



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

**“Evaluación electroquímica de películas de  $\text{TiO}_2$  depositadas sobre  
aleaciones de magnesio”**

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

PRESENTA:  
FÍS. BENJAMÍN MILLÁN RAMOS

TUTOR PRINCIPAL  
DRA. SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR  
DR. STEPHEN MUHL SAUNDERS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES  
DRA. PHAEDRA SURIEL SILVA BERMUDEZ  
INSTITUTO DE NACIONAL DE REHABILITACIÓN

**Ciudad de México, Enero del 2019**



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.

# Contenido

Contenido.....	1
Resumen.....	3
Agradecimientos.....	5
Capítulo 1 Introducción .....	7
Capítulo 2 Antecedentes .....	8
Hipótesis.....	13
Objetivo General .....	13
Objetivos específicos .....	13
Capítulo 3 Evaporación catódica en radiofrecuencia .....	14
3.1 Evaporación catódica.....	14
3.2 Energía del proceso de evaporación catódica. ....	15
3.3 Plasmas y sistemas de evaporación catódica.....	18
3.4 Depósito por evaporación catódica reactiva .....	22
Capítulo 4 Técnicas de Caracterización de Películas Delgadas .....	25
4.1 Difracción de Rayos X en películas delgadas .....	25
4.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM).....	27
Capítulo 5 Corrosión y Técnicas electroquímicas .....	32
5.1 Polarización Potenciodinámica en el Mg.....	37
Capítulo 6 Procedimiento Experimental .....	44
6.1 Aleaciones de Magnesio .....	44
6.2 Preparación de los substratos.....	46
6.3 Depósito de Películas .....	47
6.4 Mediciones Electroquímicas .....	49
Capítulo 7 Resultados .....	51
7.1 Región de Homogeneidad .....	51
7.2 Tasa de depósito de Ti.....	53
7.3 Tasa depósito de TiO <sub>2</sub> . ....	54

7.4 Morfología, composición y estructura.....	55
7.5 Potencial a circuito abierto y polarización potenciodinámica .....	61
7.5.1 Aleaciones de Mg1 sin películas delgadas .....	61
7.5.2 Aleaciones de Mg1 con películas de TiO <sub>2</sub> .....	63
7.5.3 Aleaciones de Mg1 con películas de Ti-TiO <sub>2</sub> .....	65
7.5.4 Aleaciones de Mg2 sin películas delgadas .....	70
7.5.5 Aleaciones de Mg2 con películas de TiO <sub>2</sub> .....	71
7.5.6. Aleaciones de Mg2 con películas de Ti-TiO <sub>2</sub> .....	73
7.6 Reproducibilidad .....	78
7.6.1 Reproducibilidad en Agua desionizada.....	78
7.6.2 Reproducibilidad en Solución Hartmann.....	80
7.7 Topografía después de las mediciones de PDP .....	82
Discusión.....	91
Conclusiones .....	97
Capítulo 8 Referencias.....	98

## Resumen

El magnesio (Mg) y sus aleaciones emergen como una de las mejores opciones, dadas sus propiedades, a considerarse en aplicaciones ortopédicas, específicamente en elementos de fijación ósea biodegradables. Esto es debido a que las aleaciones basadas en Mg tienen propiedades mecánicas (densidad, límite elástico, resistencia a la tracción, elongación de ruptura y módulo elástico) similares al hueso comparando con otras aleaciones biodegradables, implantes permanentes, cerámicos y polímeros. A pesar de sus muchas ventajas, la mayor limitación de las aleaciones basadas en Mg como materiales biomédicos es su alta tasa de corrosión. La corrosión en un medio biológico resulta en la formación de  $H_2$  gaseoso a una velocidad demasiado rápida para ser tratada por el tejido huésped [1]. Además, el cambio en el pH alcalino en la región que rodea la superficie corroída también es una preocupación para aplicaciones biomédicas [2]. Por estos inconvenientes se considera emplear un recubrimiento sobre el magnesio y sus aleaciones como estrategia para mejorar la respuesta a la corrosión y la biocompatibilidad.

En este trabajo se evalúa si las películas de óxido de titanio depositadas por evaporación catódica pueden funcionar como una barrera ante la corrosión para aleaciones de magnesio. Se consideran dos recubrimientos, una película sencilla de  $TiO_2$  y una película tipo bicapa Ti- $TiO_2$ , con el Ti como capa intermedia (buffer). Las cuales son depositadas en dos aleaciones de magnesio MgZnCa (Mg1 y Mg2) producidas por el Helmholtz Magnesium Research Center. Empleando la técnica de evaporación catódica RF se deposita la capa buffer de Ti cuyo espesor varía entre los 0 y 96 nm, posteriormente se deposita una película delgada de dióxido de titanio, para la cual se consideran dos espesores, 129 nm y 258 nm. De esta manera se busca reducir la respuesta corrosiva de las aleaciones cuando se encuentran inmersas en un medio agresivo como el suero estandarizado Hartmann (H). Las técnicas electroquímicas empleadas para estudiar la respuesta corrosiva fueron potencial de circuito abierto (OCP) y polarización potenciodinámica (PDP). Se realizó un ajuste de los resultados experimentales a la ecuación de Butler-Volmer en agua desionizada (AD) y un ajuste de Tafel sólo considerando la rama catódica en solución Hartmann, de esta manera determinando el potencial y la densidad de corriente de corrosión ( $E_{corr}$  e  $I_{corr}$ ). Además, se analizó la superficie de las películas antes y después de que se llevaran a cabo las mediciones electroquímicas empleando difracción de rayos X (DRX) y micrografías obtenidas con microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

Los resultados indican que las aleaciones Mg1 y Mg2 presentan una respuesta comparable con otras reportadas en la literatura. El efecto de las películas de  $\text{TiO}_2$  en las aleaciones de magnesio no mejora de manera importante la respuesta, pero si presentan densidades de corriente de corrosión ligeramente menores en la muestra Mg1- $\text{TiO}_2$ (258) en AD, así como un potencial más positivo. Los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  sobre la aleación Mg2 también presentan densidades de corriente de corrosión menores que el sustrato de Mg2 en AD y solución Hartmann. El efecto de la capa buffer de Ti provocó un incremento en los valores de  $I_{\text{corr}}$  con recubrimiento conforme el espesor de la capa incrementaba. Esto se debe al par galvánico Mg-Ti que se forma y a la corrosión que se da de forma localizada.

Como trabajo a futuro se recomienda analizar otras opciones en la limpieza de los sustratos, estudiar el efecto de la topografía en la respuesta a la corrosión, así como la inclusión de otros elementos en la capa intermedia para mejorar la adherencia y protección a la corrosión de las películas depositadas.

## Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a mis padres, por su generosidad, constante apoyo, guía y amor. Todo el esfuerzo que he realizado para alcanzar este punto, no se compara con los años de lucha incesante que han librado para brindarme la oportunidad de realizarme. También quiero agradecer a mis hermanos Elizabeth, María, Samuel Carlos, Jorge, Lupita y Rosa por acompañarme haciendo la vida más divertida, sus palabras de aliento nunca faltaron y el cariño siempre fue fuente de ánimo para seguir trabajando.

Diana, tu constante apoyo y amor me inspiraron para superar muchos contratiempos, te agradezco todo lo que me has compartido.

A mis grandes amigos, que conocí ya hace años cuando realizaba mis estudios de licenciatura: Omar, Pedro, Alan, Hector, Norberto, Gustavo, Javitt, Amilkar, Lupe, Julio y a las amistades más recientes que pude formar con David y Juan Pablo, a todos ellos por acompañarme en los momentos de risa y en las numerosas horas de estudio. Y a tantos más amigos que con algún detalle me compartieron de sus fuerzas para seguir.

Por supuesto, quiero agradecerle a la Dra. Rodil por su tiempo, todas sus enseñanzas y su gran paciencia durante todos mis estudios de maestría. A la Dra. Silva y al Dr. Muhl por sus comentarios y tutoría durante el desarrollo de este trabajo. Y a todos los revisores por ayudarme a alcanzar una mejor conclusión de este trabajo de investigación.

Quiero agradecer a todos mis profesores en la maestría por sus enseñanzas y compromiso. A la UNAM por siempre brindarme una oportunidad de superación y constante desarrollo. Y al CONACyT por la beca que me brindo durante dos años.

Por último, quiero agradecer a la vida que me es generosa y a todas las personas que me compartieron de sí, cada grano de arena pesa.

*Ami Amada Familia*



# Capítulo 1 Introducción

En el área de implantes médicos para reparación ósea y traumas hay una necesidad muy específica de diseñar dispositivos de fijación ósea que puedan degradarse lo suficientemente lento para que el hueso se repare en su totalidad sin necesidad de retirarlas posteriormente. Actualmente se utilizan piezas poliméricas bioabsorbibles, las cuales carecen de suficiente fortaleza mecánica, sin embargo. Estas piezas biodegradables o dejar las piezas de fijación metálicas son las únicas opciones para evitar una segunda operación en pacientes adultos. Cabe mencionar que los dispositivos metálicos no son una solución en menores de edad, ya que al estar aún en crecimiento el mantener la placa metálica o tornillos de fijación puede provocar deformación en los huesos. Las aleaciones de magnesio bioabsorbibles parecen ser la mejor opción para su uso en aplicaciones ortopédicas, pero a pesar de muchos esfuerzos aún no se ha logrado controlar su velocidad de corrosión para acoplarla con el proceso de reparación ósea, así como reducir la formación de burbujas de hidrógeno e iones  $\text{OH}^-$  [1].

En este trabajo se plantea estudiar el problema de la biocompatibilidad del Mg y sus aleaciones desde la perspectiva de la modificación de su superficie, utilizando un recubrimiento basado en óxido de titanio. Se engloban dos ideas; el uso de magnesio de ultra-alta pureza con microestructuras y composición bien controladas producidas por el Helmholtz Magnesium Research Center y los recubrimientos de óxido de titanio. La hipótesis planteada para este trabajo es que los recubrimientos de óxido de titanio depositados sobre las aleaciones de Mg nos permitirán acoplar los tiempos de degradación con el tiempo de regeneración ósea, ya que el  $\text{TiO}_2$  funciona como un recubrimiento que inhibe la corrosión, y a su vez promueve la diferenciación de células mesénquimales hacia el fenotipo de osteoblastos [3]. Por otro lado, se propone que al agregar una capa intermedia de titanio entre el magnesio y el  $\text{TiO}_2$  se mejore la adhesión película-substrato y en caso de ruptura del  $\text{TiO}_2$ , el Ti se pasive evitando zonas de corrosión localizadas, como se ha observado con recubrimientos como los poliméricos y los basados en fosfato de calcio [4], [5]. Finalmente, otra ventaja es que el método de depósito propuesto (evaporación catódica con magnetrón) no es afectado por las propiedades mismas del Mg, es decir, su alta reactividad química y bajo punto de fusión. Para los recubrimientos poliméricos, el inconveniente es el uso de solventes con los cuales el Mg reacciona y para los fosfatos de calcio, la limitante es que sintetizar un buen recubrimiento cerámico requiere de altas temperaturas. El depósito de  $\text{TiO}_2$  por evaporación catódica con magnetrón es un tema que se ha trabajado extensamente dentro del grupo PLASNAMAT, por lo que ya se han

identificado las condiciones requeridas para su crecimiento. El  $\text{TiO}_2$  se ha seleccionado debido a su respuesta biológica evaluada en diversos trabajos. Dichos trabajos han demostrado que las películas amorfas de  $\text{TiO}_2$  promueven la osteogénesis (síntesis de matriz ósea), osteoconducción (migración de los osteoblastos en el material) y la osteoinducción (diferenciación hacia el fenotipo osteoblástico) [3], [6]–[8].

En esta tesis se presentan los resultados de la evaluación electroquímica de películas de óxido de titanio depositadas sobre aleaciones de magnesio. La corrosión in-vitro se evalúa utilizando técnicas electroquímicas y se busca encontrar las condiciones de espesores de las películas que permitan controlar la velocidad de degradación para hacerla compatible con el tiempo de regeneración del hueso después de sufrir una lesión.

## Capítulo 2 Antecedentes

En la cirugía ortopédica reconstructiva se usan diversos dispositivos médicos como tornillos, placas y clavos de fijación o compresión ósea, los cuales permiten la autoreparación del tejido óseo. Los dispositivos de fijación son convencionalmente metálicos, ya que para la regeneración ósea se requiere que el hueso esté sometido a esfuerzos compresivos, lo que demanda que los materiales de fijación tengan propiedades mecánicas suficientes para soportar dichos esfuerzos.

Los implantes metálicos son preferidos por su alta fortaleza mecánica y dureza, la cual los hace superiores a los polímeros y compuestos polímero-cerámicos [9]. Los implantes ortopédicos metálicos pueden ser clasificados como permanentes (e.g. prótesis de rodilla o cadera) e implantes temporales. En la actualidad las piezas de fijación metálicas (implantes temporales) se colocan y no se retiran del paciente simplemente por no someterlo a una segunda cirugía, aunque de forma ideal deberían ser retiradas. Esta situación es más crítica cuando se trata de pacientes aún en crecimiento.

Los metales biocompatibles más utilizados son el acero inoxidable, el titanio y aleaciones de cobalto-cromo. Sin embargo, hay algunos problemas asociados con el uso de estos implantes.

El primero incluye la incompatibilidad de las propiedades mecánicas de las aleaciones metálicas y el hueso; por ejemplo, estas aleaciones metálicas tienen un mayor módulo elástico que el hueso. En condiciones *in vivo*, las diferencias mecánicas entre el hueso y el implante conducen a un fenómeno clínico conocido como “stress shielding” (disminución de la transferencia de carga) [2]. En el cual, el implante soporta gran parte de la carga y el hueso que lo rodea experimenta una reducción en los esfuerzos a los que tendría que ser sometido, desencadenando la reabsorción del tejido óseo circundante. Para abordar este problema, se han manufacturado aleaciones metálicas (Co-Cr-Mo, Ti-6Al-4V) con porosidad con la finalidad de reducir la diferencia entre el módulo elástico del metal y el hueso [10].

Hay una variedad de técnicas disponibles para producir una estructura porosa, como polvos metálicos sintetizados, inyección de gas al metal fundido, proyección térmica, uso de agentes espumosos, etc. No obstante, el desarrollo de implantes metálicos porosos sufre de limitaciones como fragilidad, impurezas de fases y control limitado sobre el tamaño, forma y distribución de la porosidad.

El segundo problema asociado con los implantes metálicos es el desgaste mecánico y la corrosión asociada con la implantación a largo plazo en el cuerpo humano. Esto resulta en la liberación de iones metálicos tóxicos (cromo, níquel, cobalto, etc.) en el cuerpo, lo cual puede detonar respuestas del sistema inmune no deseadas, reduciendo la biocompatibilidad de dichos implantes [11].

Tales inconvenientes han obligado a investigadores y médicos clínicos a buscar implantes biodegradables, los cuales solo permanezcan durante el tiempo apropiado para reparar el daño.

Los cerámicos son materiales no metálicos inorgánicos y han sido empleados en aplicaciones de ingeniería de tejido duro; son conocidos colectivamente como biocerámicos [12]. Estos poseen propiedades deseables para aplicaciones médicas como i) estabilidad termoquímica, ii) buena resistencia al desgaste, iii) son fácilmente moldeables. Además, son biocompatibles, no tóxicos y no inmunogénicos [13], [14]. Sin embargo, los biocerámicos como la hidroxiapatita (HAP) son frágiles y poseen una resistencia a la tracción baja comparada con las aleaciones basadas en Mg [15].

Los materiales poliméricos han sido los más empleados en aplicaciones para la regeneración de tejido debido a su ductilidad, biocompatibilidad y su naturaleza biodegradable. Los polímeros están compuestos de pequeños monómeros que se repiten y le dan sus propiedades características. El grado de entrelazado de los

monómeros determina la naturaleza fisicoquímica de los polímeros. En general, los materiales poliméricos son clasificados en sintéticos y naturales.

