009): 1360-1368.
- Vayner, A. Anderson and E. «"Hydrogen oxidation and proton transport at the Ni-zirconia interface in solid oxide fuel cell anodes: Quantum chemical predictions,".» *Solid State Ionics* 177 (15-16) (2006): 1355-1359.
- Vidal, A. Igual Muñoz * C. Valero. «"Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids"» *Corrosion Science* 50 (2008): 1954-1961.
- W. Yang, Y. Liu, Q. Zhang, Y. Leng, H. Zhou, P. Yang, J. Chen, and N. Huang. «"Biomedical response of tantalum oxide films deposited by DC reactive unbalanced magnetron sputtering,".» *Surface and Coatings Technology* 201 (19-20) (2007): 8062-8065.

- William D. Callister, Jr. *Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales V.2*. USA: Reverté, 2007.
- X. Liu, P. Chu, and C. Ding. «"Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,".» *Materials Science and Engineering: R: Reports* 47 (3-4) (2004): 49-121.
- X. Y. Li, S. Thaiwatthana, H. Dong, and T. Bell. «"Thermal stability of carbon S phase in 316 stainless steel,".» *Surf Eng* 18 (6) (2002): 448-452.
- Y. Sun, D. Siva Rama Krishna. «, "Effect of thermal oxidation conditions on tribological behaviour of titanium films on 316L stainless steel,".» *Surface and Coatings Technology* 198 (1-3) (2005): 447-453.
- Yoon, Tae Hyun, y otros. «Adsorption of Organic Matter at Mineral/Water Interfaces: 7.ATR-FTIR and Quantum Chemical Study of Lactate Interactions with Hematite Nanoparticles,".» *Langmuir* 24 (13) (2008): 6683-6692.
- Yu, Y. J., y otros. «Plasma- polymerized toluene films for corrosion inhibition in microelectronic devices.» *Surface & Coatings Technology*, 162 (2003): 161-166.
- Yun, Hong, y otros. «A study on the N-, S- and Cl- modified nano TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel.» *Electrochimica acta*, 52 (2007): 6679-6685.
- Z.Y. Gao J.H. Sui, W. Cai, Z.G. Zhang. «"DLC films fabricated by plasma immersion ion implantation and deposition on the NiTi alloys for improving their corrosion resistance and biocompatibility" .» *Materials Science and Engineering: (2007): A* 454-455, 472-476.
- Zamudio-Rivera, L. S., y otros. «Control de la corrosión de acero al carbón en ambientes de ácido sulfhídrico por 1-(2-hidroxietil)-2-alkil-imidazolinás y sus correspondientes precursores amídicos.» *J. Mex. Chem. Soc.*, 46, 4, (2002): 335-341.
- Zhang, Weiwei, y otros. «Preparation and antibacterial behaviour of Fe³⁺-doped nanostructured TiO₂ thin films.» *Thin Solid Films*, 516 (2008): 4690-4694.
- Zhang, Yuanyuan, y otros. «Effect of the substrate temperature on the crystallization of TiO₂ films prepared by DC reactive magnetron sputtering.» *Journal of Crystal Growth* (2007): xxx-xxx.

Índice de tablas y figuras

Capítulo 2

Figura 2.1	Gráfica teórica representativa de un comportamiento activo-pasivo	34
Figura 2.2	Diagrama esquemático de una interfase electrificada.	37
Figura 2.3	Diagrama de Pourbaix, del comportamiento de un acero de baja aleación inmerso en agua a 25°C y una concentración de 10^{-6} de iones de hierro	39
Figura 2.4	Esquema experimental para medir potencial eléctrico de una interfase	40
Figura 2.5	Curva de Tafel teórica obtenida a partir de las ecuaciones de Butler-Volmer	46
Tabla 2.1	Resumen de aplicaciones de EIS	51
Figura 2.6	Circuito eléctrico equivalente sencillo	56
Figura 2.7	Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple	58
Figura 2.8	Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple	61
Figura 2.9	Diagrama de Nyquist con dos semicírculos en su espectro	63
Figura 2.10	Sistema de circuitos eléctricos que describen una gráfica de Nyquist con dos semicírculos	63
Figura 2.11	Mecanismo de pulverización	75
Figura 2.12	Esquema de un sistema de sputtering diodo	77

Capítulo 3

Figura 3.1	Imagen SEM de SS desbastado con lija SC 1000	87
------------	--	----

Figura 3.2	Sistema de sputtering utilizado	88
Figura 3.3	Arreglo experimental de la celda electroquímica	91
Tabla 3.1	Composición química de los electrolitos utilizados	92
Tabla 3.2	Condiciones de depósito en magnetrón sputtering para el grupo TiO_x	97
Tabla 3.3	Razón Titanio/oxígeno determinada por EDS	98
Figura 3.4	Valores de brecha prohibida para el grupo TiO_x	99
Figura 3.5	Curvas de polarización del grupo TiO_x	100
Tabla 3.4	Tiempo de depósito 30 min para el grupo TaO_x	102
Tabla 3.5	Tiempo de depósito 60 min para el grupo TaO_x	103
Figura 3.6	Valores de brecha prohibida para el grupo TaO_x	104
Figura 3.7	a) Velocidad de corrosión del grupo TaO_x , b) Corriente de corrosión y eficiencia de protección para el depósito T2.	105
Tabla 3.6	Condiciones de depósito para las películas ZrO_x	106
Figura 3.8	Brechas ópticas para el grupo ZrO_x	107
Figura 3.9	Curvas de polarización de las 4 mejores condiciones del grupo ZrO_x	108
Tabla 3.7	Condiciones finales de depósito	109

Capítulo 4

Figura 4.1	Diagrama de flujo del procedimiento experimental para el estudio electroquímico de los OMT's	111
Figura 4.2	Potencial a circuito abierto para NbO_x en 3 soluciones	113
Figura 4.3	SEM de NbO_x en solución NaCl 0.89%	113
Figura 4.4	Curvas de polarización para NbO_x en los tres electrolitos.	114
Figura 4.5	Representación de Bode para NbO_x inmerso en NaCl 0.89%.	116