Los polímeros sintéticos como los poliésteres alifáticos pueden ser sintetizados en condiciones controladas para regular las propiedades como su peso molecular y derivatización, permitiendo su uso en aplicaciones biomédicas. Los polímeros naturales tales como colágeno y proteínas basadas en gel, derivados del ácido hialurónico, los polisacáridos de quitosano y la heparina se han utilizado con éxito en diversas aplicaciones de ingeniería de tejidos [16]. Los polímeros naturales comparten propiedades similares a los materiales biológicos, por lo que podrían promover la reparación de tejidos mediante la adhesión directa de células. Ambas clases de polímeros pueden ser modificados químicamente para producir estructuras e implantes biomédicos con tasas de degradación controlada [17]. Más aún, muchos reportes muestran que los subproductos de los polímeros biodegradables son altamente compatibles. Estos polímeros pueden emplearse de varias formas y tamaños, como discos, varillas, balines, pacas, películas y fibras según se requiera. Algunas aplicaciones incluyen estructuras biodegradables, materiales de injerto óseo, alfileres, tornillos y soportes de carga. A pesar de poseer muchas de las propiedades ideales, los polímeros poseen baja fortaleza mecánica comparada con los biocerámicos o los metales biocompatibles, limitando su aplicación en la reparación del tejido óseo. Sin embargo, han sido ampliamente empleados en ingeniería de tejido suave y dispositivos médicos de baja carga [18].

Los metales biodegradables tienen varias ventajas cuando se usan en dispositivos de fijación ortopédica (tornillos, clavijas, etc.). El Mg y sus aleaciones destacan porque sus propiedades mecánicas, como el módulo de Young ( $E=41-45$  GPa) y su densidad ( $1.74-1.84\text{g/cm}^3$ ), son de gran similitud a las del hueso en comparación con otros metales biodegradables como aleaciones basadas en Fe-Mn y Zn [19]. Además, los iones de Mg son metabolitos en el cuerpo cuyo consumo diario es de 250-300 mg/día y son almacenados naturalmente en los huesos [12]. Por lo tanto, entre los metales biodegradables, la biocompatibilidad y semejanza de las propiedades mecánicas del Mg y sus aleaciones con las del hueso hace que sea adecuado para aplicaciones ortopédicas.

En particular, el Mg y sus aleaciones tienen una ventaja sobre los polímeros al presentar una fortaleza mecánica similar a la del hueso. Las propiedades mecánicas de las aleaciones basadas en Mg tienen propiedades mecánicas (densidad, límite elástico, resistencia a la tracción, elongación de ruptura y módulo elástico) bastante similares al hueso como se muestra en la Tabla 2-1, en ella se compara con otras aleaciones biodegradables, implantes permanentes,

cerámicos y polímeros [2]. A pesar de sus muchas ventajas, la mayor limitación de las aleaciones basadas en Mg como materiales biomédicos es su alta tasa de corrosión [20]. La corrosión resulta en la formación de  $H_2$  gaseoso y además, el cambio del pH hacia valores altamente alcalinos en la región que rodea la superficie corroída, lo cual es una preocupación para las aplicaciones biomédicas [21], ya que son en general muy sensibles al pH.

Existen algunas estrategias para mejorar el comportamiento corrosivo y la biocompatibilidad de las aleaciones de magnesio:

- a) El uso de diferentes elementos de aleación.
- b) Optimización de la composición y microestructura, incluyendo el tamaño de grano, estructura cristalina de la fase y textura de la base metálica a través del desarrollo de procesos/métodos de manufactura.
- c) Mejoramiento de la respuesta a la corrosión y biocompatibilidad de implantes basados en Mg a través de recubrimientos protectores sobre el Mg y sus aleaciones.

**Tabla 2-1.** Implantes metálicos quirúrgicos seleccionados/propiedades físicas del material [2].

Tejido / Implante quirúrgico		Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Límite elástico (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Tensión de Fractura (%)
Hueso		1.8-2.1	104-121	110-130	0.7-3
<b>Aleaciones metálicas biodegradables</b>					
Mg y sus aleaciones	Mg puro	1.74-2.0	65-100	90-190	2-10
	AZ31	1.78	185	263	15-23
	AZ91	1.81	160	150	2.511
	WE43	1.84	170	220	2-17
Aleaciones de Fe y Mn	Fe20Mn	7.73	420	700	8
	Fe35Mn	-	230	430	32
Aleaciones basadas en Zn	Zn-Al-Cu	5.79	171	210	1
<b>Metales no biodegradables / Implantes compuestos</b>					
Acero inoxidable	SS316L	7.9	190	490	40
Aleaciones de Ti	Ti-6Al-4V	4.43	880	950	14
	Ti-6Al-7Nb	4.52	800	900	10
Aleaciones de Cr-Co	CoCr20Ni15Mo7	7.8	240-450	450-960	50
Biocerámicos	Cerámicos de Alúmina	4	-	400-580	0.12
	Hidroxiapatita sintética	3.15	-	40-200	-
<b>Poliésteres naturales y sintéticos</b>					
Naturales y sintéticos	Colágeno (cola de rata)	-	-	2.6-605	7.40-26.74
	PLGA	1.30-1.34	3.8-26.6	13.9-16.7	5.7
	PCL	1.145	8.37-14.66	68.45-102.7	22.8-28.3
	PLA (67 Kda)	1.8	70	59	7.0
	PLA-59 Kda	1.64	68	58	5.0
	PLA-31 Kda	1.04	65	55	5.5

Enfocando nuestra atención en la tercera estrategia, parece adecuado considerar recubrimientos a base de titanio ya que el Ti es ideal para su aplicación en dispositivos médicos y ortopédicos debido a su estabilidad química, biocompatibilidad y capacidad de osteointegración [22]. Además, considerando que la respuesta biológica está ampliamente determinada por las propiedades superficiales, y en caso de los implantes de titanio la superficie está compuesta de una película nativa de óxido de titanio, es de esperarse que el  $\text{TiO}_2$  pueda funcionar como un buen modificador de la superficie del magnesio.

Además de la composición química de superficies, muchos otros factores físicos contribuyen a la respuesta celular, tales como la rugosidad y/o la hidrofiliidad. Por ejemplo, se ha demostrado que la rugosidad de la superficie regula la expresión de proteínas necesarias para la diferenciación osteoblástica [23] o bien que las superficies hidrofílicas promueven la liberación de algunos factores de crecimiento en el microambiente celular más que las superficies hidrofóbicas [6].

La cristalinidad tiene un efecto substancial en propiedades como la energía superficial, la carga superficial, y la estabilidad química de la capa más externa, pero no se conoce mucho sobre el efecto en el comportamiento celular. En este sentido, trabajos anteriores han analizado el efecto de la fase cristalina de la película nativa o crecida de  $\text{TiO}_2$  en la adhesión y proliferación de células. He et al. [24] en 2008 realizaron una comparación de la proliferación de osteoblastos en películas de rutilo, anatasa y óxido de titanio amorfo ( $\text{aTiO}_2$ ) depositadas sobre sustratos de silicio; los resultados sugieren un mejor desempeño de las películas de anatasa. Shokufar et al. [25] compararon el crecimiento y adhesión de osteoblastos en nanotubos de óxido de titanio amorfos y cristalinos (anatasa) de  $\text{TiO}_2$  crecidos en la superficie de sustratos de Ti-6Al-4V, encontrando una mejor respuesta en la fase cristalina.

Silva Bermúdez et al. [3] demostraron que los recubrimientos de dióxido de titanio depositados sobre sustratos de Ti tienen la capacidad de promover la diferenciación y adhesión de células madres mesenquimales. Concluyendo que es el recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  amorfo es el que presenta mayor capacidad comparado con la muestra policristalina de  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados constituyen la base de investigación por la que se propone el uso de películas delgadas de óxido de titanio amorfo como un modificador de superficie de las aleaciones de magnesio. Sin embargo, es importante mencionar que debido al calentamiento que sufre el sustrato durante el depósito por tiempos prolongados, es difícil asegurar que la cristalinidad de las películas más gruesas no se vea modificada, entonces de forma general se habla de películas de  $\text{TiO}_2$ .

## Hipótesis

Los recubrimientos de dióxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , depositados sobre aleaciones de magnesio con sus propiedades de promover la diferenciación celular y acelerar el crecimiento óseo, van a funcionar también para retardar la velocidad de corrosión del magnesio. Con el uso de las películas delgadas de diferentes espesores se logrará controlar la velocidad de corrosión para acoplarla con la velocidad de reparación del hueso y disminuir la producción de  $\text{H}_2$  y de  $\text{OH}^-$ .

## Objetivo General

Determinar si las películas de óxido de titanio depositadas por evaporación catódica pueden funcionar para disminuir la velocidad de corrosión de aleaciones de magnesio, es decir que permitan disminuir la densidad de corriente de corrosión.

## Objetivos específicos

- I. Evaluar el grado de corrosión de aleaciones de magnesio con y sin película de óxido de titanio con diferentes espesores utilizando técnicas electroquímicas.
- II. Determinar el grado de corrosión de las muestras de magnesio al tener un recubrimiento tipo bicapa de  $\text{Ti-TiO}_2$ , considerando diferentes espesores relativos  $\text{Ti/TiO}_2$ .

## Capítulo 3 Evaporación catódica en radiofrecuencia

La técnica de depósito empleada en el desarrollo del presente trabajo es evaporación catódica en radiofrecuencia comúnmente conocida como magnetron sputtering RF (nombre en inglés), por lo que a continuación se presenta una breve introducción a algunas de sus características.

### 3.1 Evaporación catódica

La evaporación catódica es una técnica empleada comúnmente para erosionar superficies o depositar películas. El depósito por evaporación catódica es usado para crecer películas en obleas semiconductoras, medios magnéticos, así como para recubrir herramientas y superficies de corte. También se emplea para formar recubrimientos reflejantes sobre ventanas de vidrio, para recubrir el interior de bolsas de plástico y superficies de partes de automóviles, y para un gran número de otras aplicaciones [26].

La técnica de evaporación catódica requiere de un plasma que genera especies cargadas, las cuales son aceleradas con un campo eléctrico hacia la superficie de un material (blanco), el cual se quiere atomizar. La evaporación catódica es el proceso de erosión de la superficie del blanco causado por los iones energéticos del plasma que inciden sobre él, desprendiendo átomos o moléculas. El depósito por evaporación catódica consiste en la acumulación de estos átomos o moléculas que han sido desprendidos del blanco sobre una pieza, a la cual se quiere recubrir (substrato) [27].

La evaporación catódica ocurre cuando los iones (o partículas cargadas) inciden sobre el blanco con suficiente energía para arrancar a los átomos de la superficie. La eficiencia de la evaporación catódica ( $Y$ ) es la razón del número de partículas emitidas por especie incidente.

$$Y = \frac{\# \text{ de partículas emitidas}}{\# \text{ especies incidentes}}$$

Básicamente para todos los casos prácticos, la evaporación catódica casi siempre utiliza bombardeo de iones, ya sean iones de un gas inerte como  $Ar^+$  o  $Kr^+$ , o



pequeños iones moleculares como  $N_2^+$ ,  $O_2^+$ , entre otros. El proceso por el cual se arrancan los átomos del blanco se basa en la transferencia de momento y energía cinética de la especie incidente a los átomos de la superficie, y es independiente de la carga de la partícula.

El proceso de evaporación catódica se muestra en la Figura 3-1. El ion incidente impacta sobre átomos cercanos o de la superficie del sólido y debe poseer la energía suficiente para romper los enlaces y desalojar los átomos.

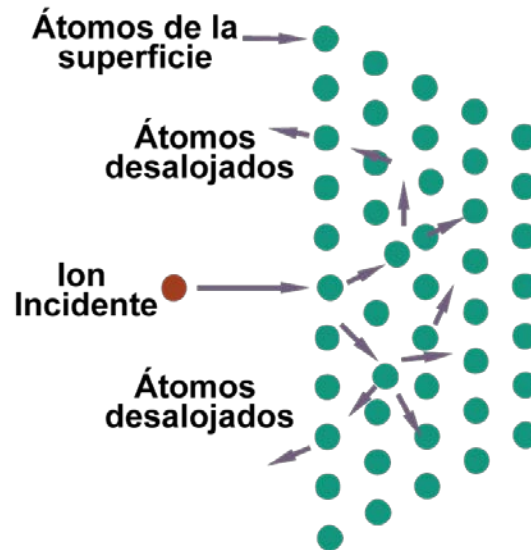


Figura 3-1. Esquema del proceso de evaporación catódica.

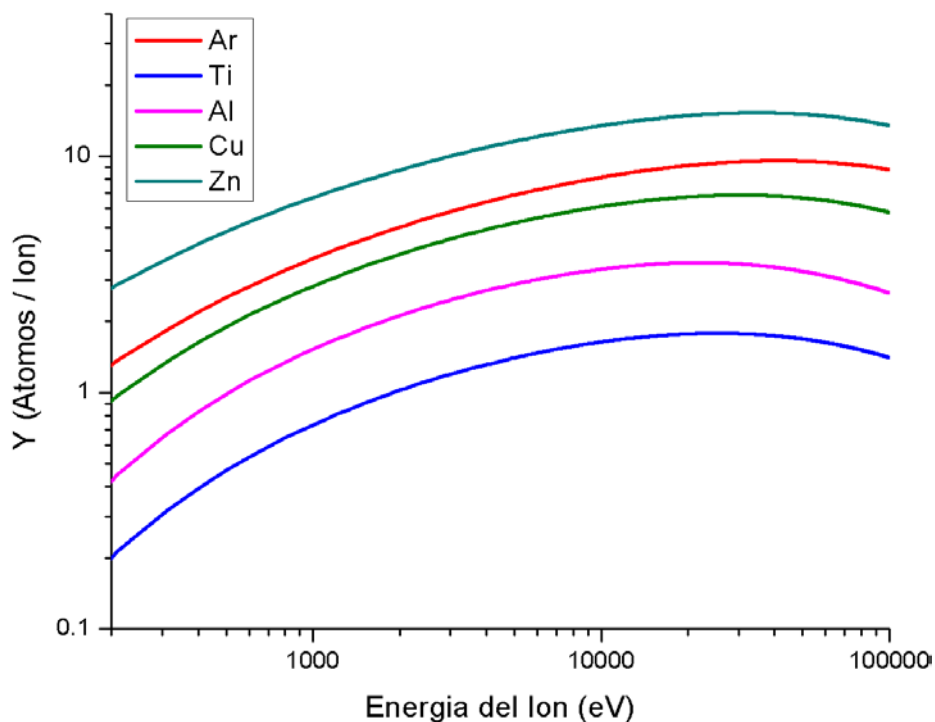
### 3.2 Energía del proceso de evaporación catódica.

La evaporación catódica puede clasificarse de manera general en cuatro rangos de energía, desde energías cercanas a la de enlace hasta varios MeV [26].

- Muy bajas energías.* A energías de incidencia de unos pocos eV o hasta unos 30-50 eV, el proceso de evaporación catódica es de muy baja eficiencia.
- Régimen de energía Knock-on.* Este es el régimen en el que se realizaron los depósitos de las películas delgadas estudiadas en el presente trabajo. Las energías de incidencia varían entre 40 y 1000 eV, por lo que la partícula incidente tiene energía suficiente para desalojar decenas de cientos de átomos. La secuencia de la colisión es errática, y depende del sitio donde incide la partícula incidente, pero después de la primera colisión, la partícula incidente y

la impactada se mueven hacia el interior del material causando más colisiones. Eventualmente, estas colisiones Knock-on pueden resultar en la eyección de un átomo cercano a o de la superficie del sólido. Knock-on es el rango de energía empleado en la práctica en la mayoría de las aplicaciones. Algunas características de la evaporación catódica Knock-on:

1. La eficiencia de la evaporación catódica incrementa linealmente (aproximadamente) con la energía del ion incidente (Figura 3-2 [28]).
2. La eficiencia más alta ocurre cuando hay mayor correspondencia entre las masas de las especies incidentes y las del sólido.
3. Cambiar el ángulo de incidencia unos 50 grados respecto a la normal puede incrementar la eficiencia significativamente (de 1.5-3 veces) para la mayoría de los materiales.
4. El incremento del flujo de iones resulta en un incremento lineal del número de átomos desalojados de la superficie del material.



**Figura 3-2.** La eficiencia de evaporación catódica para varios materiales como función de la energía del ion de Ar.

Los puntos 1 y 4 sugieren que la tasa de evaporación catódica y en muchos casos la tasa de depósito por evaporación catódica aumenta al incrementar el voltaje aplicado (V). Debe mencionarse que el parámetro que se controla experimentalmente es la potencia (P), pero dado que  $P = VI$ , donde I es la corriente que fluye en la muestra, es posible tener una idea del voltaje aplicado

con una fuente de corriente directa (DC por sus siglas en inglés), en cambio es complicado conocer el voltaje aplicado a un tiempo dado en una fuente de corriente alterna (AC, por sus siglas en inglés) o radiofrecuencia (RF) [29]. Una tabla de la eficiencia de evaporación catódica de materiales comunes se muestra para bombardeo con iones de *Ar* a diferentes energías (véase Tabla 3-1 [26]).

Material	300 eV	500 eV	1000 eV
Ag	1.7	2.5	3.5
Al	0.6	0.9	1.5
Au	1.1	1.7	2.5
B	0.2	0.6	1.1
Be	0.3	0.5	0.9
C	0.1	0.3	0.6
Co	0.7	1	1.7
Cr	0.8	1.1	1.9
Cu	1.5	1.9	2.9
Fe	0.7	1	1.7
Ge	0.6	1	1.5
Hf	0.4	0.6	0.9
Mo	0.3	0.5	0.9
Nb	0.4	0.6	0.9
Ni	0.7	1.0	1.7
Pb	2.5	3.2	4
Pd	1.5	1.8	2.5
Pt	0.7	1	1.6
Re	0.4	0.6	1.0
Rh	0.7	1	1.7
Ru	0.7	1	1.7
Si	0.3	0.7	1
Sn	0.6	0.9	1.4
Ta	0.3	0.5	0.9
Ti	0.3	0.5	0.7
V	0.4	0.7	1
W	0.3	0.5	0.9
Zn	3.7	5	7

**Tabla 3-1.** Eficiencia de evaporación catódica como función de la energía del ion de *Ar* para materiales de uso común [26].

En la evaporación catódica por cascada de colisiones la energía de los iones que inciden se encuentra en el rango de 1 keV hasta unos 50 keV, la partícula incidente posee suficiente energía para romper todos los enlaces entre átomos en una región esférica alrededor del sitio de impacto. Mientras que este régimen generalmente tiene mayor eficiencia que el Knock-on, las energías (y voltajes) más altas hacen impráctico el empleo a escala industrial.

c. *Implantación a alta energía.* Iones con energías mayores a 50 keV, la partícula incidente puede viajar bastante dentro del bulto del sólido antes de transferir su energía. Mientras que de esta manera se puede provocar un daño significativo a una micra o más desde la superficie, muy poco o nada de evaporación catódica ocurre, debido a que la energía es depositada muy lejos de la superficie. Además, la partícula incidente frecuentemente resulta atrapada dentro de la muestra.

### 3.3 Plasmas y sistemas de evaporación catódica

Realizar evaporación catódica de la superficie de un material es un proceso mucho más sencillo de llevar a cabo si se emplean iones que átomos neutros, la energía de estos debe ser del rango de cientos de eV. Los iones responden a campos eléctricos y es muy sencillo configurar un voltaje para acelerarlos según sea necesario dentro de una cámara de vacío. Hay dos clases de sistemas empleados para generar iones: plasmas y haces de iones. La única diferencia importante es que, en la fuente de plasma, la superficie a ser bombardeada está inmersa en el plasma, y en el caso del haz de iones, el plasma se encuentra separado físicamente del objetivo y un haz de iones es extraído de la fuente de iones para bombardear la superficie del blanco. Algunas características de las diferentes geometrías de los sistemas de depósito por evaporación catódica se mencionan a continuación [26][29]:

- a. *Diodo planar.* El dispositivo de plasma más simple, un diodo, es simplemente un ánodo (substrato) y un cátodo (blanco) dentro de un sistema de vacío (Figura 3-3). Bajo las condiciones indicadas, con un voltaje adecuado entre los electrodos y una presión del gas apropiada, el gas cambiará a una descarga de plasma. En esta descarga, el potencial del plasma es espacialmente uniforme, y de hecho solo un poco mayor que el potencial del ánodo. Cerca del cátodo hay una región en la cual existe un campo eléctrico muy grande. Los iones son acelerados intensamente a

través de esta región y golpean el cátodo. Debido a estas colisiones (que pueden provocar evaporación catódica), algunos electrones, conocidos como electrones secundarios, son emitidos de la superficie. Estos electrones son acelerados de vuelta a través de la región y obtienen bastante energía. La cual es empleada, durante las colisiones con los átomos del gas, para formar más iones y sostener la descarga.

La eficiencia de los electrones secundarios usualmente es muy baja e independiente de los iones con energías por debajo de 1 keV. Pero los electrones secundarios son la fuente principal de energía para la descarga del plasma, y cada electrón secundario debe generar un número de iones significativo.

- b. *Diodo planar RF.* Un diodo RF y un diodo DC son visualmente iguales. La única diferencia importante es que los diodos RF operan con una fuente de poder de alta frecuencia. La frecuencia más común es 13.56 MHz, aunque se han realizado experimentos desde 60 Hz a 80 MHz o más. La mayoría de los sistemas de manufactura emplean 13.56 MHz o múltiplos simples de esta. El diodo RF opera de manera ligeramente diferente que el diodo DC; en una pequeña parte del ciclo del diodo RF, el cátodo (blanco) y el ánodo (substrato) son invertidos eléctricamente. Esto elimina la acumulación de carga en la superficie de un aislante (blanco), proporcionando alternadamente ciclos de cargas positivas (iones) y negativas (electrones). Estos ciclos permiten someter a materiales aislantes al proceso de evaporación catódica o que metales puedan ser sometidos a evaporación catódica en ambientes reactivos.

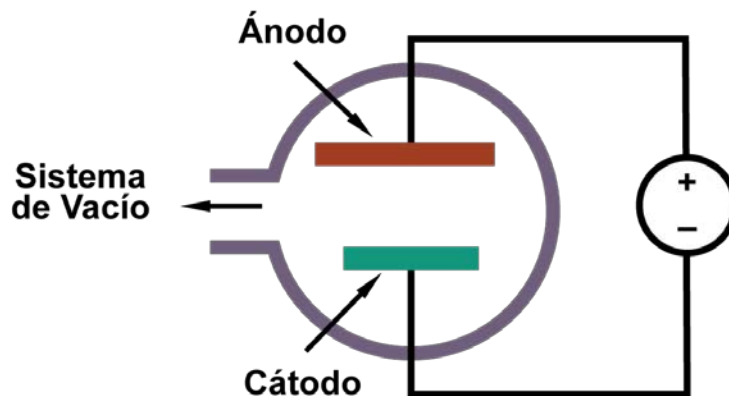
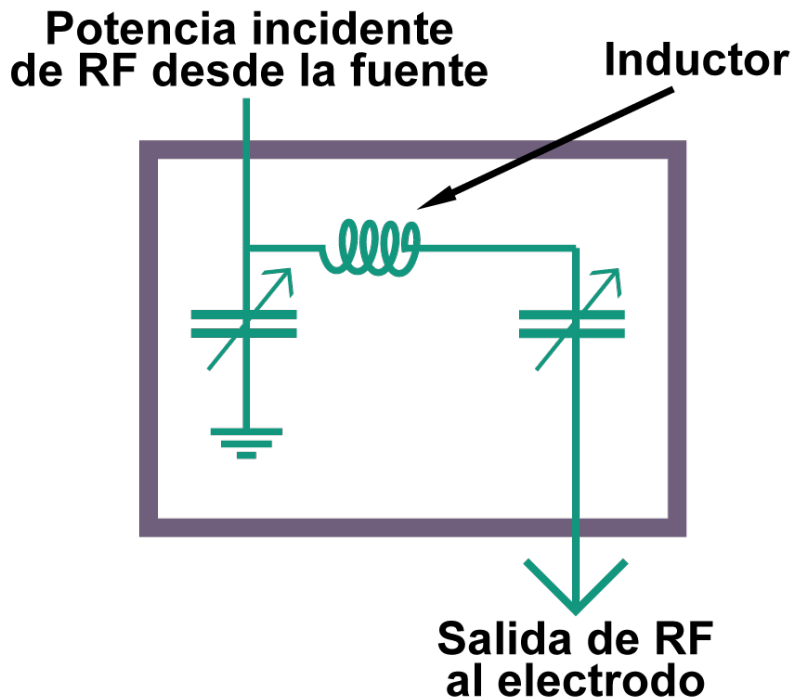


Figura 3-3. Un sistema de evaporación catódica de diodo simple.

Una segunda ventaja importante de un sistema de diodo RF es que la oscilación de los campos en el plasma resulta en un movimiento adicional de los electrones dentro del plasma. El cual ha sido descrito de diferentes maneras, aunque la analogía más interesante es la del electrón “surfeando” en las ondas del campo eléctrico en el plasma. El resultado final de este movimiento de los electrones es que la probabilidad de ionizar por colisión es incrementada para el caso de electrones secundarios, y esto resulta en un aumento en la densidad del plasma comparado con el diodo DC. El aumento en la densidad resulta en corrientes de iones más intensas hacia el blanco y un proceso de evaporación catódica más rápido.

Los sistemas de diodo RF requieren una adaptación (o emparejamiento) de impedancias para operar eficientemente. El circuito de adaptación más común se muestra en la Figura 3-4 y consiste de dos capacitores variables y un inductor. Este tipo de circuito se conoce como “L”. Una parte importante de este circuito es la ubicación del capacitor entre la bobina y el cátodo. Dada la rápida movilidad de los electrones en el plasma, el cátodo tenderá a cargarse a un voltaje negativo cuando sea expuesto al plasma.



**Figura 3-4.** Circuito de adaptación “L” empleado en un diodo RF en un sistema de evaporación catódica.

Este voltaje negativo impuesto al blanco asegura el bombardeo continuo de iones positivos y que el proceso de depósito pueda llevarse a cabo. El voltaje DC en el blanco puede alcanzar un valor máximo alrededor de la mitad del voltaje RF aplicado entre picos. Los iones en el plasma poseen demasiada inercia para responder a 13.56 MHz, así que ellos tienden a responder al voltaje DC promedio. Este voltaje DC es generalmente asociado con la energía de los iones que inciden sobre el cátodo.

- c. *Magnetron*. Un sistema magnetron emplea un campo magnético estático configurado en el cátodo. Parte del campo magnético es paralelo a la superficie del blanco. Los electrones secundarios emitidos desde el cátodo debido al bombardeo de iones son confinados por este campo magnético a moverse en una dirección perpendicular tanto al campo eléctrico (normal a la superficie) como magnético, lo cual se conoce como un arrastre  $E \times B$ . Este arrastre provoca que los electrones se muevan paralelos a la superficie del cátodo en una dirección perpendicular al campo magnético. Si el campo magnético es configurado adecuadamente, el arrastre  $E \times B$  puede ser configurado para ser cerrado, formando un circuito cerrado de electrones secundarios (Figura 3-5) [30].

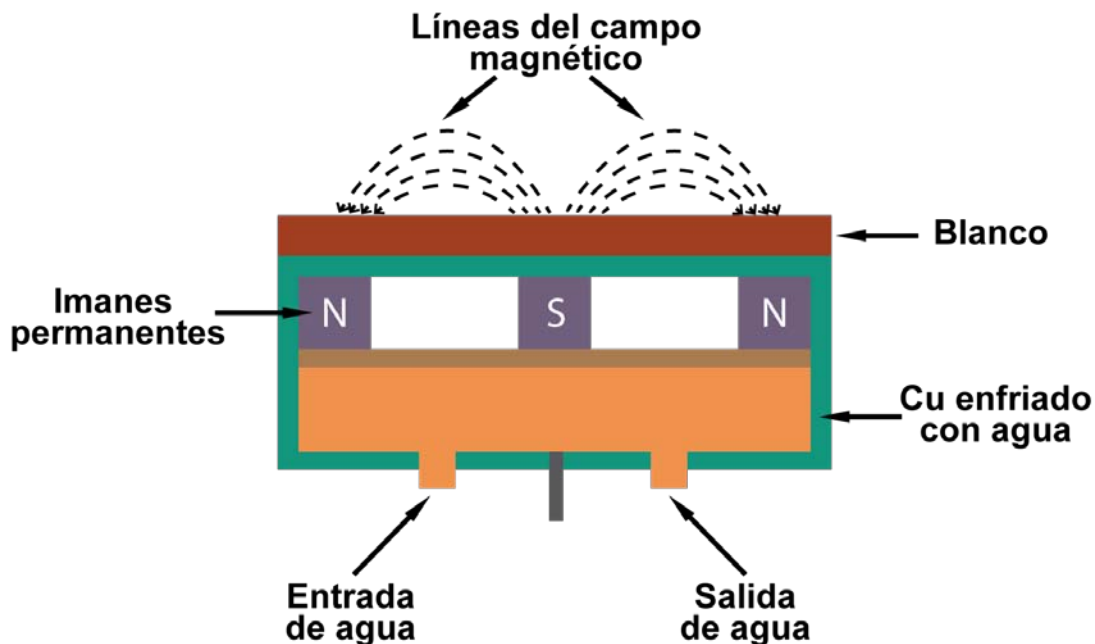


Figura 3-5. Configuración del campo magnético para un cátodo magnetron circular plano.

En este sistema es posible usar fuentes de radiofrecuencia (RF), corriente directa (DC), DC pulsada, entre otras. Por lo que la técnica es conocida como Evaporación Catódica con Magnetron RF (RF Magnetron Sputtering en inglés). En este trabajo se empleó este sistema con una fuente de radiofrecuencia (RF).

Cuando se aplica una potencia de alta frecuencia, típicamente de 13.56 MHz, entre los electrodos, los electrones responden inmediatamente a la variación del campo ya que poseen poca masa, en cambio los iones más pesados quedan confinados, es decir, que el tiempo que les toma transitar de un electrodo a otro es mucho mayor que el periodo de RF, esto provoca que ambos electrodos queden cargados negativamente.

Para mantener la neutralidad por ciclo, la onda de RF debe desfasarse en el voltaje, de tal manera que cada electrodo es polarizado positivamente por un tiempo menor al 1% del periodo de RF, atrayendo electrones y los iones responden al voltaje promedio aplicado que es aproximadamente la mitad del voltaje RF de pico a pico. Por lo que al usar una fuente RF se está realizando evaporación catódica polarizada dada la naturaleza intrínseca del sistema. Debido a este voltaje negativo promedio en el sustrato  $V_s$ , los iones inciden sobre él, puede variar entre 15 V y algunos cientos de Volts; depende de la presión, el gas empleado y la geometría del sistema.

La desventaja principal de usar una fuente RF es la baja tasa de depósito, ya que la RF rompe la trampa magnética de manera periódica, dejando escapar a los electrones, forzándolos a atravesar el campo magnético, disminuyendo la ionización del gas, y por consiguiente la tasa de depósito [31].

### **3.4 Depósito por evaporación catódica reactiva**

En la evaporación catódica la mayoría de las partículas emitidas desde el blanco, no importando si es un blanco de composición elemental o un compuesto/aleación, son emitidas normalmente como átomos y no como moléculas o cúmulos.

Es poco común que se presenten reacciones químicas de los átomos cuando viajan desde el blanco hasta el sustrato, por otro lado, los átomos apenas depositado sobre la superficie de la película pueda reaccionar químicamente con



los átomos del gas que inciden sobre la superficie para formar una película compuesta. Típicamente, un sistema como este sería operado con alguna presión parcial de un gas inerte, como Ar, y una presión parcial de especies reactivas, como O<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>. Un ejemplo común de este fenómeno es la evaporación catódica de aluminio con la presencia de oxígeno. El aluminio es reactivo con el oxígeno, y aunque el átomo de aluminio es depositado como un átomo “metálico”, puede reaccionar rápidamente en la superficie de la película para formar un óxido. Esto es comúnmente conocido como evaporación catódica reactiva.[32]

Hay dos maneras de abordar el depósito reactivo, una en la que el cátodo es una placa de metal, y la otra en la que el cátodo es un compuesto del material de interés a ser depositado, por ejemplo, un nitruro u óxido. La evaporación catódica reactiva de un blanco elemental puede ocurrir de diferentes maneras: la reacción puede darse entre las especies depositadas y las gaseosas, con especies absorbidas o con especies que están siendo co-depositadas. Por otro lado, el segundo caso normalmente es complicado por la naturaleza no conductora de muchos óxidos, y algunos blancos de nitruros, por lo que se requiere el uso de una fuente RF para el cátodo (blanco), así como también por la baja estabilidad física de muchos de estos compuestos, lo cual puede resultar en el agrietamiento y ruptura de blanco compuesto, el cual usualmente es enfriado con agua.