Figura 4.6	Representación de Bode para NbO _x inmerso en sol. Hartmann	117
Figura 4.7	Diagrama de Nyquist del NbO _x en solución de Hartmann	117
Figura 4.8	Representación de Bode para NbO _x inmerso en sol. Gey's	118
Figura 4.9	Potencial a circuito abierto para TiO _x en 3 soluciones.	120
Figura 4.10	Polarización potenciodinámica de TiO _x en 3 soluciones.	121
Figura 4.11	Gráficas de Bode para TiO _x en NaCl 0.89%	123
Figura 4.12	Gráficas de Bode para TiO _x en solución Hartmann	124
Figura 4.13	Gráficas de Bode para TiO _x en solución Gey's	125
Figura 4.14	Potencial de circuito abierto para TaO _x en 3 soluciones	126
Figura 4.15	Curvas de polarización de TaO _x en 3 soluciones	127
Figura 4.16	Gráficas de Bode para TaO _x en solución NaCl 0.89%	128
Figura 4.17	Gráficas de Bode para TaO _x en solución Hartmann	129
Figura 4.18	Gráficas de Bode para TaO _x en solución Gey's	131
Figura 4.19	Potencial a circuito abierto para ZrO _x en 3 soluciones	132
Figura 4.20	Curvas de polarización de ZrO _x en 3 soluciones	133
Figura 4.21	Imagen SEM de ZrO _x en solución Gey's después de la prueba PD	134
Figura 4.22	Gráficas de Bode para ZrO _x en solución NaCl 0.89%	135
Figura 4.23	Gráficas de Bode para ZrO _x en solución Hartmann	136
Figura 4.24	Gráficas de Bode para ZrO _x en solución Gey's	138
Figura 4.25	Impedancia imaginaria de las OMT en solución NaCl 0.89%.	139
Figura 4.26	Impedancia imaginaria de las OMT en solución Hartman.	140
Figura 4.27	Impedancia imaginaria de las OMT en solución Gey's.	140

Figura 4.28	Módulo de impedancia máximo para OMT en solución NaCl 0.89%	142
Figura 4.29	Gráficas de Nyquist para OMT en solución NaCl 0.89%	143
Figura 4.30	Gráficas de Nyquist para OMT en solución NaCl 0.89%	143
Figura 4.31	Módulo de impedancia máxima para OMT en solución Hartman	144
Figura 4.32	Gráficas de Nyquist para OMT en solución Hartman	145
Figura 4.33	Gráficas de Nyquist para OMT en solución Hartman	146
Figura 4.34	Módulo de impedancia máximo para OMT en solución Gey's	146
Figura 4.35	Gráficas de Nyquist para OMT en solución Gey's	147
Figura 4.36	Gráficas de Nyquist para OMT en solución Gey's	148
Figura 4.37	Imagen de SEM de SS en solución Gey's	149
Tabla 4.1	Parámetros electroquímicos de las OMT en diferentes soluciones	150

Capítulo 5

Figura 5.1	Diagramas de Nyquist de SS 316L en NaCl 0.89%	153
Figura 5.2	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE. de SS 316L en NaCl.	154
Figura 5.3	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de SS 316L en solución Hartmann	155
Figura 5.4	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de SS 316L en solución Gey's	156
Figura 5.5	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de NbOx en solución NaCl 0.89%	157
Figura 5.6	SEM de NbOx inmerso en solución NaCl 0.89%	158

Figura 5.7	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de NbO _x inmerso en solución Hartmann	159
Figura 5.8	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de NbO _x inmerso en solución Gey's	160
Figura 5.9	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para TiO _x en NaCl 0.89%	162
Figura 5.10	Gráficas de Nyquist para el TiO _x en NaCl 0.89%	162
Figura 5.11	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para TiO _x en solución Hartmann	163
Figura 5.12	Ajustes de las curvas experimentales para TiO _x en solución Hartmann	164
Figura 5.13	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para TiO _x en solución Gey's	165
Figura 5.14	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de TaO _x inmerso en solución NaCl 0.89%	167
Figura 5.15	SEM de TaO _x inmerso en solución NaCl 0.89%	168
Figura 5.16	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de TaO _x inmerso en solución Hartmann	169
Figura 5.17	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de TaO _x inmerso en solución Gey's	170
Figura 5.18	SEM de TaO _x inmerso en solución Gey's	171
Figura 5.19	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para ZrO _x en NaCl 0.89%	171
Figura 5.20	Circuito eléctrico equivalente para ZrO _x en NaCl 0.89%	172
Figura 5.21	SEM de ZrO _x inmerso en solución NaCl 0.89%	173
Figura 5.22	Diagramas de Nyquist para ZrO _x y su ajuste en solución NaCl 0.89% a diferentes tiempos.	173
Figura 5.23	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE para ZrO _x en solución Hartmann	174
Figura 5.24	Gráficas de Bode y ajuste matemático según CEE de ZrO _x inmerso en solución Gey's	176

Figura 5.25	SEM de ZrO_x inmerso en solución Gey's	176
Tabla 5.1	Resumen de CEE para OMT en 3 soluciones	177
Figura 5.26	Comparación entre la impedancia total y R_p calculada para OMT en NaCl 0.89%	179
Figura 5.27	Gráficas de R_1 y R_2 en función del tiempo para NaCl 0.89%	180
Figura 5.28	Comparación entre la impedancia total y R_p calculada para OMT en solución Hartmann	182
Figura 5.29	Gráficas de R_1 y R_2 en función del tiempo para la solución Hartmann	183
Figura 5.30	Gráfica de Nyquist de TiO_x en solución Hartmann	184
Figura 5.31	Comparación entre la impedancia total y R_p calculada para OMT en solución Gey's.	185
Figura 5.32	Gráficas de R_1 , R_2 en función del tiempo para la solución Gey's	186
Tabla 5.2	Valores obtenidos del análisis EIS para SS en las tres soluciones	188
Tabla 5.3	Valores obtenidos del análisis EIS para TiO_x y NbO_x en las tres soluciones.	189
Tabla 5.4	Valores obtenidos del análisis EIS para TaO_x y ZrO_x en las tres soluciones.	190

Corrosion Behaviour of Amorphous Niobium Oxide Coatings

P. N. Rojas, S. E. Rodil

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México D. F.

*E-mail: nayuritkd@gmail.com

Received: 21 September 2011 / Accepted: 14 January 2012 / Published: 1 February 2012

Niobium oxide films were evaluated as possible candidates for corrosion resistant biomedical coatings using electrochemical methods. The films were deposited on medical grade stainless steel using a reactive magnetron sputtering system starting from a pure Nb target. The long-term stability of the films was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) as a function of time up to 500 hrs using two different simulated body fluids. The results indicated that the electrochemical stability of the coatings is highly dependent upon the chemical composition of the solution. In 0.89% NaCl, the coating failed by delamination, while in the Hartman solution, the niobium oxide film was very stable providing protection to the stainless steel substrate.

Keywords: Corrosion; Impedance Spectroscopy; Niobium oxide; Thin Films

1. INTRODUCTION

Several metallic alloys fulfill the mechanical requirements of orthopedic prosthesis and fixation devices. However, only few of them offer the required biocompatibility and corrosion resistance in the physiological medium, as for example Co–Cr alloys, titanium alloys or certain stainless steels[1]. The AISI 316L stainless steel is often used for temporary devices in orthopedic surgery such as plates, nails, etc due to their lower cost and availability. However, it is well known that the presence of Cl⁻ ions in human body stimulates pitting and crevice corrosion attack [2], especially dangerous for stainless steel. It corrodes in the body environment and release iron, chromium and nickel ions and these ions are found to be powerful allergens and carcinogens [3]. In order to solve the problems associated to these localized corrosion attacks and leaching of metallic ions, it is necessary to improve the corrosion resistance of currently used type 316L SS. Different alternatives to improve the corrosion response of stainless steel have been proposed, where surface modifications is one of the most promising [4,5].