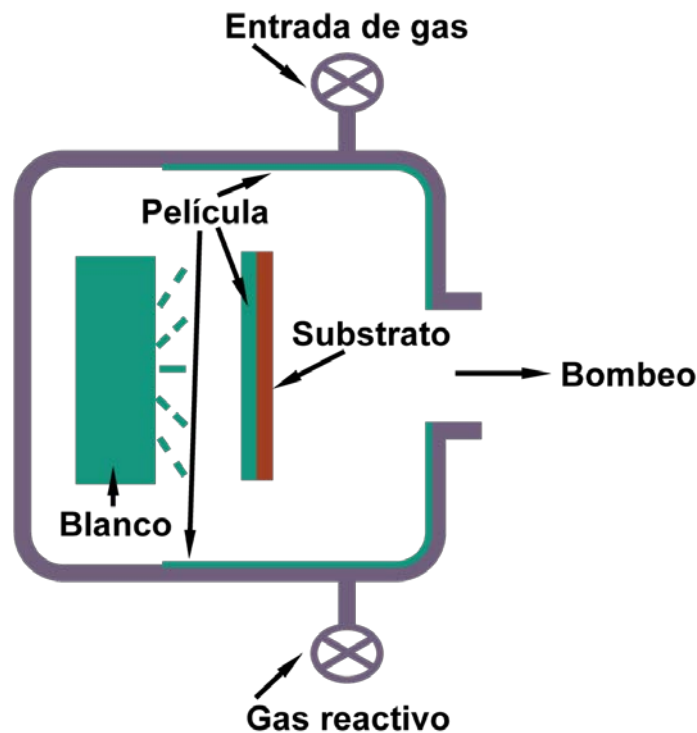


Figura 3-6. Sistema de depósito por evaporación catódica reactivo típico.

La evaporación catódica reactiva con un cátodo de metal ha recibido gran atención por ofrecer una mayor tasa de depósito en comparación con el uso de blancos compuestos, control de depósito, así como permitir el uso de una fuente DC en lugar de un RF. La evaporación catódica reactiva con blancos metálicos debe considerar la tendencia del cátodo para reaccionar, formando una delgada película en el cátodo de un nitruro u óxido, lo cual puede afectar significativamente el proceso de evaporación catódica. Un sistema de evaporación catódica reactivo se muestra en la Figura 3-6. En este sistema el cátodo (blanco) está localizado en una cámara con un sistema de vacío. Las paredes son importantes porque las películas también se depositarán sobre ellas y también reaccionarán como el cátodo y el substrato.

## Capítulo 4 Técnicas de Caracterización de Películas Delgadas

Las técnicas de caracterización consideradas en este trabajo fueron difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. A continuación, se presenta una breve introducción a algunas de ellas.

### 4.1 Difracción de Rayos X en películas delgadas

La difracción de rayos X es una herramienta que permite determinar la estructura cristalina de un material y es complementaria a otras técnicas como microscopía electrónica, difracción de electrones, métodos ópticos, entre otros.

Utiliza la interferencia de la radiación dispersada por átomos de una estructura ordenada, lo cual limita su uso en materiales con orden de corto alcance. Se puede pensar en el haz incidente de rayos X como una onda plana que interactúa con la nube electrónica de los átomos del material que se analiza, la cual es absorbida y/o dispersada. La información de la distribución de los átomos, orden de corto o largo alcance, de un material está contenida en el ángulo de dispersión,  $\Theta_{hkl}$ , y la intensidad de los puntos de interferencia provee información de la ubicación de los electrones dentro de esta distribución. La ley de Bragg determina cuando las condiciones son las indicadas para que ocurra la difracción[33].

Aunque es una técnica muy conocida, esta debe ser empleada después de haber considerado las diferencias con otras técnicas de caracterización. Por ejemplo, las ventajas de difracción de rayos X comparando con el método de difracción de electrones son:

- Es una técnica no destructiva y no se requiere preparar la muestra.
- Es posible realizar la medición en condiciones ambientales normales, o especiales como condiciones de alta temperatura o presión.
- La información obtenida respecto a la estructura promedio corresponde a áreas relativamente grandes ( $\text{mm}^2$ ).
- El daño provocado sobre materiales orgánicos debido a la radiación es bajo.
- Es posible controlar la profundidad del análisis modificando el ángulo de incidencia del haz sobre la superficie.

- Se puede caracterizar una estructura que se encuentre en la interfase.

Los dos últimos puntos son de gran importancia para el estudio de películas delgadas.

Recordemos que una película delgada es una estructura bidimensional formada sobre la superficie de un sustrato, y comúnmente existe cierta anisotropía ya sea en la dirección de apilamiento (espesor) o en la dirección del plano que define la superficie. Es por esta razón que se estudian y discuten las propiedades y características respecto a dos direcciones: la dirección de apilamiento y la del plano. Algunas de estas son la estructura cristalina, así como constantes y distorsión de la red, orientación cristalográfica, tamaño de cristal, etc. En la Tabla 4-1 se resume la información que es posible obtener según el método que se emplee [34]. El difractómetro está compuesto generalmente de 4 ejes: el eje de rotación de la muestra ( $\omega$ ), el eje de rotación en el plano ( $\varphi$ ), el eje de inclinación y el eje  $2\theta$  del detector, véase la Figura 4-1 [35]. Los ejes más comunes usados son el eje  $\omega$  y  $2\theta$ , conocidos como ejes principales. Para los cuales se puede tener un paso de rotación de  $0.0001^\circ$ . Hay un eje de rotación adicional ( $2\theta\chi$ ) el cual permite que el detector escanee en la dirección perpendicular al eje  $2\theta$ .

**Tabla 4-1.** Métodos de caracterización de películas delgadas usando un difractómetro de rayos X.

Método de medición	Eje de escaneo	Información obtenible
Fuera del plano	$2\theta/\omega$	Identificación de fase Estructura cristalina
Película delgada	$2\theta$	Identificación de fase Estructura cristalina
En el plano	$2\theta\chi/\varphi$ $\varphi$	Identificación de fase Estructura cristalina
Figura de polos	$X(\alpha), \varphi(\beta)$	Orientación preferencial
Curva Rocking	$\Omega, X, \varphi$	Orientación preferencial Cristalinidad
Mapeo de espacio recíproco	$2\theta/\omega, \omega$ $2\theta\chi/\varphi, \varphi$	Orientación epitaxial Distorsión/relajación de la película
Medición de la reflectividad	$2\theta/\omega$	Espesor, densidad y rugosidad de la película
Dispersión rasante	$2\theta/\omega$	Tamaño de partícula/poro

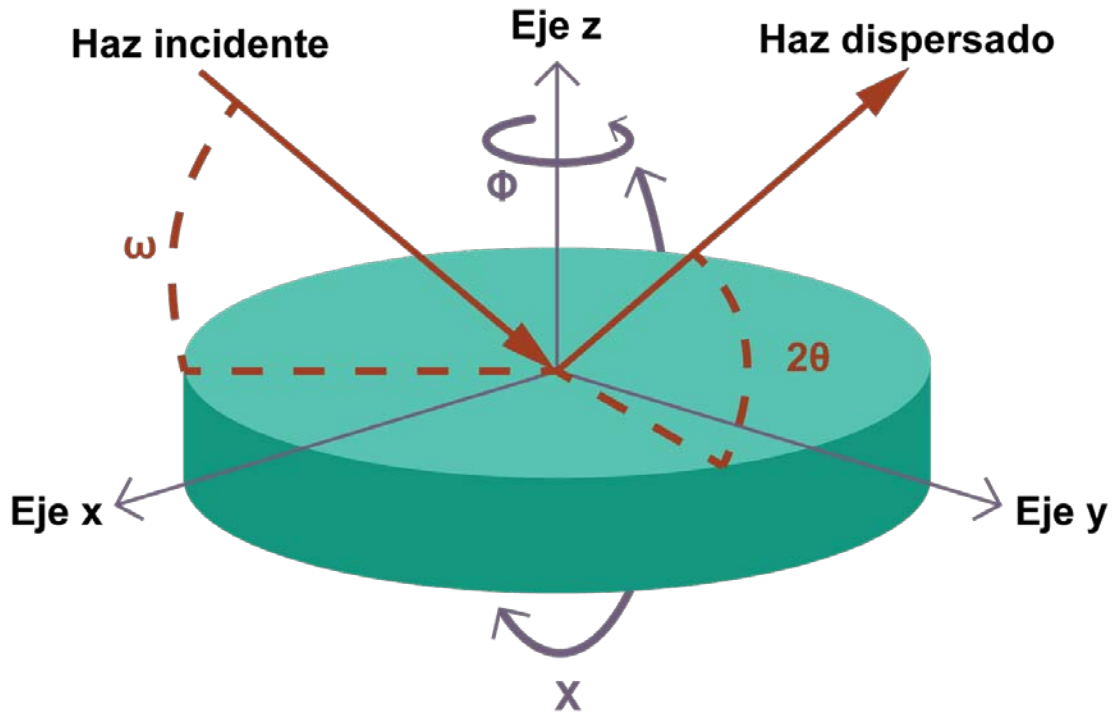
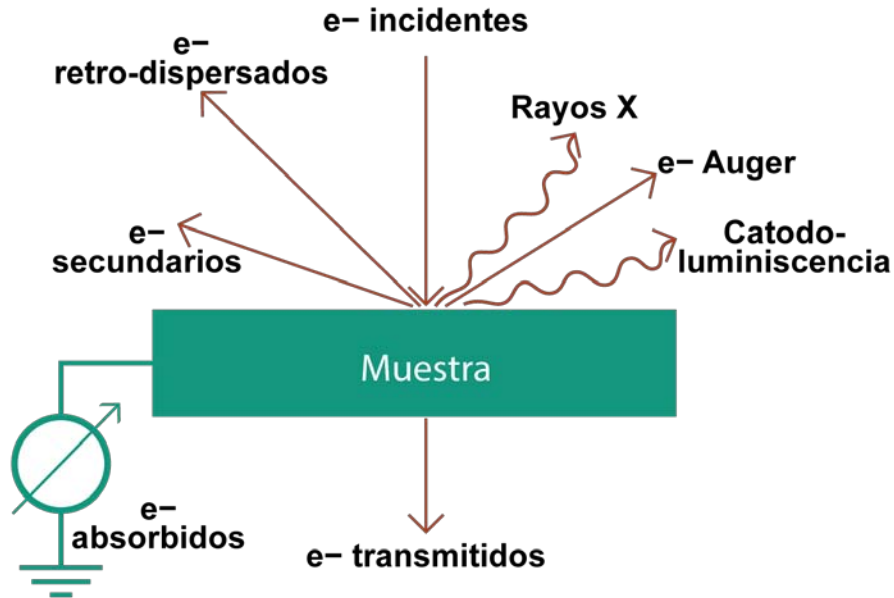


Figura 4-1. Esquema de la trayectoria del haz de rayos X y los diferentes ejes de rotación.

## 4.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM)

En el microscopio electrónico de barrido un haz de electrones de alta energía es enfocado para obtener una fina sonda que es dispersada inelásticamente cuando incide en la superficie de una muestra sólida. Los electrones dispersados inelásticamente producen una serie de señales proveniente de la muestra, las cuales pueden ser recolectadas y amplificadas. Se forma una imagen escaneando con la sonda la superficie de la muestra y se muestran una o más de las señales recolectadas en un monitor que tiene el mismo tiempo base que la sonda de escaneo [36].

La señal empleada más común es la de electrones secundarios, pero los rayos X característicos, electrones retro-dispersados de alta energía, catodoluminiscencia visible y la corriente neta del espécimen han sido usados para adquirir información microestructural de muestras examinadas en el microscopio electrónico de barrido (Figura 4-2). La creciente disponibilidad de fuentes emisoras de electrones así como de lentes electromagnéticas ha mejorado el desempeño tanto del microscopio electrónico de transmisión (TEM) como de SEM.

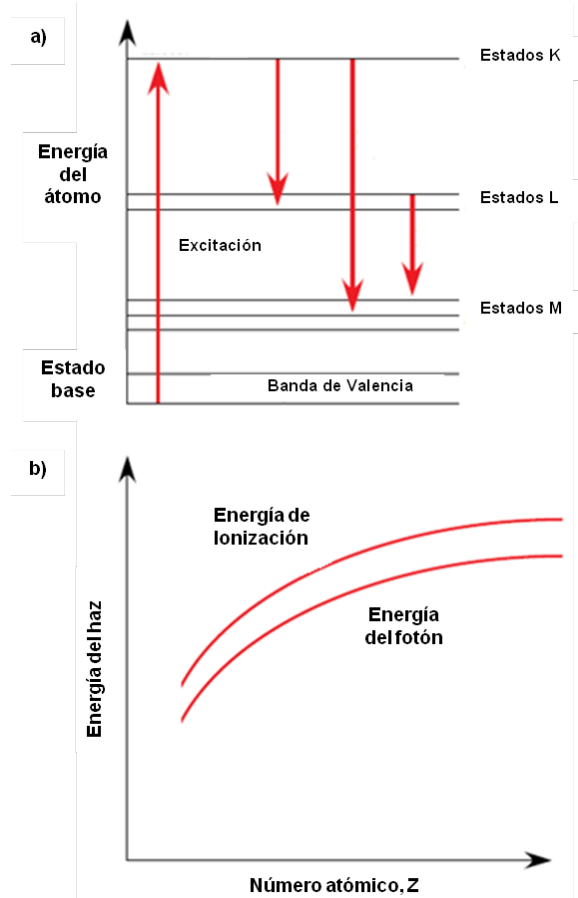


**Figura 4-2.** Esquema de un haz incidente sobre una muestra sólida, indicando algunas de las señales generadas que pueden ser usadas para ayudar a caracterizar la microestructura.

En el microscopio electrónico de barrido el haz es enfocado por lentes electromagnéticas en una sonda que puede tener un diámetro tan pequeño como 2 nm. Sin embargo, la corriente de la sonda disminuye rápidamente conforme el diámetro de la sonda es reducido, y algunas señales usadas para adquirir información microestructural requieren diámetro de sonda mucho mayor (hasta 1  $\mu\text{m}$ ). Este es el caso de los rayos X característicos provenientes de los constituyentes químicos individuales de la muestra (Figura 4-3(a)). Los cuales son excitados por un haz incidente de preferencia de baja eficiencia, ya que la sección transversal de excitación es pequeña. La resolución en una imagen de rayos X no está limitada solamente por la estática del conteo de fotones, sino también por el tamaño del volumen de excitación por debajo de la superficie de la muestra [37].

Las señales características de rayos X son una fuente de información importante para la determinación cuantitativa de la composición de la muestra, pero también puede ser empleada para simplemente demostrar la presencia de uno u otro constituyente en cualquier región específica de la muestra. Los rayos X característicos son generados en un volumen del material por debajo de la sonda, el cual es del orden de 1  $\mu\text{m}$  de profundidad, lo cual correspondiente aproximadamente a la profundidad de penetración de los electrones energéticos en la muestra y a su esparcimiento lateral por dispersión inelástica. La señal de rayos X puede ser presentada en tres formatos distintos:

1. Espectro de fluorescencia de rayos X: es empleado principalmente para identificar los elementos químicos presentes a partir de los rayos X característicos, véase la Figura 4-4 [37]. Tal espectro puede ser recolectado con el haz fijo, en una región sobre la muestra específica (análisis puntual). De manera alternativa, para reducir la contaminación en la obtención del espectro, este puede ser construido mientras el haz escanea un área seleccionada. El tiempo de recolección de información para asegurarse la detección EDS de todos los elementos presentes en la muestra en concentraciones mayores a uno o dos por ciento es de 100 s.



**Figura 4-3.** (a) Colisión inelástica de un electrón provocando la ionización de un electrón de capa interna de un átomo elevando su energía a un estado apropiado. El subsecuente decaimiento del electrón a un nivel de energía más bajo es acompañado de la emisión de un fotón. La energía del fotón emitido es característica de la diferencia de energías entre dos estados de un átomo, pero siempre menor que la necesaria para la ionización inicial. (b) La energía de ionización requerida para desprender un electrón de una capa interna de un átomo incrementa con el número atómico [37].

2. Escaneo lineal de rayos X: en el cual la intensidad de las señales características de uno o más elementos es recolectada y presentada como función de la posición de la sonda a lo largo de la línea de escaneo, (un ejemplo sería un escaneo a través de una interfase o una partícula de segunda fase).
3. La información de los rayos X puede ser interpretada en una imagen como un mapeo elemental, en el cual todos los fotones que son detectados con una cierta ventana de energía son presentados y grabados como puntos con un código de color, cuya posición en la imagen está correlacionada con la posición del haz en el momento de la detección.