Surface modification for corrosion and oxidation protection can be achieved by physical vapor deposition (PVD) of ceramic coatings on the steel and, different functional and protective coatings have been developed so far [6]. Particularly interesting are those based on transition metal ceramics; nitrides and oxides, due to their enhanced surface hardness and wear resistance. In this work, we evaluate the corrosion resistance of amorphous niobium oxide films using two different electrolytes that simulates body fluid conditions.

The biocompatibility of niobium oxide films prepared by different techniques has been previously evaluated [7]. In all cases, the biological results suggested that the material is a potential candidate for surface modification of metallic implants and it would be more attractive if the film provides both corrosion resistance and biocompatibility.

The amorphous niobium oxide films were deposited by magnetron sputtering on AISI 316L steel. The corrosion resistance was evaluated in solutions simulating the mineral concentration of body fluids; 0.89 wt% NaCl and Hartman solution. The latter contains, apart from similar Na and Cl ionic concentrations, an organic molecule; the lactic acid.

The Hartman solution is a medical liquid used to replace body fluid and mineral salts, it is isotonic with blood and thus will give us information about the corrosion response of the samples in an electrolyte that simulates the mineral concentration of the physiological fluids. Basically, it contains sodium (131 mEq), chloride (111 mEq), potassium (5 mEq) and calcium (4 mEq) ions plus lactic acid. Lactic acid (2-hydroxypropanoic acid) is a chemical compound involved in a variety of biochemical processes. In solution, the lactic acid can lose a proton from the acidic groups producing the lactate ion ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$). The blood lactate concentration in humans changes from 1-2 mmol/L at rest, to 20 mmol/L during extreme exercise. The lactate concentration in Hartman solution is slightly higher, 29 mmol/L, but very similar to the concentration of lactated Ringer's solution, another solution commonly used to simulate corrosion processes in physiological fluids. The use of a solution containing an organic acid also allows us to elucidate the effect of the adsorption of the organic molecule on the corrosion phenomena. In order to simulate the *in vivo* conditions, we should use electrolytes containing proteins. However, the proteins are highly complex organic molecules compared to the low molecular weight lactic acid and their adsorption mechanisms depend on too many external factors. Therefore, as an initial stage of the research where the purpose is to evaluate the material (amorphous niobium oxide films), a more simple and well-controlled electrolyte containing organic molecules was chosen to study the electrochemical response in electrolytes containing salt concentrations similar to body fluids and at least one organic component. Qualitatively, the adsorption process of the organic molecule on the surfaces was evaluated by ellipsometry kinetic spectra.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1 Materials

Pieces of medical grade stainless steel (AISI316L) with dimensions of 10 x 10 x 1 mm³ were used as the substrate material for the electrochemical studies. The surface was prepared with SiC grits up to 600grade and then cleaned using an ultrasonic bath during 15 minutes using consecutively

acetone, ethanol and deionized water. The nominal composition of the stainless steel (SS) substrates was given by the steel-company (Tyysenkrup Mexinox) as 0.0019%C, 0.22%Si, 1.38%Mn, 17.21%Cr, 10.60%Ni, 2.05%Mo, 0.004%Ti, 0.043%N, 0.31%Cu, 0.085Co, 0.026nP, 0.026%S, balance Fe.

Pure Nb metal (99.9%) was used as the target material in a reactive magnetron-sputtering deposition system. The deposition conditions for the electrochemical evaluation were chosen previously, as reported in another paper [8]. Briefly, the pressure and Ar/O₂ flow ratios were varied, while the other deposition conditions were fixed. The whole set of samples were tested by potentiodynamic polarization and polarization resistance. Analyzing these data and using as criteria lower corrosion current densities and larger polarization resistances, the best deposition conditions were selected. Using these conditions, a set of about 30 samples (150 nm thick) were deposited for further electrochemical tests. In the present paper, the electrochemical characterization using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) after long-term immersion periods is presented. There is very few information concerning the electrochemical response of Nb-based thin films and none concerning its evaluation using electrolytes that simulate physiological fluids.

The deposition conditions and some evaluated film properties are shown in table 1. It is interesting to see that the refractive index of the films was very close to the values for a crystalline Nb₂O₅ suggesting that the amorphous oxide layer was relatively dense. The composition of the films was close to Nb₂O₅, and the X-ray diffraction experiments demonstrated that they were amorphous [8], we labeled the samples as *a*-Nb₂O₅, where the *a* comes from the amorphous character of the films.

Table 1. Deposition conditions chosen from a previous optimization experiment and film properties as reported in [9].

Deposition Conditions and Film Properties	
Pressure (Pa)	3
O ₂ /Ar flow	0.3
dc-Power (W)	80
Target-substrate (mm)	50
Thickness (nm)	150
Nb/O (at%.)	0.418
Hardness (GPa)	4.5 ± 0.8
Elastic Modulus (Gpa)	119.3
Band gap Eg (eV)	3.4
Refractive index at 2.25 eV	2.25

2.2 Corrosion testing

The investigation of the electrochemical behavior of the amorphous niobium oxide films was carried out in both 0.89 wt% NaCl and Hartman solutions open to air, not stirred and at room temperature (20°C - 24°C, maximum variation measured during the experiments). The Hartman

solution was obtained from Abbott Laboratories de Mexico SA de CV and its composition is shown in table 2. The experimental set up consisted of a three electrode cell (saturated calomel electrode, SCE as reference and platinum as counter-electrode), in which test specimens were placed in a flat-cell configuration, where only 0.1 cm² of the coated substrate face was exposed to the electrolyte. All measurements were carried out with the cell inside a Faraday cage. Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy measurements were obtained using a PCI400 Gamry potentiostat and analysis of the electrochemical data was done using the Echem Analyst software. The electrochemical evaluation was done as a function of the immersion time using impedance spectroscopy in order to evaluate the long-term performance of the coatings.

Table 2. Electrolytes composition in g/L.

COMPONENT (g/L)	Sodium chloride solution	Hartmann Abbott solution
CaCl ₂		0.20
KCl		0.30
NaCl	8.9	6.0
Sodium lactate		3.1

The experimental procedure consists of:

1. Acquisition of the open circuit potential (OCP) vs. time: In this case, the samples were kept in the solution for 9500s without polarization while the OCP was recorded.
2. Using the same sample as above and after the 9500 s, where a steady state was reached, potentiodynamic polarization (PP) curves were obtained using a scan rate of 0.166 mV/s and from -100 mV to +250 mV relative to the OCP.
3. Since the PP measurements could affect the sample properties, a new sample (which was deposited at the same time) was used to obtain the EIS spectra. In this case, the samples were kept in the solution for 9500s without polarization to reach steady state. Then, the impedance spectra were recorded at the final OCP in the 10 mHz-10 KHz frequency range, with a data density of five frequency points per decade. The applied alternating voltage has amplitude of 10 mV (rms). The sample was then kept in the solution and collection of EIS spectra for each system was conducted at regular intervals up to 500 h of immersion.