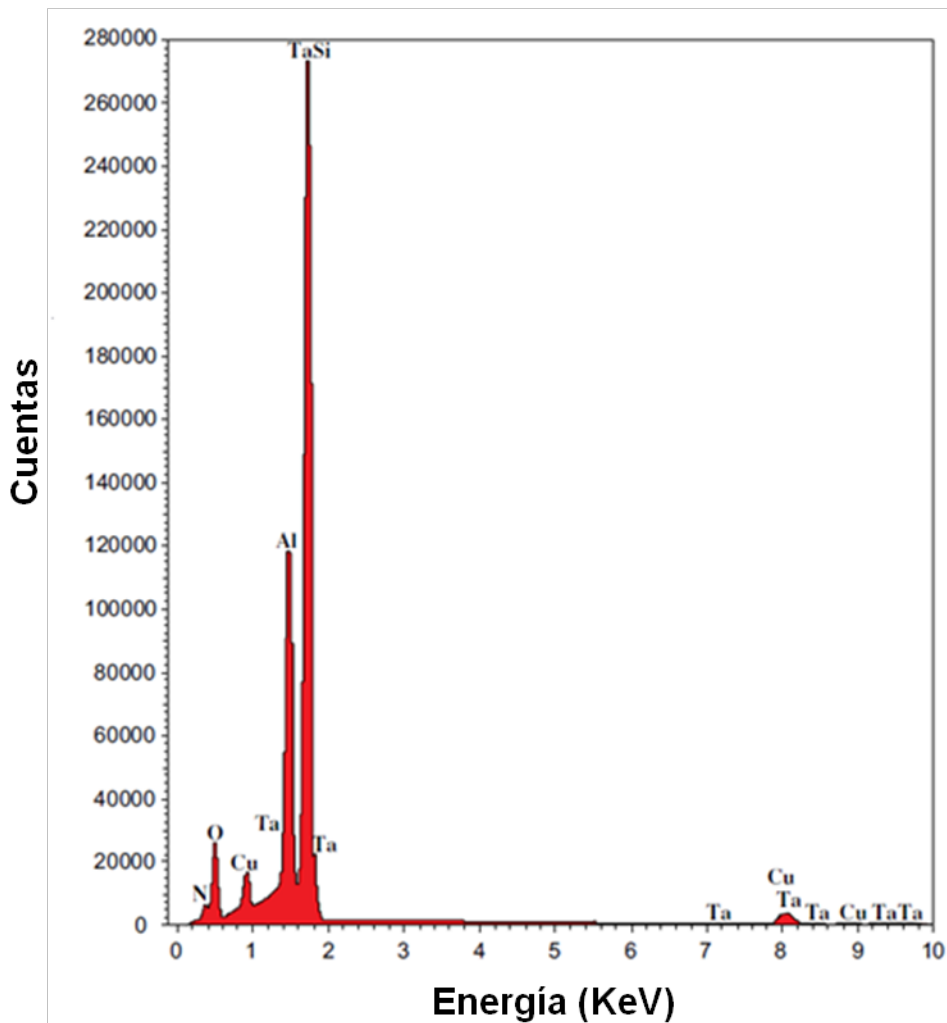


Figura 4-4. Medición puntual de EDS realizada en una placa de un circuito impreso [37].

Los electrones retro-dispersados de alta energía son útiles porque la intensidad de la señal de estos electrones refleja la densidad de masa o un número atómico promedio de la muestra y no solo la topografía superficial. Por lo que las regiones más brillantes son un indicador de que el material es denso con un número atómico promedio grande. Sin embargo, la señal de electrones secundarios es comúnmente la más útil de todas las señales que puedan ser recolectadas. Debido a dos razones, la primera, que el número de electrones secundarios emitidos por electrón incidente de alta energía excede por órdenes de magnitud la corriente de electrones en el haz primario, y, segundo, que estos electrones secundarios pueden ser recolectados con una eficiencia cercana al 100%.



La señal de electrones secundarios se origina en las capas superficiales del espécimen, dado que estos electrones de baja energía tienen un camino libre muy pequeño en la muestra sólida. Los electrones secundarios pueden ser generados por el haz incidente, conforme entra a la muestra o por los electrones retro-dispersados, los electrones de alta energía que dejan la muestra. La resolución de los electrones secundarios no será necesariamente disminuida por la dispersión inelástica del haz primario y debido al flujo de electrones secundarios de alta energía, no hay limitaciones estadísticas significativas en la resolución de la imagen de electrones secundarios. Se deduce que la resolución final en una imagen de electrones secundarios se debe determinar principalmente por la habilidad para enfocar el haz, y es típicamente del orden de 2 nm. Si los electrones secundarios generados por el flujo de electrones retro-dispersados también son recolectados, entonces la resolución será disminuida hasta 20-50 nm.

La preparación de las muestras para SEM es sencilla, aunque debe recordarse que las muestras menos estables, como polímeros y tejidos biológicos, pueden degradarse por el haz de electrones de alta energía y dar pie a la contaminación tanto de la muestra como de la columna del microscopio. Para especies no conductoras comúnmente se emplea un recubrimiento conductor para prevenir la acumulación de carga, al menos que se usen haces de menor energía. Tales recubrimientos normalmente mejoran el contraste en la imagen. En general, el contraste en SEM puede ser asociado a la topología superficial y a variaciones en la densidad de masa o número atómico. No siempre es fácil separar estas dos fuentes de contraste.

## Capítulo 5 Corrosión y Técnicas electroquímicas

Se define corrosión como el ataque destructivo de un metal debido a una reacción química o electroquímica con el ambiente que le rodea. El deterioro por causa físicas del metal no se conoce como corrosión, pero puede describirse como erosión o desgaste, entre otros [38].

Al sumergir la superficie de materiales metálicos no homogéneos en un electrolito se forman un número infinito de cátodos y ánodos de tamaño atómico, Figura 5-1. Un par de ánodos y cátodos locales conforman lo que se conoce como celda local y la corriente que fluye entre ellos como corriente local. La ubicación de los ánodos y cátodos cambia constantemente en el caso de corrosión uniforme.

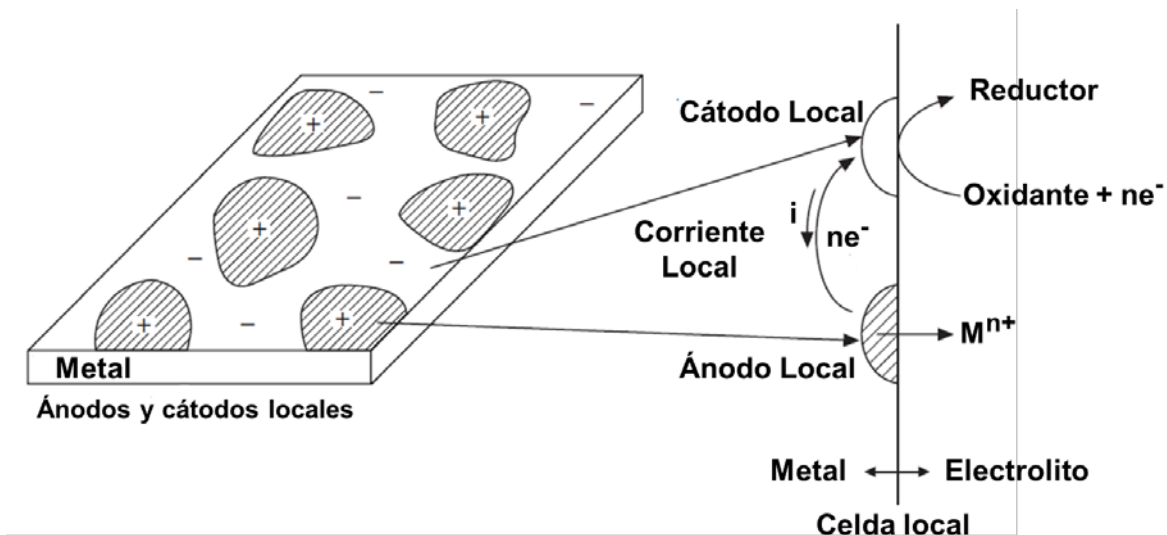
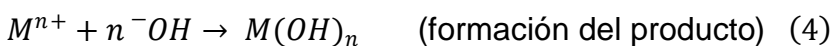


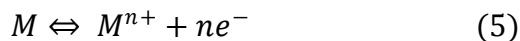
Figura 5-1. Esquema de los ánodos y cátodos locales y la celda local formada entre ellos [38].

En condiciones fisiológicas, el proceso de corrosión de metales biodegradables incluyendo al Mg y sus aleaciones involucra una reacción anódica de disolución del metal y una reacción catódica de reducción [39].



Estas reacciones ocurren arbitrariamente sobre toda la superficie en la que se formen pares galvánicos debido a la diferencia de potencial entre la matriz metálica y las fases intermetálicas o fronteras de grano. Una capa del producto  $M(OH)_n$  se forma sobre toda la superficie, ecuación (4).

La ecuación (5) corresponde a la reacción redox (óxido-reducción) de un metal cuando está inmerso en una solución de su propia sal. El cambio en la energía libre de Gibbs de la reacción redox, está dado por la ecuación (6), donde  $\Delta G^0$  es el cambio de la energía libre estándar,  $a_{M^{n+}}$  la actividad de los iones y  $a_M$  la actividad del metal.



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (6)$$

En equilibrio,  $\Delta G = 0$ , y a temperatura ( $T$ ) constante, tenemos la ecuación (7), donde  $K$  es la constante de equilibrio de la reacción redox. Para inducir la reacción redox, hay que aplicar un potencial al electrodo ( $E$ ), de modo que la energía libre de Gibbs se expresa como la ecuación (8). Donde  $F$  es el número de Faraday y  $n$  el número de electrones que participan en la reacción.

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} = \ln K \quad (7)$$

$$\Delta G = -nFE \quad (8)$$

Combinando las ecuaciones anteriores (6) y (8), tenemos

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \\ &= E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \end{aligned} \quad (9)$$

Donde  $\Delta G^0 = -nFE_0$  y  $E_0$  es el potencial estándar del electrodo, el cual se define como el potencial de equilibrio de los elementos en condiciones estándar (25 °C, 1 atm, 1 M de electrolito), relativo al electrodo estándar de hidrogeno (SHE) cuyo potencial por convención es 0 V. La ecuación (9) se conoce como ecuación de Nernst y provee el potencial de equilibrio de las reacciones redox.

Cuando un metal  $M$  está en su potencial de equilibrio  $E_{eq}$ , la tasa de las reacciones anódicas y catódicas son iguales. Pero cuando el potencial de un metal

M es desfasado por un sobrepotencial  $\eta = E - E_{eq}$  del potencial de equilibrio, se promueve la reacción anódica y la corriente anódica fluye externamente. La corriente anódica aparente con respecto al potencial de desfase  $\eta$  está dada por la ecuación de Butler-Volmer, ecuación (10), como una diferencia entre la verdadera corriente anódica y la corriente catódica.

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left[-\frac{\eta}{\beta_c}\right] \right\} \quad (10)$$

Donde  $\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF}$  y  $\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$  se conocen como coeficientes de Tafel,  $i_0$  y  $\alpha$  son la densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia (factor de simetría) respectivamente. La corriente de intercambio es la corriente anódica y catódica correspondiente al potencial de equilibrio. El valor de  $\alpha$  generalmente se toma entre 0.3 y 0.7 [40]. A través de mediciones electroquímicas y considerando la ecuación de Butler-Volmer, es posible estimar la tasa de corrosión de los metales, pues la magnitud de la corriente corresponde a la tasa de las reacciones electroquímicas.

Si el metal M se encuentra inmerso en un electrolito, el potencial se establece en el valor para el cual la tasa de las reacciones anódicas y catódicas son iguales. Este potencial "mixto" es conocido como potencial de corrosión  $E_{corr}$ . La densidad de corriente de corrosión correspondiente al potencial de corrosión se conoce como  $i_{corr}$ , la cual es directamente proporcional a la tasa de corrosión. Por lo que en la ecuación de Butler-Volmer  $\eta = E - E_{corr}$  y en lugar de  $i_0$  tendríamos  $i_{corr}$ .

Cuando el potencial  $E$  es mucho mayor o menor a  $E_{corr}$  una de las exponenciales domina y la otra puede ser despreciada, y si la dependencia de la corriente en función del voltaje es lineal en escala semilogarítmica, entonces se dice que el comportamiento es Tafeliano. Aquella región en la que  $\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1$  se denomina región o dominio anódico de Tafel (zona Tafeliana), en esta aproximación la ecuación (9) se reduce a:

$$i = i_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad \text{reescribiendo se obtiene}$$

$$\begin{aligned} \eta &= -\beta_a \ln i_{corr} + \beta_a \ln i && \text{pasando a base 10} \\ &= a_a + b_a \log i && (11) \end{aligned}$$

donde  $a_a$  y  $b_a$  se conocen como constantes de Tafel anódicas, la ecuación (11) se conocen como ecuación de Tafel de una reacción anódica.

De manera análoga en el dominio catódico de Tafel,  $\frac{\eta}{\beta_c} \ll 1$ , se tiene:

$$\begin{aligned}\eta &= \beta_c \ln i_{corr} - \beta_c \ln |i| \quad \text{pasando a base 10} \\ &= a_c + b_c \log i\end{aligned}\quad (12)$$

donde  $a_c$  y  $b_c$  se conocen como constantes de Tafel catódicas [41]. Las ecuaciones (11) y (12) en conjunto se conocen como las ecuaciones de Tafel y estas describen los límites anódicos y catódicos de la ecuación de Butler-Volmer.

El comportamiento corrosivo de los metales es influenciado por varios factores como la microestructura y composición del metal, el pH, la temperatura y la concentración del oxígeno disuelto en el electrolito. La morfología de la corrosión se clasifica a grandes rasgos en corrosión general (uniforme) y corrosión localizada (no uniforme).

La corrosión general o uniforme es aquella en la que toda la superficie del metal es corroída, Figura 5-2a). La corrosión localizada se subclasifica en corrosión por picadura, crevice, intergranular, galvánica, entre otras. La corrosión localizada puede formar hoyos sobre la superficie de los metales, los cuales pueden ser el inicio de grietas y acelerar la fractura del metal.

La corrosión galvánica se presenta entre dos metales con diferentes valores de potencial. Cuando están en contacto en la presencia de un electrolito este funciona como medio para la transferencia de electrones, el metal menos noble actúa como ánodo corroyéndose rápidamente y generando productos de corrosión alrededor del sitio de contacto, Figura 5-2b). Debido a que el Mg es el metal más activo de los metales en la serie galvánica siempre funcionara como ánodo al estar en contacto con otro metal [1].

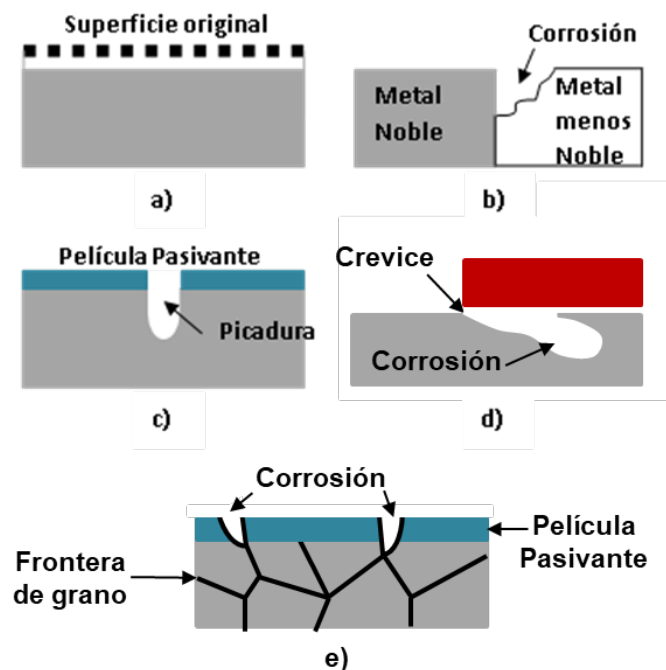
La corrosión por picadura ocurre en un área muy pequeña de la superficie, mientras que la mayor parte de la superficie pasivada permanece intacta, Figura 5-2c). Las picaduras son difíciles de ver debido a los productos de corrosión. Las picaduras son pequeñas, altamente corrosivas y continúan creciendo en profundidad, perforando la matriz. Después de la nucleación inicial en la superficie la presencia de impurezas en las aleaciones de Mg usualmente asiste en el proceso de corrosión dado a los pares galvánicos que se puedan formar entre los diferentes materiales [42].

La corrosión tipo crevice o de fisura ocurre entre el metal y los componentes metálicos o no metálicos, Figura 5-2d). En la fisura la difusión está limitada, el oxígeno disuelto y el pH disminuyen. Los cambios químicos del ambiente dentro de la rendija provocan la despasivación de la superficie dentro de la rendija del

metal. La tasa de la reacción anódica dentro de la rendija es balanceada por la reacción catódica fuera de ella, por lo que la corrosión dentro de la rendija es intensa [40].

La corrosión intergranular es un tipo de corrosión que progresa selectiva e intensamente en las fronteras de grano, mientras que el interior de los granos permanece intacto, Figura 5-2e). El material de la frontera de grano funciona como ánodo y el grano como cátodo. Normalmente la penetración es profunda.

Existen diferentes técnicas electroquímicas que pueden ser empleadas para estudiar los fenómenos de corrosión [43]. Bajo condiciones cuidadosamente controladas es posible obtener información de la tasa de corrosión, la formación de capas de pasivación, la tendencia a la picadura, etc.



**Figura 5-2.** Algunas morfologías de corrosión, a) corrosión general, b) corrosión galvánica, c) corrosión por picadura, d) corrosión crevice y e) corrosión intergranular.

Al realizar una medición electroquímica, es recomendable, medir primero el potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) y posteriormente aplicar las diferentes técnicas electroquímicas. En este trabajo se consideró la técnica de polarización potenciodinámica que permite obtener una evaluación rápida del material. Sin embargo, debido a los procesos de corrosión, la morfología de la superficie tiende a cambiar, por lo que es necesario realizar una serie de pruebas con diferentes tiempos de medición, y así poder obtener una imagen completa del comportamiento corrosivo en el tiempo. A continuación, se presenta una breve introducción a la técnica de polarización potenciodinámica.

## 5.1 Polarización Potenciodinámica en el Mg

Polarización potenciodinámica (PDP) es la técnica electroquímica que más frecuentemente es empleada para estudiar la corrosión *in vitro* de las aleaciones de Mg. Es recomendable que las pruebas PDP sean precedidas por un periodo de tiempo de exposición al electrolito, durante el cual se registra el potencial de circuito abierto (OCP). Esto permite que el material se “estabilice” con el electrolito y alcance un potencial estable (o casi estable). Posteriormente a la estabilización del OCP, el voltaje se modifica sistemáticamente a una velocidad controlada (e.g. 1mV/s) en dirección anódica entre diferentes potenciales preestablecidos mediante la regulación de la corriente que fluye entre el electrodo de trabajo y el contra electrodo [44].

El voltaje inicial es comúnmente fijado en valores más negativos (i.e. catódicos) que el OCP, y en escaneo procede a valores cada vez más positivos (anódicos respecto al OCP). La prueba provee información sobre el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), relativo a las reacciones anódicas y catódicas, e información de la cinética a partir de la densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ) a un tiempo dado.

El aspecto más ventajoso de PDP es que permite cuantificar las tasas relativas de la reacción anódica y catódica sobre un rango de potenciales. Esto es de gran importancia cuando se busca descifrar los aspectos del mecanismo de biocorrosión de las aleaciones de Mg, mientras se emplea una base ingenieril para el diseño y selección de la aleación.

Dada la naturaleza de las pruebas PDP, la superficie del Mg experimentará una degradación significativa durante el experimento (debido a las corrientes excesivas alcanzadas en un corto periodo de tiempo). Esto implica que un solo escaneo puede ser llevado a cabo por muestra antes de volver a pulirla. Esto limita la utilidad del análisis de superficie (por ejemplo, microscopía electrónica de barrido) de la superficie corroída ya que las reacciones se aceleran debido al potencial aplicado durante la prueba.

PDP no puede ser usada para revelar las contribuciones individuales de cualquier capa que se forme sobre la superficie del Mg, sin embargo, si es posible describir el efecto promedio sobre  $I_{corr}$  y el cambio en  $E_{corr}$  (y obviamente la velocidad de la cinética de las reacciones catódicas y anódicas).

Debe hacerse notar que la mayoría de las aleaciones de Mg sin recubrir no se corroen uniformemente. Solo puede llevarse a cabo la conversión de  $I_{corr}$  (expresada como corriente) a tasa de corrosión (en términos de penetración) si se

asume que toma lugar la corrosión de manera general [45]. Por lo que, los resultados de PDP típicamente no proveen una tasa de corrosión absoluta para el Mg, más aún, son indicativos de la severidad de la corrosión que está ocurriendo en un punto seleccionado a un tiempo dado, en términos de densidad de corriente. Es importante notar que no es posible dar una predicción absoluta de la tasa de corrosión en, por ejemplo, mm/año, al menos que la corrosión se asuma ser uniforme, lo cual no ocurre frecuentemente en las aleaciones de Mg. Sin embargo, la tasa de corrosión expresada en densidad de corriente es altamente precisa, aunque, la corriente se deba a un número de sitios locales en la superficie.

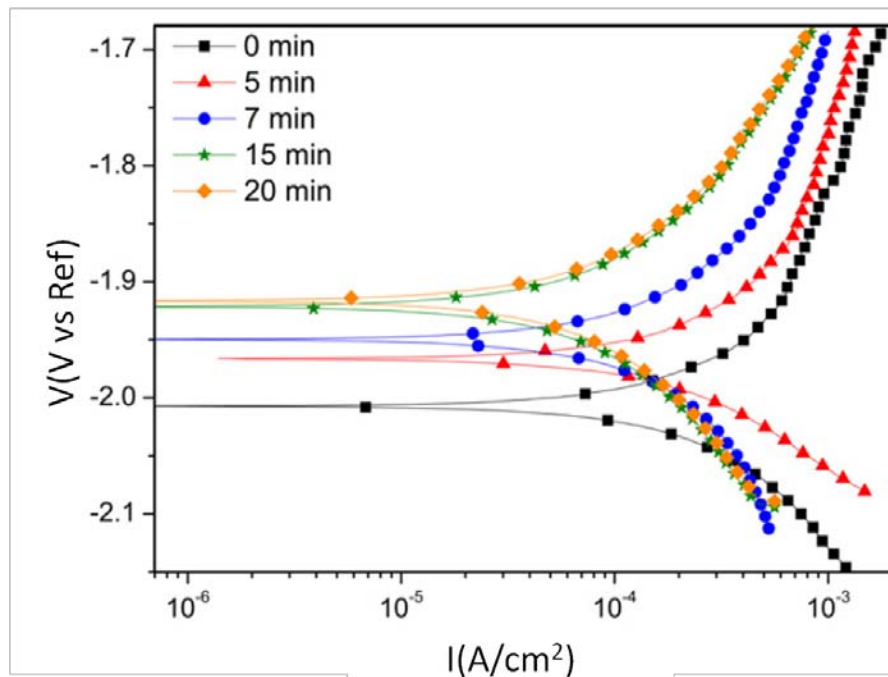


Figura 5-3. Curvas de polarización de Mg puro variando los tiempos de OCP previo al inicio de las mediciones [42].

Una de las consideraciones más importantes cuando se llevan a cabo experimentos PDP es la pausa anterior al comienzo del escaneo. Cuando un metal es expuesto inicialmente a un electrolito, tomará una cantidad finita de tiempo para que la superficie forme una capa doble eléctrica (EDL) y la asociada redistribución de especies en el electrolito. Llevar a cabo escaneos antes de que el periodo de estabilización sea completado puede resultar en grandes inconsistencias en la corriente requerida para alterar el potencial y no reflejará de manera precisa las reacciones en el electrodo. Esto se demuestra en un estudio realizado del Mg puro variando los tiempos de OCP entre 0 y 20 minutos [46], Figura 5-3, puede observarse que las muestra de 0 a 5 min presentan diferentes velocidades de reacción, resultando en un  $E_{corr}$  más negativo y mayor  $I_{corr}$ , y un incremento en el “ruido” en los puntos anódicos registrados. Las curvas obtenidas



después de 15 y 20 min de OCP son casi idénticas, lo cual implica que la superficie ha alcanzado un potencial más o menos estable.

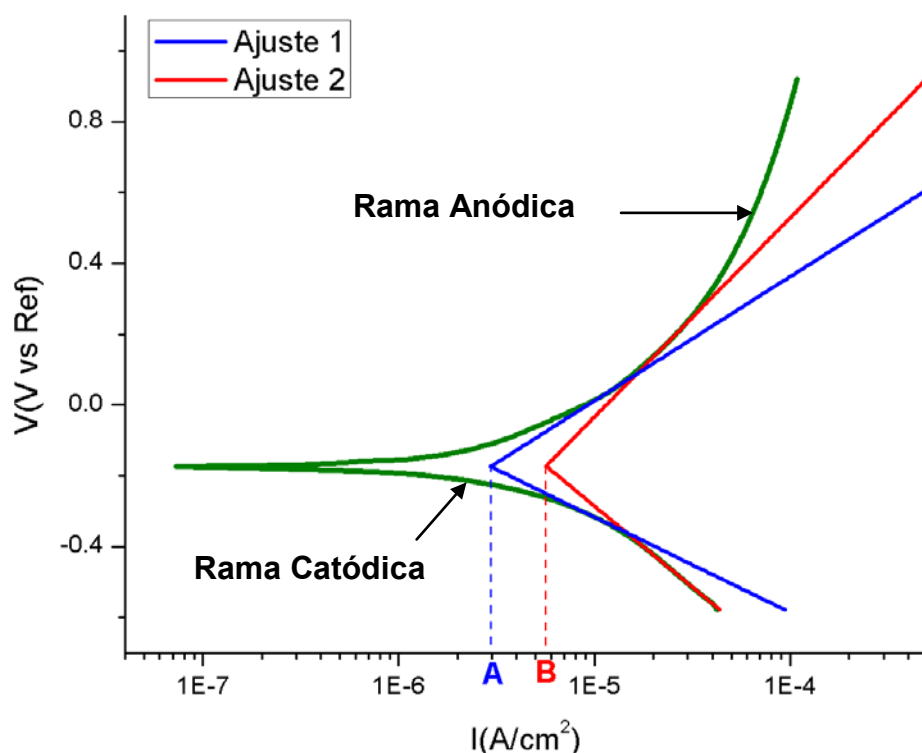
Sin embargo, el riesgo de esperar una cantidad de tiempo indeterminado es que la corrosión continúa y la superficie estudiada cambia, influenciando los resultados obtenidos. Así que, la mejor opción es definir el periodo de tiempo de espera registrando el OCP y determinar cuándo es relativamente estable. Desafortunadamente, no se conoce el área de la superficie que pudo ser alterada, provocando que sea difícil la selección de un tiempo de inicio para la polarización de manera general, y es comúnmente dependiente del ambiente y la aleación.

PDP es una prueba instantánea, y como tal representa solo un momento de la corrosión. Lo cual es análogo a la medición de la temperatura a un tiempo dado en comparación con la temperatura promedio de un día. Aunque es claro que  $I_{\text{corr}}$  en etapas tempranas no es necesariamente representativa de todos los puntos en el tiempo, los resultados son indicadores de los mecanismos de corrosión que están presentándose y provee una herramienta muy útil para comparar múltiples variables (e.g. cambiar la temperatura o aleación).

El rango del voltaje en el cual se lleva a cabo el escaneo PDP es otro punto a considerar que es especialmente relevante en aleaciones de Mg en SBF. Normalmente el rango debe proveer suficientes datos para permitir un análisis tipo Tafel, se deben tener dos consideraciones para realizar una extrapolación de Tafel, la primera consiste en que al menos una de las ramas debe presentar un comportamiento Tafeliano durante al menos una década de la densidad de corriente y la segunda, sugiere que la extrapolación debe comenzar entre 50 y 100 mV a partir de  $E_{\text{corr}}$  [47]. La Polarización anódica de una muestra de Mg más allá de su OCP puede provocar una corrosión rápida mientras el escaneo se lleva a cabo, impactando los resultados obtenidos. Lo cual se muestra cuando se comparan las curvas de polarización de muestras. Para las diferentes aleaciones de Mg investigadas por Kirkland NT et al., un rango de 150 mV por debajo del OCP hasta 500 mV por arriba fue encontrado como adecuado para proveer amplia información de análisis sin afectar el proceso de corrosión notablemente [48].

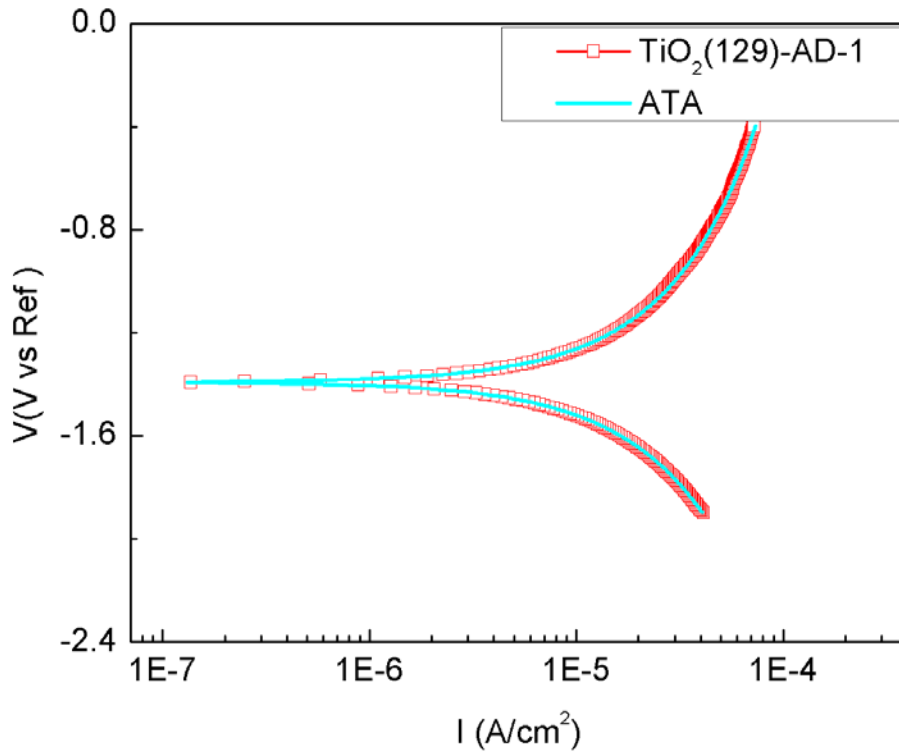
Otros aspectos importantes de PDP son los parámetros usados para llevar a cabo el análisis Tafeliano. Pequeños cambios en las pendientes de Tafel determinadas pueden resultar en grandes variaciones en las  $I_{\text{corr}}$  reportadas. Esto a menudo puede ser de hasta un orden de magnitud dependiendo de la práctica individual debido a la naturaleza logarítmica de la escala de densidad actual. Consecuentemente, la variación en el análisis de la misma información entre los investigadores puede resultar en conclusiones diferentes, Figura 5-4. Es

ampliamente aceptado que el análisis no debe llevarse a cabo dentro de los  $\pm 50$  mV de  $E_{\text{corr}}$  ya que las suposiciones que soportan los ajustes de Tafel no son válidas cerca de  $E_{\text{corr}}$ . Sin embargo, es difícil establecer parámetros absolutos para el análisis debido a las variaciones entre diferentes aleaciones y soluciones. Por ejemplo, algunas aleaciones pueden corroerse rápidamente durante la reacción de oxidación forzada por lo que solo la pendiente catódica podría analizarse correctamente. Entonces, reportar un análisis Tafeliano en trabajos publicados necesita estar acompañado por una descripción del rango del voltaje sobre el cual se llevó a cabo la medición, y el software y método usado para determinar  $I_{\text{corr}}$ .

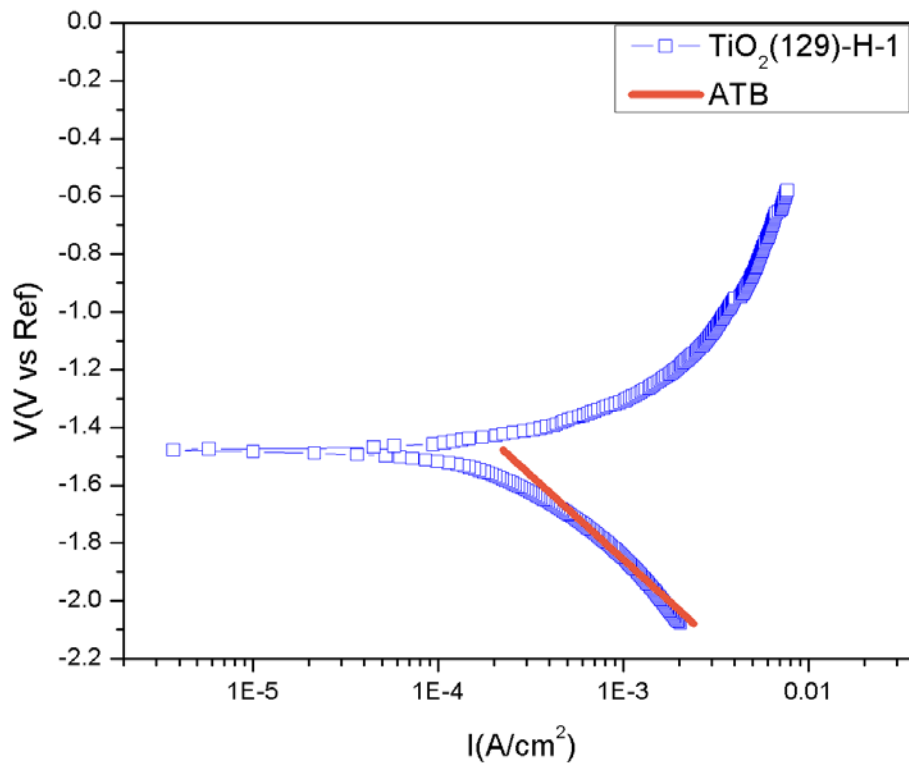


**Figura 5-4.** Ejemplo de un análisis tipo Tafeliano de un conjunto de datos en el que las pendientes determinadas por diferentes autores resultan en diferentes densidades de corriente de corrosión.