2.3 Analysis of the impedance spectra

After each experiment, the AC impedance was displayed as Bode plot; log |Z| versus log f, and θ versus log f, where |Z| is the absolute value of the impedance, θ is the phase angle and f is the frequency in Hz. Stainless steel and PVD coated steels exposed to an aqueous solution have been investigated by several researchers [5,9,10]. The analysis of the impedance spectra has been made using equivalent electronic circuits (EC) as shown in Fig. 1. The electrochemical response of PVD

coatings have been studied by different research groups showing that there is a characteristic response, which is a consequence of the films nano or micro porosity, as schematically depicted in Fig. 1a, where the steel substrate is exposed to the electrolyte through permeable defects (e.g. pores). The electrochemical response for a material having these characteristics can be modeled using parallel-connected elements ($R_{\text{pore}}; C_c$)-($R_s; C_s$) as shown in Fig. 1b. The ($R_{\text{pore}}; C_c$) represents the coating and ($R_s; C_s$) are the polarization resistance and capacitance of the double layer at the steel substrate, respectively.

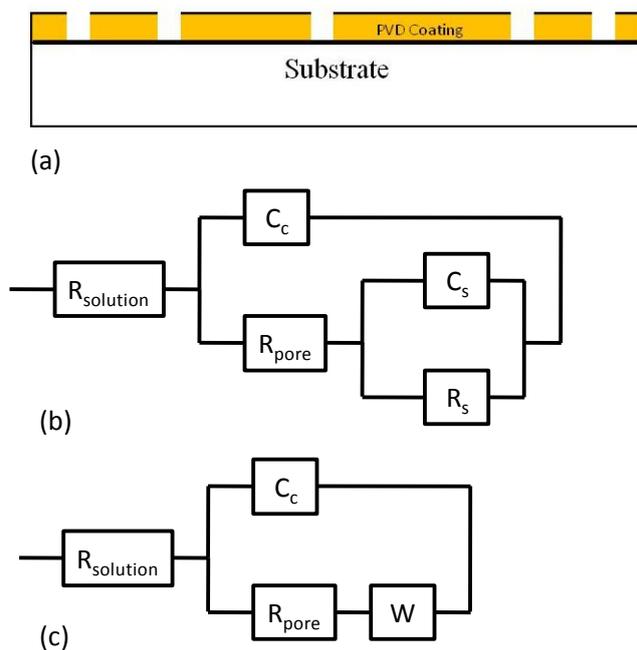


Figure 1. Electrical equivalent circuits used to fit the impedance spectra and graphical representation of the coating porosity as paths where the electrolyte can reach the substrate. (a) Film porosity sketch, (b) Circuit used for the SS substrate and (c) circuit used for the coating/SS system.

The substrate is reached through the sample-porosity leading to an electrical charge transfer at the substrate/coating interface, ($R_s; C_s$). Indeed, the capacitances are usually substituted by constant phase elements (CPE) to take into account the non-homogeneity of the surfaces. A similar circuit has been used to model the stainless steel response, where the ($R_{\text{pore}}; C_c$) represents the dense-high dielectric passive film existing in stainless steel. This circuit is characteristic of EIS spectra showing two time constants observed as two minima in the Bode-phase spectra, or two semicircles in the Nyquist (real versus imaginary part of the impedance). However, Liu et. al. [9,11] have shown that for ceramic films deposited on stainless steel, these two minima are sometimes no distinguishable. Thus, in such cases, it is better to use a simplified circuit (see figure 1c), where only one (R, C_{c+f}) circuit is considered and the c+f subscript refers to the combined response of the PVD-coating plus the steel passive film. The Warburg impedance included in circuit 1c takes into account diffusion processes that might constraint the ionic conductivity, affecting the electrochemical current density. Obviously, this

limited diffusion, which occurs through the coating defects, is strongly correlated to the film microstructure. Thus, the use of the Warburg impedance as part of the electronic circuit depends on the film's response.

For this work, the substrates (AISI316L) were modeled using the circuit in figure 1b and the α - Nb_2O_5 coatings deposited on stainless steel were modeled using the circuit in figure 1c, including the Warburg impedance, as explained in more detail later.

2.4 Adsorption kinetics

Ellipsometry was used as a technique to monitor in time the adsorption of the organic molecules (lactic acid) on both surfaces. For these kinetic spectra, a phase modulated ellipsometer (HORIBA-JobinYvon UVISSEL) was used. Ellipsometry is a sensitive optical technique that measures the change in the state of the polarization of light upon reflection from a planar interface in order to gain information about the structure of that interface. The technique has matured over the last four decades owing to a combination of instrumental developments such as laser sources and phase-modulated polarizers and advances in data analysis derived from theoretical insights and faster computers. In any ellipsometry experiment, upon reflection of the polarized light at a known angle-of-incidence and with a known wavelength λ , the relative change in the amplitude of the polarized light (expressed as Ψ) and the relative change in the phase difference between the parallel and perpendicular components of the light (expressed as Δ) are determined.

These angle parameters are extremely sensible to any variation in the surface (changes of the order of 0.001° are detectable), including an adsorbed layer of organic molecules due to the different refractive index and the thickness of the adsorbed layer. Ellipsometry have been used to perform adsorption experiments in situ and real time demonstrating being a precise analysis of adsorption kinetic [12]. In this work, we measured the kinetic adsorption spectra using ellipsometry to qualitatively confirm the adsorption of the organic molecule (lactic acid) on the surfaces and if the differences in such adsorption could be correlated to the electrochemical response.

3. RESULTS

3.1 Open Circuit Potential (OCP)

Figure 2 shows the continuous variation of the open circuit potential during the first 2.5 hours of immersion. It might be observed that there are large differences in the response of the same material to the different electrolytes, even though the Cl^- ionic concentration is similar for both electrolytes. The most noble and stable potential was obtained for the coating in the Hartman solution (-0.05V), reaching a fairly steady value after few minutes of immersion. This is not the case for the coating in the NaCl solution, where a fast decreased in the potential was observed during the initial minutes of the test, which suggested film breakdown.

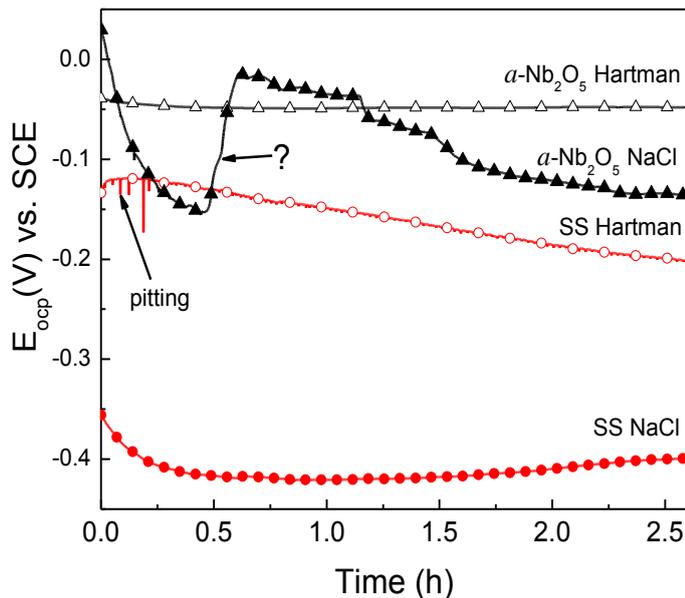


Figure 2. OCP as a function of the immersion time for the SS and the $a\text{-Nb}_2\text{O}_5$ coating in the two solutions; closed symbols correspond to the Hartman solution, open symbols to NaCl solution.

The latter increase in the potential is not clear, but it is unlikely that re-passivation has occurred in such a short time and moreover the following decrease confirms the film failure. For the SS substrate, the potential is more positive in Hartman (-0.2 V) than in NaCl (-0.4V), however there is a continuous decrease with time without stabilization and some indications of local pitting corrosion were observed at the initial minutes.

3.2 Potentiodynamic Polarization

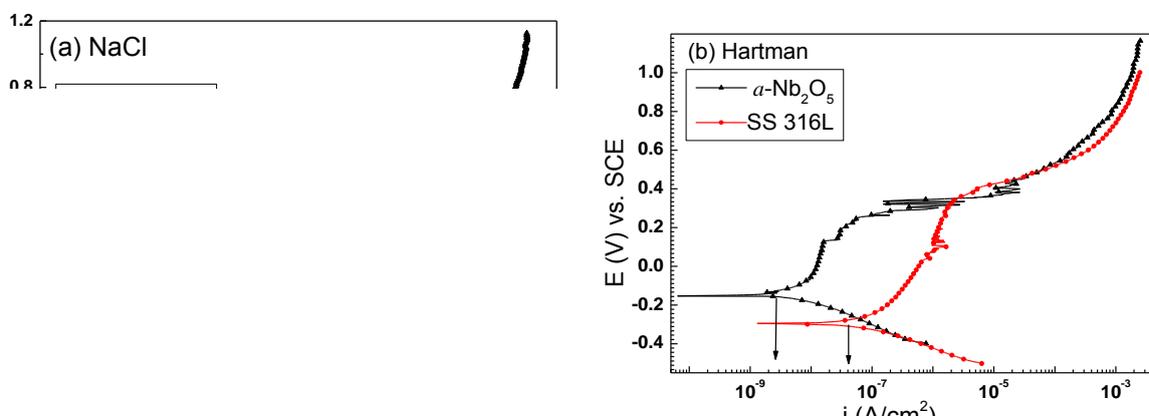


Figure 3. (a) Potentiodynamic polarization curves for SS and $a\text{-Nb}_2\text{O}_5$ coating after 2.5 hours of immersion in 0.89 wt% NaCl solution. (b) Potentiodynamic polarization curves for SS and $a\text{-Nb}_2\text{O}_5$ coating after 2.5 hours of immersion in the Hartman solution.

Figures 3 show the polarization curves for both the SS and the coating after 2.5 hrs of immersion in 3(a) NaCl and 3(b) Hartman. The behaviors are not strictly Tafel-like, so no calculations were done. Qualitatively, we can see that in both cases, the corrosion potential is more positive for the coating than for the steel and the approximate corrosion current densities ($\sim I_{\text{corr}}$) are very low, typical of passive materials (range between 10^{-7} - 10^{-9} A/cm²). The $\sim I_{\text{corr}}$ (black arrow) is much lower for the coating than for the steel substrate and this difference is larger in the Hartman solution, which is again an indication of the larger corrosion resistance of the coating compared to the SS. However, for the NaCl solution, the film breaks down at a potential (0.23 V) where the SS substrate is still passive, in agreement with the observed failure of the α -Nb₂O₅ in NaCl during the OCP experiments.

3.3 Electrochemical Impedance Spectroscopy

The initial EIS spectra (2.5 hours) are shown in Figure 4 using the Bode representation for the SS and the α -Nb₂O₅ samples in (a) 0.89 wt% NaCl and (b) Hartman. In both cases, the Bode phase diagram shows a highly capacitive behavior typical of passive materials, supporting the polarization results. The response of the SS is not so different for the two electrolytes, showing a minimum phase angle around -60° at 10 Hz. The impedance spectra of the SS substrate behaved normally and similar to the results reported by other authors [13].

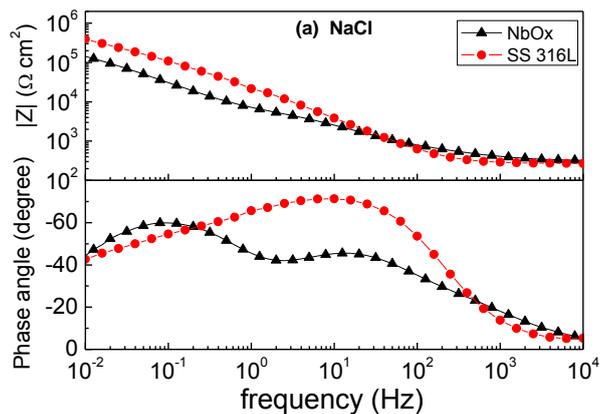


Figure 4. Bode EIS diagrams for SS and α -Nb₂O₅ coating after 2.5 hours of immersion in (a) 0.89 wt% NaCl and (b) Hartman solution.

On the other hand, the spectra for the niobium oxide coatings were completely different depending on the electrolyte. In the NaCl (figure 4a), two clear minima can be observed and the phase angle at the 10Hz minima is much lower than in Hartman solution. In Hartman (figure 4b), there is only one broad minima around 10 Hz, reaching about -70° . The minima in these spectra represents the time constants of the (R;C) circuits: the high frequency (~ 10 Hz) minima is associated to the film properties, and the lower frequency minima is associated to the substrate interface, which is reached

through the film porosity. Therefore, the spectra observed in figure 4a for the coating in the NaCl solution indicated that at the initial exposure (2.5 hours) the electrolyte had already penetrated the coating reaching the underlying metal through the porosity. The spectra acquired at longer immersion times, confirmed such penetration and the film-failure was evident by scanning electron microscope (SEM) images obtained after the immersion experiments.