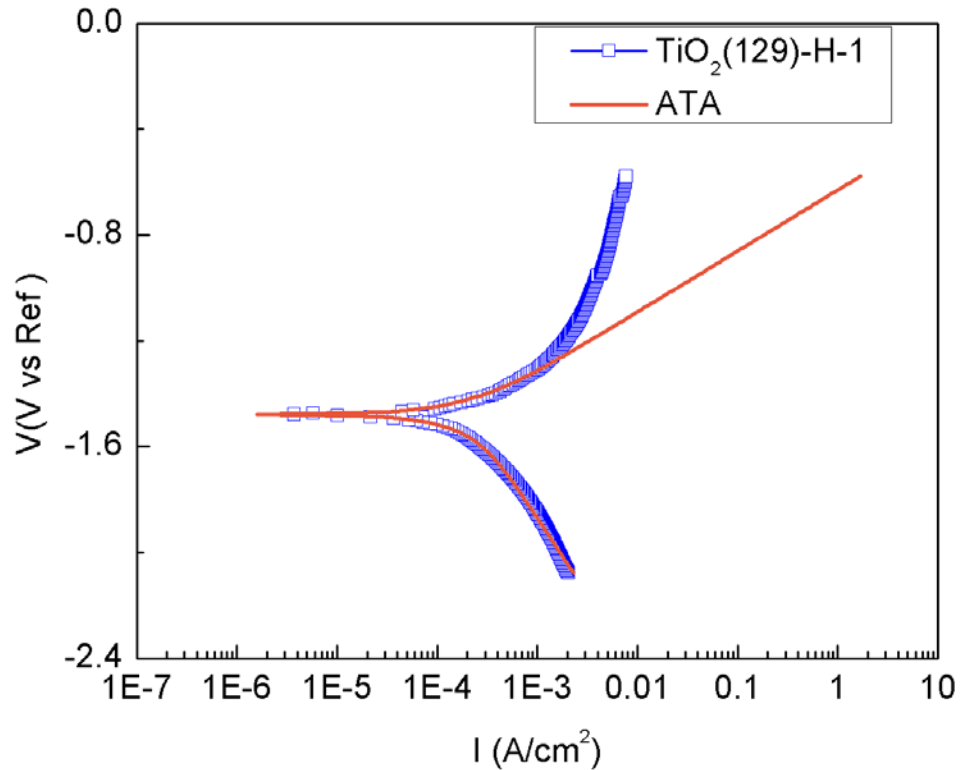
En el presente trabajo para analizar los resultados se consideraron dos diferentes ajustes, según el electrolito empleado. Las pruebas realizadas con AD como electrolito fueron analizadas con un ajuste tipo A, ATA, el cual es un ajuste teórico de la región seleccionada de las curvas de PDP con la ecuación de Butler-Volmer empleando una rutina de minimización  $\chi^2$  no lineal [47]. El ajuste varía cuatro parámetros,  $I_{\text{corr}}$ ,  $E_{\text{corr}}$ ,  $\beta_A$  y  $\beta_C$ , se usa el algoritmo de minimización de Marquardt [49], véase la Gráfica 5-1.



**Gráfica 5-1.** Curva PDP en AD y ajuste de tipo A, ATA, realizado sobre la muestra  $\text{Mg1-TiO}_2(129)$ . Se empleó un SCE como electrodo de referencia.



**Gráfica 5-2.** Curva PDP en solución Hartmann y ajuste de tipo B, ATB, realizado sobre la muestra  $\text{Mg1-TiO}_2(129)$ . Se empleó un SCE como electrodo de referencia.



**Gráfica 5-3.** Curva PDP en solución Hartmann y ajuste de tipo A, ATA, realizado sobre la muestra Mg1-TiO<sub>2</sub>(129).

En el caso de solución Hartmann se realizó un ajuste tipo B, ATB, en el cual se consideró solo la rama catódica de la curva de PDP, en este ajuste se asume que al menos la reacción de corrosión de esta rama está bajo control cinético ya es congruente con la curva obtenida, es decir, no hay una dispersión de los puntos cercanos entre sí que conforman la curva. Entonces, se realiza un ajuste lineal de mínimos cuadrados de una región seleccionada de la rama catódica (120-300 mV antes de  $E_{corr}$ ), la pendiente de esta recta es el coeficiente  $\beta_C$ , la densidad de corriente de la recta correspondiente a  $E_{corr}$  es  $I_{corr}$ , véase la Gráfica 5-2. La diferencia en el análisis de los resultados en agua desionizada y solución Hartmann se debe a que el ajuste tipo A no reproduce adecuadamente las mediciones experimentales de PDP en solución Hartmann, como se puede ver en la Gráfica 5-3.

Entre los factores experimentales que pueden afectar los resultados de PDP se incluye la velocidad de escaneo, la cual es conocida por presentar un efecto significativo en la intensidad de corriente que es producida [50]. Este es un parámetro experimental que debe ser determinado por el usuario antes de comenzar las mediciones. Si la tasa de escaneo es muy baja se permite que la corrosión cambie el área de la superficie mientras el escaneo se lleva a cabo, especialmente para materiales altamente reactivos, como el Mg. Escaneos muy

rápidos no consideran el tiempo suficiente para que le sistema responda al potencial cambiante para obtener una lectura adecuada de la densidad de corriente en cada paso del potencial. Un número de diferentes tasas de escaneo han sido estudiadas para el Mg puro para buscar el efecto que este parámetro puede tener sobre las curvas de polarización (Figura 5-5) [46]. Se puede observar que para escaneos rápidos la  $E_{\text{corr}}$  no está claramente definida, hay menos puntos para realizar un análisis Tafeliano, y las densidades de corriente de corrosión son relativamente más grandes. Escaneos más lentos  $10 \text{ mVs}^{-1}$  y  $1 \text{ mVs}^{-1}$ , resultaron en curvas relativamente similares.

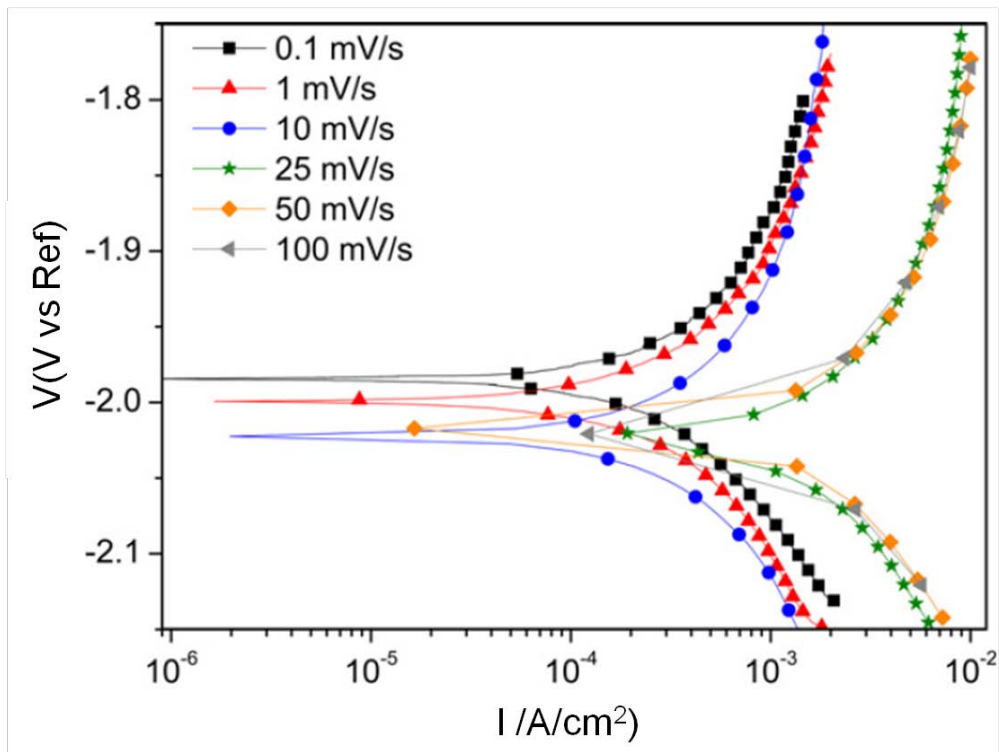


Figura 5-5. Curvas de polarización de Mg puro a diferentes velocidades de escaneo [46].

## Capítulo 6 Procedimiento Experimental

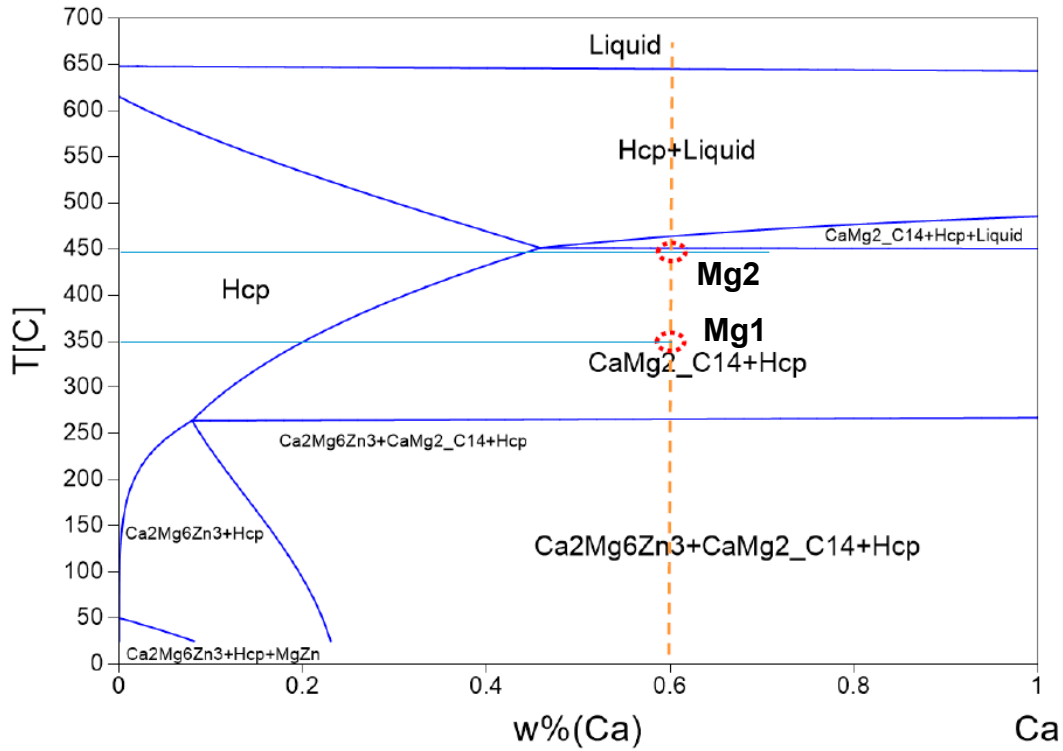
En este capítulo se presenta una breve descripción de la composición de la aleación de Mg considerada en este trabajo y la caracterización realizada por el fabricante. También se describe el procedimiento de limpieza y preparación de los substratos de Mg, el equipo utilizado y las condiciones de depósito, así como el arreglo experimental para realizar las mediciones electroquímicas.

### 6.1 Aleaciones de Magnesio

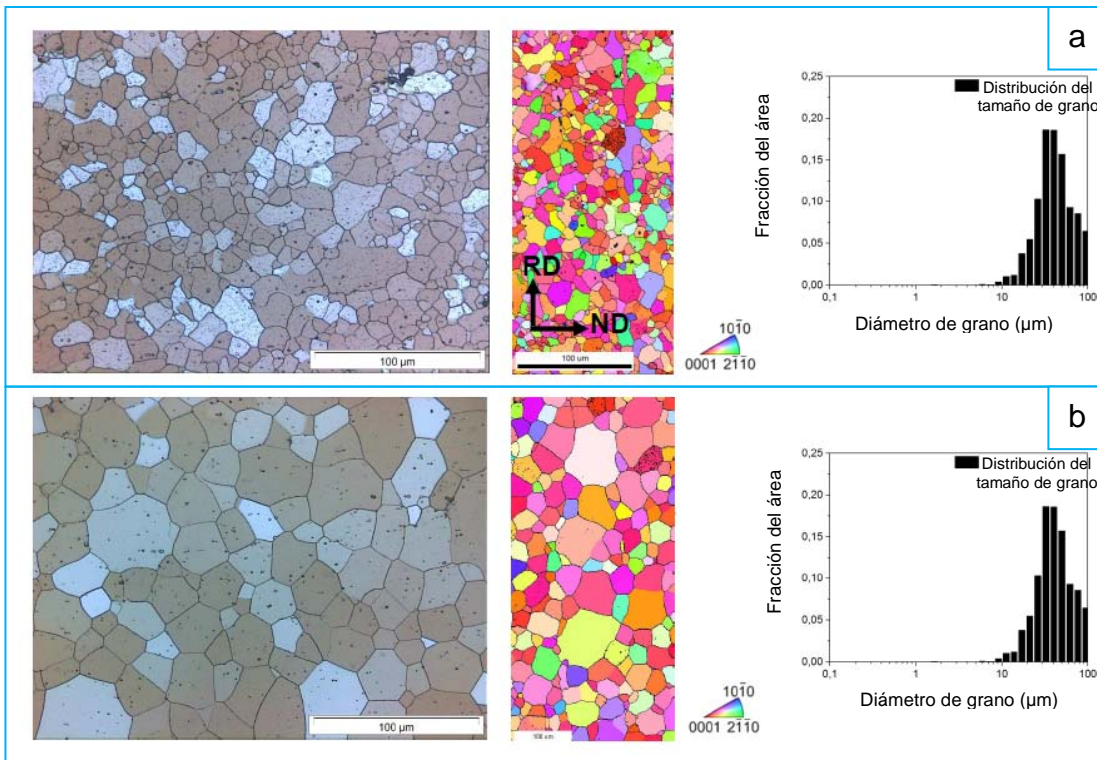
Los substratos que en este trabajo se estudiaron corresponden a una aleación de Mg, Mg-0.6Zn-0.6Ca, con dos tamaños diferentes de grano, los cuales se identificarán como aleación Mg1 y aleación Mg2. Dichos substratos fueron producidos en el Magnesium Innovation Center del Helmholtz-Zentrum Geesthacht. Cabe resaltar que esta aleación de Mg es de ultra alta pureza (99.9%). A continuación se mencionan algunas características y la caracterización realizada por el fabricante [51].

El diagrama de fase de la aleación de Mg-0.6Zn-0.6Ca se observa en la Figura 6-1, siguiendo la línea de enfriamiento (naranja) se indican con un círculo rojo las aleaciones que se estudian en este trabajo, las cuales se obtuvieron aumentando la temperatura para propiciar la recristalización durante 30 min a 350 °C, Mg1, y calentando a 450 °C durante 30 min, Mg2, después de que se llevara a cabo el laminado.

En la Figura 6-2a observamos la caracterización realizada por el fabricante de ambos tamaños de grano de la aleación de Mg. El Mg1 presenta una microestructura bastante homogénea, el tamaño de grano promedio es de  $14 \pm 6$   $\mu\text{m}$  sin presentar una orientación preferencial, se detecta presencia de partículas de segundas fases en las fronteras entre granos. En el caso del Mg2, Figura 6-2b, la microestructura es ligeramente menos homogénea, los granos tienen un tamaño promedio de  $45 \pm 23$   $\mu\text{m}$  y la textura se vio afectada por el pequeño número de granos. Las partículas de segunda fase son de mayor tamaño, y se encuentran en la frontera de grano.



**Figura 6-1.** Diagrama de fase de Mg-0.6Zn-0.6Ca, donde el rango de concentración del Ca es de 0 a 1 wt%.



**Figura 6-2.** Caracterización microestructural (izquierda), figura de polos inversa (centro) e histograma del diámetro de grano de la aleación Mg<sub>1</sub> (a) y Mg<sub>2</sub> (b) respectivamente.