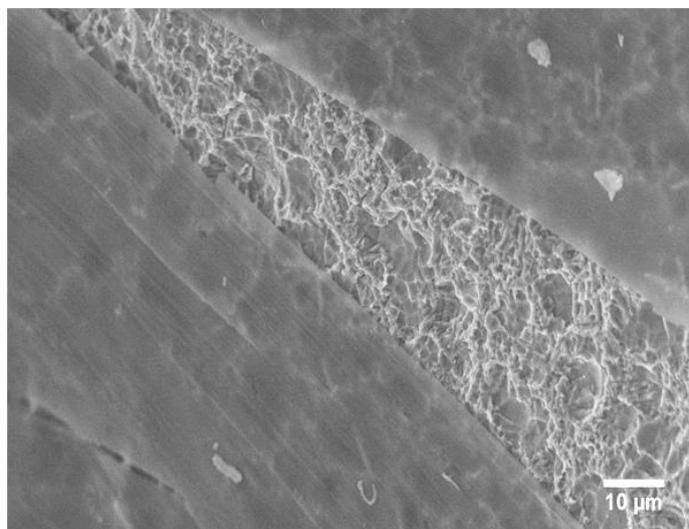


Figure 5. SEM surface micrograph of the α - Nb_2O_5 coating after 500 hours of immersion and EIS analysis in 0.89 wt% NaCl solution. The coating delaminated from the substrate and the exposed substrate below is highly corroded, indicating a strong localized corrosion. No delamination or attack was observed for the SS or for both samples when immersed in the Hartman solution.

Figure 5 shows the SEM image of the coating after immersion for 500 hrs in the NaCl solution, where clear delamination areas are observed and a strong chemical attack of the substrate has occurred in such areas. On the other hand, SEM images (not shown) for the α - Nb_2O_5 coating in Hartman solution or the SS in both electrolytes showed no evidence of pitting, localized corrosion or film delamination. Considering the presence of these large areas of delamination and the un-stable behavior of both the OCP and the impedance spectra of the coating when immersed in NaCl, we concluded that the α - Nb_2O_5 films immersed in 0.89% NaCl solutions were not stable and break down by adhesive failure. Therefore, no further analyses of the impedance spectra for the samples immersed in NaCl electrolyte were done.

Conversely, the response of the films in the Hartman solution showed a stable behavior and larger impedance values than for the SS. Therefore, the EIS results for the coating and the bare substrates were analyzed on the basis of the equivalent circuits presented in figure 1, which are commonly used for simulation of the coating/substrate systems. Figures 6 show a selection of the impedance spectra obtained for the SS (6a) and the α - Nb_2O_5 (6b) samples, as a function of the immersion time, but only for the Hartman solution. In these figures, the experimental data are shown as individual points, while the theoretical spectra obtained from the fits to the relevant equivalent

circuit are shown as lines. The good agreement between experimental and fitted data for both the substrate and coating is clear from the overlapping of dots and lines in both figures (6a and 6b). Before fitting the spectra, the EIS data were validated as conforming to Kramers-Kronig relation obtaining difference errors below 10^{-4} in the complete frequency range.

Figure 6. Bode EIS diagrams for (a) SS and (b) α -Nb₂O₅ coating as a function of immersion time in the Hartman solution. The corresponding spectra for the NaCl solution are not shown since we realized after than the coating has failed.

The spectra of the SS substrate were modeled using the equivalent circuit shown in figure 1b, which is standard for highly passive stainless steel. Meanwhile, the spectra from the α -Nb₂O₅ samples on Hartman were modeled using the equivalent circuit shown in figure 1c using the Warburg impedance. The requirement for the Warburg impedance was confirmed by observation of a straight line at the lowest frequencies in the Nyquist representation (Real vs. Imaginary impedance spectra, figure 7) [9,11]. The mathematical results from the fittings of the substrate and the coating in the Hartman solution and as a function of the immersion time are shown in table 3 and 4, respectively.

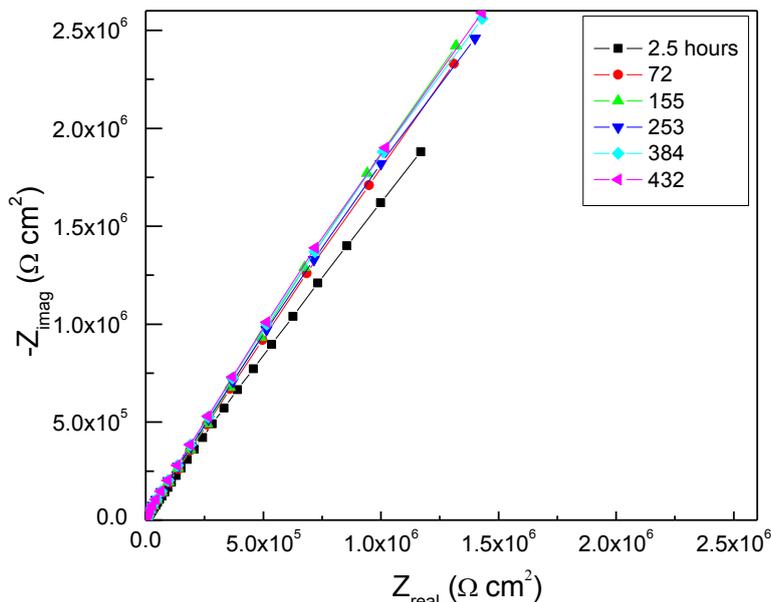


Figure 7. Nyquist diagram for the α - Nb_2O_5 coating as a function of immersion time to show the importance of using the Warburg impedance in circuit 1c.

The evolution of the value of the circuit elements with immersion time gives information about the stability of the surfaces. As the two equivalent circuits used to simulate the EIS response of the coating/substrate system and the substrate were different, it is more realistic to analyze the evolution of the polarization resistance (R_p) than that of the individual circuit resistances or capacitances. The polarization resistance is defined as the sum of the resistances in each of the equivalent circuits, which in the case of the coating/substrate system is only ($R_{\text{solution}}+R$), while for the substrate is ($R_{\text{solution}}+ R_{\text{pore}} + R_s$). The evolution of R_p is shown as a function of the immersion time in Figure 8.

Table 3. Electrical components obtained from fitting the circuit in Fig. 1b to the experimental results obtained in electrochemical impedance tests for the stainless steel substrate as a function of the immersion time in Hartman solution. The capacitances in circuit 1b were substituted by CPEs elements, being n and m the corresponding exponents for the substrate and coating, respectively. The polarization resistance R_p , was calculated as described in section 3.3.

Time (h)	$R_{\text{solution}}(\Omega)$	$R_{\text{pore}}(\Omega)$	$\text{CPE}_c (\text{S s}^m)$	m	$R_s(\Omega)$	$\text{CPE}_s (\text{S s}^n)$	n	$R_p(\text{k}\Omega\text{cm}^2)$
2.5	375.2	3.55E+04	1.72E-05	0.796	7.19E+04	3.46E-05	0.477	10.78152
74.5	352.3	5.02E+04	4.41E-05	0.762	7.30E+05	9.17E-03	0.305	78.02423
98.5	378.1	8.48E+04	1.50E-05	0.805	2.41E+05	2.16E-05	0.612	32.65781
170.5	357.9	3.77E+04	4.80E-05	0.686	4.83E+04	8.34E-07	0.642	8.63579
218.5	326.6	4.64E+04	1.94E-05	0.783	9.98E+04	2.02E-05	0.404	14.65366
362.5	331.7	7.23E+02	4.90E-05	0.70	2.95E+05	2.73E-05	0.77	29.64542
434.5	326.1	5.42E+04	1.47E-05	0.806	3.52E+05	1.29E-05	0.532	40.60461
578.5	359.2	1.75E+04	1.62E-05	0.800	1.28E+05	1.12E-05	0.562	14.53892

Table 4. Electrical components obtained from fitting the circuit in Fig. 1c to the experimental results obtained in electrochemical impedance tests for the α -Nb₂O₅ coatings as a function of the immersion time in Hartman solution. The capacitance in circuit 1c was substituted by a CPE element, being n the corresponding exponent.

Time (h)	$R_{\text{solution}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{c+f}} (\text{S s}^n)$	n	$W (\text{S s}^{1/2})$	$R (\Omega)$	$R_p (\text{k}\Omega\text{cm}^2)$
2.5	356.4	2.77E-06	6.75E-01	9.92E-08	6.63E+04	6.66664
74.5	382	2.22E-06	7.46E-01	4.65E-07	1.45E+06	144.9382
170.5	378.2	2.15E-06	7.65E-01	5.31E-07	1.10E+06	110.23782
194.5	371.3	2.15E-06	7.67E-01	5.36E-07	1.12E+06	112.33713
242.5	389.3	2.07E-06	7.74E-01	6.93E-07	1.15E+06	114.93893
290.5	381.9	2.10E-06	7.75E-01	5.52E-07	1.34E+06	133.63819
314.5	386	2.09E-06	7.75E-01	5.04E-07	1.39E+06	139.2386
338.5	371.3	2.15E-06	7.76E-01	5.38E-07	1.30E+06	130.43713
362.5	388.6	2.09E-06	7.77E-01	5.68E-07	1.38E+06	138.23886
410.5	389.8	2.10E-06	7.78E-01	5.12E-07	1.50E+06	150.33898
458.5	391.9	2.10E-06	7.79E-01	4.99E-07	1.57E+06	156.53919
506.5	362	2.15E-06	7.77E-01	4.90E-07	1.72E+06	172.4362

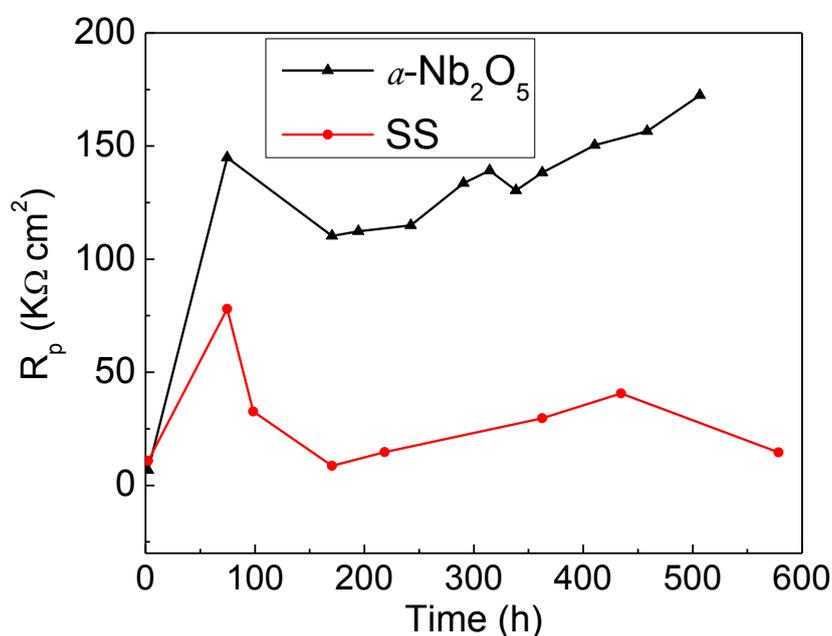


Figure 8. Polarization resistance estimated from the EIS analysis for the SS and α -Nb₂O₅ coating as a function of immersion time. The R_p for the coating corresponds to the $R_{\text{solution}} + R_{\text{c+f}}$ resistance, while for the SS the R_p correspond to the addition of R_{solution} plus R_{pore} and R_s .

The polarization resistance is inversely proportional to the corrosion rate and therefore larger R_p are indicative of lower corrosion rates and thus larger protection. The R_p values are large in both cases, although one order of magnitude larger for the coating/substrate than for the base SS. The high resistance (R_p) values of the coatings are associated to non-open porosity, probably related to the

amorphous nature of the oxide film, but also to a certain effect of the components of the electrolyte. Figure 8 shows a rapid decrease in time of the R_p for the coating during the first hours of immersion (from 150 to 100 $k\Omega\text{ cm}^2$ during the first 100 hours) that illustrates some penetration within the confined nanoporous to the substrate.

Nevertheless, for longer immersion times, the R_p do not decrease any longer and a small recovery can be observed.

The R_p results are in agreement to the evolution of the total impedance as can be clearly observed in figure 9 where the value of the modulus of the impedance ($|Z|$) at 0.382 mHz are plotted as a function of the immersion time for both the SS and $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ samples. The impedance of the coatings is one order of magnitude larger than the steel and these values remain very stable during the length of the immersion experiments.

Figure 9. Modulus of the impedance value at the lowest frequency (0.382 mHz) as a function of the immersion time for both samples immersed in Hartman solution. KK analysis indicated that the measurements were reliable even at the low frequency range.

3.4 Ellipsometry

In order to elucidate if the different response of the niobium oxide films when immersed in the Hartman solution was related to the adsorption of the lactate on its surface, ellipsometry was used. Figure 10 shows the changes of the Δ ellipsometric angle (which is more sensitive to thickness variations) with time, for both the coating and substrate, as the immersion time increased up to 2400s. The change in Δ ($\delta\Delta$) corresponds to the difference between the Δ values in Hartman and Δ values in NaCl (i. e., no organic molecule, which correspond to our baseline) for each surface.

Figure 10. Kinetic ellipsometric spectra showing the variation in Δ ellipsometer angle as the lactate from the Hartman solution is adsorbed on both sample's surfaces.

Figure 10 shows that the Δ variation is larger for the coating than for the substrate. The $\delta\Delta$ value obtained at the end of the experiment provides information about the adsorbed surface mass density (or thickness of the layer, or amount of protein adsorbed). It can be observed that the total change in Δ for the coating is larger than for the steel substrate, suggesting a larger surface mass density of the lactic acid. Therefore, qualitatively, the results in figure 10 indicated that there is more protein adsorbed in the α -Nb₂O₅ surface than in the steel substrate.

4. DISCUSSION

In this paper, the electrochemical response of amorphous niobium oxide thin films in two physiological solutions isotonic to the human blood was presented. The coating results were compared to the response from the stainless steel substrate. The coatings were deposited by reactive magnetron sputtering without heating the substrate and this lead to an amorphous dense oxide. The films were very thin (150 nm) and nevertheless, they showed current densities and potentials reduced in comparison to the substrate, especially when the Hartman solution was used. One clear result was the adhesive failure of the coating when immersed in the NaCl. Meanwhile, the electrochemical response of the coating in the Hartman solution indicated a stable and protecting coating. Adhesive failure of PVD coatings is usually related to the intrinsic nano-porosity associated to PVD coatings, which results from the growth mechanism.

One of the main disadvantages of the PVD coatings as protection barrier for corrosion is the presence of intrinsic micro or nanometric porosity. This porosity acts as an open path for the electrolyte to reach the substrate; this initiates a localized corrosion, which is highly aggressive for the stainless steel. Moreover, the attack occurring at the film-substrate interface leads to the loss of film

adhesion and in some cases catastrophic delamination occurs. This can be seen in figure 5, where extensive film delamination was observed for the α -Nb₂O₅/SS systems when a NaCl solution was used as the electrolyte. Surprisingly, this was not the case when the physiological solution containing lactic acid was used to study the electrochemical response of the coatings/SS systems. In the later case, the results showed that the α -Nb₂O₅ coating was stable for immersion times up to 500 hours; no strong variations in the modulus of the impedance or the phase angle were observed. This demonstrates high stability of the electrochemical system with no formation of active corrosion sites, either at the coating-electrolyte interface or the substrate-electrolyte interface, which can be reached through the small pores in the coating. The presence of any of these active corrosion sites would significantly lower the modulus of the impedance and the phase angle especially at the low frequency range. Moreover, there was a good agreement between the polarization resistance results and the corrosion current density of the α -Nb₂O₅ coating, indicating an improvement in the corrosion resistance of the coated-steel.

The difference between the response on NaCl and in the Hartman solution can be explained examining the ellipsometric results; there is a fast adsorption of the organic molecule on both surfaces, but the amount adsorbed on the coating is larger than on the steel. Moreover, the electrochemical stability observed for the coating in the Hartman solution, as opposite to the catastrophic effect observed in the NaCl, might be explained assuming that the lactic acid molecules block-out the porosity of the coatings. Therefore, there is synergetic effect which leads to the observed high corrosion resistance of the coatings in Hartman; this may also explain the more negative phase angle showed for the samples after 155 hours of immersion, i. e. after completed blocking of the pores has occurred. The lactate molecule is able to cover the surface and also penetrate into the pores due to its small size, about 0.5 nm along the larger axis impeding the pass of the electrolyte. A similar phenomenon was proposed by Assis et al.[14] to explain the corrosion behavior of a Ti-Nb alloy when immersed in three different physiological simulated fluids, the adsorption and penetration into the porous oxide layer of the organic molecules was confirmed by surface analysis. The adsorption of organic molecules on metal oxides can occur by chemisorption or physisorption, and once they are adsorbed they can interact to form precipitates as well as ternary surface complexes with cations, giving an absorbed passive layer, which will also enhanced the corrosion resistance of the material.

The contradiction between the catastrophic fail of the films when immersed in pure NaCl solutions and the good resistance presented in the Hartman solution shows the importance of evaluating the materials in appropriate electrolytes [15].

5. CONCLUSIONS

Amorphous niobium oxide films deposited on stainless steel substrates were produced by magnetron sputtering to evaluate the corrosion resistance provided by the coating when immersed in simulated physiological fluids. The results obtained in this work suggested that the adsorption of small organic molecules on the surface of the α -Nb₂O₅ forms a passive layer, which blocks-out the intrinsic porosity of the coatings, leading to large impedance values of the coatings even after large immersion

times. The EIS analysis showed that the polarization resistance of the coatings was one order of magnitude larger than the SS, and therefore the corrosion rate of coated-SS should be significantly reduced. Note that even with such good behavior in Hartman, we cannot conclude that the coating is a good candidate for corrosion protection of biomedical implants, analysis using more complex electrolytes or electrolytes containing larger organic molecules or concentrations should be done before reaching any conclusion. However, a relevant result from this research was to establish the large differences in the corrosion behavior of the surfaces depending on the medium composition, striking the importance of in-vitro testing biomaterials using electrolytes that really simulated the functional environment for a particular application.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from DGAPA-PAPIIT projects IN102907-IN103910 and CONACYT P45833 is gratefully acknowledged. P.N. Rojas acknowledges to the CONACYT for a PhD scholarship. Special thanks to the technicians O. Novelo and H. Zarco.

References

1. A. Balamurugan, S. Rajeswari, G. Balossier, A. H. S. Rebelo, and J. M. F. Ferreira, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* 59, 855-869 (2008).
2. M. Sivakumar, U. K. Mudali, and S. Rajeswari, *Steel Res* 65, 76-79 (1994).
3. M. A. Malik, P. J. Kulesza, and G. Pawlowska, *Electrochimica Acta* 54, 5537-5543 (2009).
4. M. T. Duffy, Zaininge.Kh, and C. C. Wang, *Journal of the Electrochemical Society* 115, (1968).
5. A. Shahryari, S. Omanovic, and J. A. Szpunar, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* 28, 94-106 (2008).
6. M. Fenker, M. Balzer, H. Kappl, and O. Banakh, *Surface & Coatings Technology* 200, 227-231 (2005).
7. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 79A, 166-175 (2006).
8. G. Ramirez, S. E. Rodil, S. Muhl, D. Turcio-Ortega, J. J. Olaya, M. Rivera, E. Camps, and L. Escobar-Alarcon, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356, 2714-2721 (2010).
9. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, *Corrosion Science* 45, 1243-1256 (2003).
10. E. J. Giordano, N. Alonso-Falleiros, I. Ferreira, and O. Balancin, *Rem-Revista Escola De Minas* 63, 159-166 (2010).
11. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, and A. Matthews, *Corrosion Science* 45, 1257-1273 (2003).
12. P. A. Cuypers, J. W. Corsel, G. M. Willems, and W. T. Hermens, *Abstr Pap Am Chem S* 192, 32-Coll (1986).
13. B. Tutunaru, A. Patru, I. Bibicu, and M. Preda, *J Optoelectron Adv M* 9, 3400-3404 (2007).
14. S. L. Assis, S. Wolyneec, and I. Costa, *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion* 59, 739-743 (2008).
15. S. Virtanen, I. Milosev, E. Gomez-Barrena, R. Trebse, J. Salo, and Y. T. Konttinen, *Acta Biomaterialia* 4, 468-476 (2008).