## 6.2 Preparación de los substratos

La preparación de los substratos consistió en cortar la placa de la aleación de Mg en piezas con dimensiones de 1.5 cm de ancho por 3 cm de largo. Las cuales se limpiaron con acetona y se secaron con un chorro de aire. Posteriormente se desbastaron los substratos de ambas aleaciones empleando lijas con diferentes tamaños de grano, de manera progresiva en el siguiente orden: 220, 360, 400, 600. Se concluyó que no había necesidad de desbastar con la lija de tamaño de grano 220 ya que la superficie del Mg ya presentaba un acabado bastante liso y no presentaba grandes daños. Por lo que sólo se emplearon lijas de tamaño de grano de 360, 400 y 600. Debe mencionarse que no se consideraron lijas con tamaños de granos para acabados más lisos o acabado espejo, debido a que en las aplicaciones biomédicas es deseable cierta rugosidad [52].

La limpieza de los substratos se efectuó de la siguiente manera: después de haberlos desbastado se limpiaron con acetona y se secaron con aire; luego se sumergieron uno por uno en un vaso de precipitados con Nital (solución de alcohol y ácido nítrico al 3%), en trabajos anteriores realizados por el grupo de investigación se ha observado que con el uso del Nital se obtiene una superficie libre de manchas y/o depósitos a escala macroscópica. Se sumergieron los substratos 1 min, ya que más tiempo provocaba daños (posiblemente una corrosión ligera) sobre la superficie de estos. Al extraer el substrato del vaso, inmediatamente se sumergía en otro vaso con agua desionizada 1 min, con el propósito de enjuagar el substrato de la solución Nital. Después de secarse con aire y se almacenaron en bolsas de plástico, de tal manera que no se quedaran apiladas, para así evitar rayones. Además, se concluyó que no deben almacenarse en condiciones de humedad ya que al poco tiempo (aproximadamente 12 h) se observa una capa amarillenta sobre la superficie de los substratos, probablemente óxido de Mg.



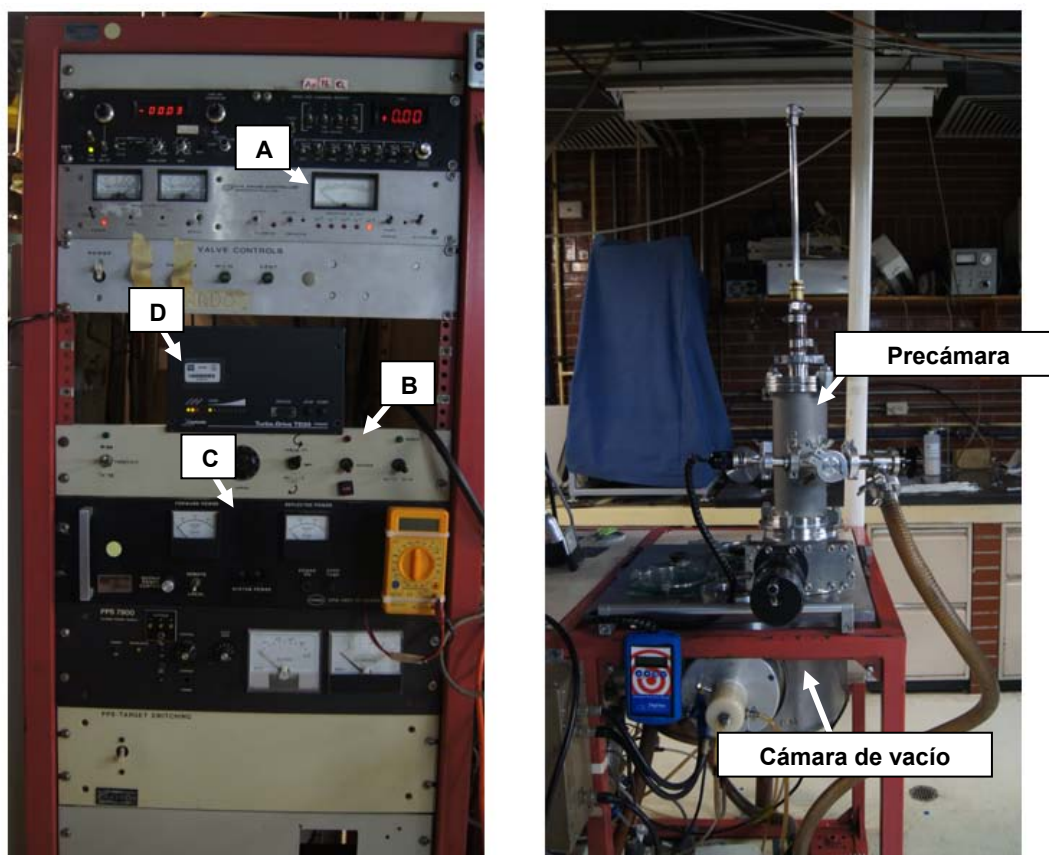
**Figura 6-3.** Substrato de Mg1 después del proceso de devastado y limpieza.



### 6.3 Depósito de Películas

El depósito de las películas se realizó mediante la técnica de magnetron evaporación catódica RF reactivo con la cual se prevé una alta pureza y calidad de las películas. Se emplearon sustratos de las dos aleaciones de Mg, en las condiciones mencionadas en la sección anterior.

El sistema de depósito consiste de un panel de control, véase la Figura 6-4, en el cual se encuentra un medidor de presión, control del sistema de porta sustratos, control de potencia aplicada, control de la bomba turbomolecular, entre otros. Junto al panel se ubica la precámara, cámara y sistema de vacío, el cual se compone de una cámara, precámara, una bomba turbomolecular apoyada por una mecánica.



**Figura 6-4** Panel de control (izq.) y sistema de depósito (der.), **A** medidor de presión, **B** control del sistema de portasustrato, **C** control de potencia aplicada, **D** control de la bomba turbomolecular.

En primer lugar, se coloca sobre el portasustratos limpio de 7 x 9.3 cm, descontaminado con acetona y sopleteado, los sustratos de las aleaciones de Mg, adheridos con cinta de carbono. La zona en la que se colocan los sustratos

corresponde a la que se concluyó que es la óptima, según lo observado y determinado en cuanto a la homogeneidad del espesor, véase la pág. 52.

El portasubstratos es colocado en la precámara, se disminuye la presión hasta alcanzar alrededor de 10 mTorr, presión a la cual ya es posible desbloquear la conexión entre la precámara y la cámara sin ocasionar daño a la bomba turbomolecular, la presión de la cámara es aproximadamente de  $2 \times 10^{-6}$  Torr. El portasubstratos es introducido a la cámara. Los parámetros de depósito fueron ajustados a valores determinados de antemano en otros trabajos del grupo de investigación [53].

**Tabla 6-1.** Condiciones generales de depósito.

<b>Presión base</b>	2 a $5 \times 10^{-6}$ Torr
<b>Presión de Trabajo</b>	20 a $25 \times 10^{-3}$ Torr
<b>Flujo de Ar</b>	8 sccm
<b>Flujo de O<sub>2</sub></b>	0 a 2 sccm
<b>Potencia incidente</b>	200 W
<b>Potencia reflejada</b>	0.5 a 6 W
<b>Tiempo</b>	Dependiendo de la muestra

**Tabla 6-2.** Combinaciones de espesores de las películas de Ti-TiO<sub>2</sub>.

Muestra	Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	Ti/TiO <sub>2</sub>
Mg1	0	0	-
Mg2	0	0	-
TiO <sub>2</sub> (129)	0	129	0%
Ti(24)-TiO <sub>2</sub> (129)	24	129	18%
Ti(48)-TiO <sub>2</sub> (129)	48	129	37%
TiO <sub>2</sub> (258)	0	258	0%
Ti(48)-TiO <sub>2</sub> (258)	48	258	18%
Ti(96)-TiO <sub>2</sub> (258)	96	258	37%

Los depósitos se realizaron con las condiciones de la Tabla 6-1, se tuvieron diferentes combinaciones de espesores de las películas de Ti-TiO<sub>2</sub>, Tabla 6-2. Las

cuales se dividen en dos grupos, el primero consiste de las muestras TiO<sub>2</sub>(129), Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129), Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) y el segundo grupo consiste de muestras con el doble de espesor tanto de la capa de Ti como de TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>(258), Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258) y Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258). Para formar la película tipo bicapa de Ti-TiO<sub>2</sub>(258) primero se depositó con la técnica de magnetrón evaporación catódica la capa buffer de Ti sobre las aleaciones de Mg1 y Mg2, para lo cual se empleó un blanco de Ti y una atmosfera de Ar. Posteriormente se depositó la capa de TiO<sub>2</sub>, igualmente con el blanco de Ti, pero se agregó un flujo de O<sub>2</sub> a la atmosfera ya presente de Ar. Además, el depósito de las películas de TiO<sub>2</sub> se pausaba cada media hora con la finalidad de dar tiempo a que la muestra se enfriará un poco. Se almacenaron las muestras en bolsas de plástico para evitar que se dañaran y/o contaminaran.

## 6.4 Mediciones Electroquímicas

Las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo para estudiar el comportamiento corrosivo de las aleaciones de Mg con y sin recubrimiento fueron: potencial de circuito abierto y polarización potenciodinámica.

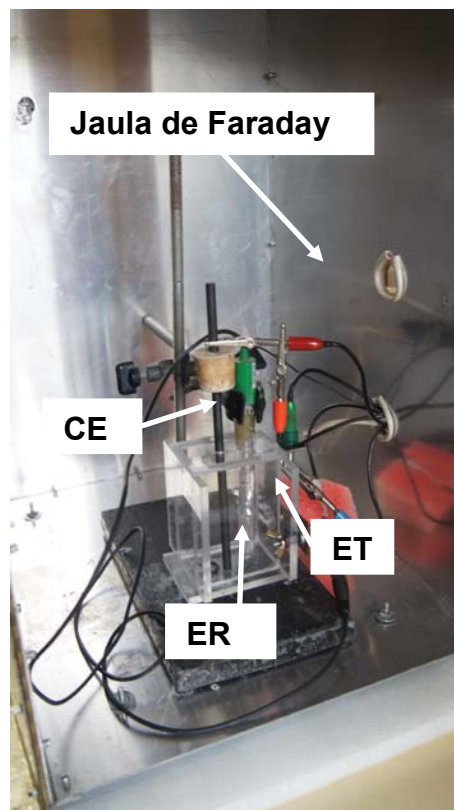
**Tabla 6-3.** Comparación de la concentración de iones presentes en la solución estandarizada Hartmann y el suero Humano, \* Lactato de sodio.

Ion	Concentración de iones (mmol/L)	
	Suero Humano	Solución Hartmann
[Na <sup>+</sup> ]	135-145	131
[K <sup>+</sup> ]	3.55.3	5
[Ca <sup>2+</sup> ]	2.2-2.6	2
[Cl]	95-105	111
[HCO]	24-32	29*
<b>Cationes Totales</b>	145-158	138
<b>Aniones Totales</b>	130-142	138
<b>Radio [Na<sup>+</sup>]/[Cl]</b>	1.28:1-1.45:1	1.18:1
<b>pH</b>	7.35-7.45	6

Se utilizó el potenciostato modelo 600 de Gamry Instruments con el cual se controló el voltaje y se obtuvo la información de la respuesta a la corrosión de la muestra. La celda de tres electrodos empleada permitía que el área de contacto de la muestra con el electrolito fuese de  $1.13 \text{ cm}^2$ . El volumen empleado del electrolito fue de 150 mL y se realizaron las pruebas considerando dos soluciones de forma independiente, agua desionizada y solución Hartmann, con este último se pretende simular un fluido biológico, véase la Tabla 6-3.

Se realizaron las conexiones como se indica en la Figura 6-5. Debe tenerse cuidado de que no estén en contacto entre sí las terminales. Se empleó un electrodo de Calomel como referencia y uno de grafito como contra electrodo. El tiempo de medición del OCP fue de 10 min. En las mediciones de PDP el voltaje inicial fue de 0.5 V por debajo del OCP hasta 1 V, la velocidad de escaneo fue de 5 mV/s. Además, que todas las mediciones se realizaron con la celda colocada dentro de una jaula de Faraday para evitar interferencia.

Posteriormente las muestras fueron retiradas de la celda y secadas con aire para evitar mayor daño, y así poder analizar posteriormente solo los efectos superficiales sufridos durante las pruebas.



**Figura 6-5.** Celda considerada para realizar las mediciones electroquímicas, donde **ER**: electrodo de referencia de Calomel, **CE**: contra electrodo de grafito, **ET**: electrodo de trabajo (muestra).

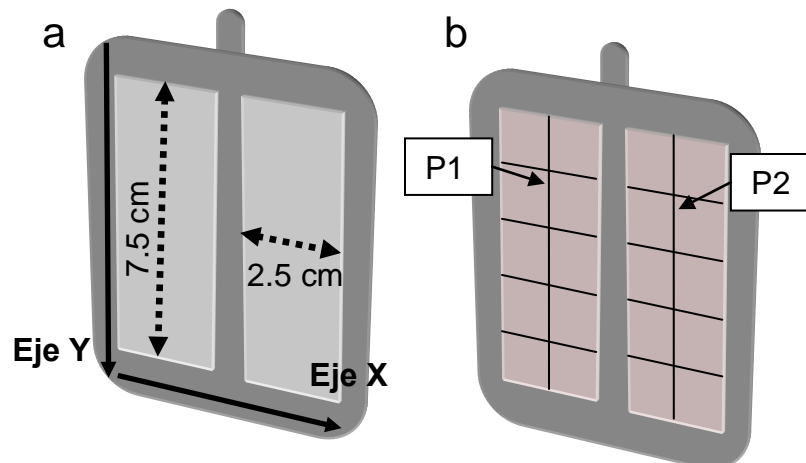
## Capítulo 7 Resultados

En este capítulo se presentan los resultados experimentales, los cuales comprenden la determinación de las tasas de depósito de titanio y dióxido de titanio; los depósitos de las películas delgadas Ti-TiO<sub>2</sub> sobre las aleaciones de Mg, las mediciones de PDP y la caracterización de las películas delgadas, antes y después de la prueba.

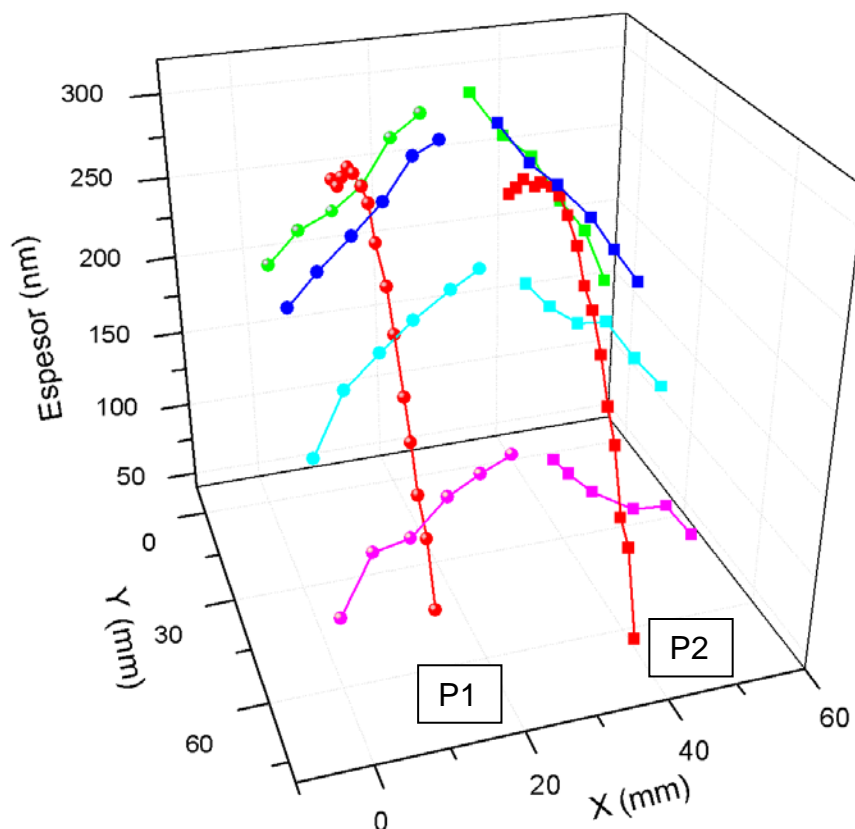
### 7.1 Región de Homogeneidad

Para determinar la región del portasubstratos en la cual se obtiene la mayor homogeneidad del espesor de la película depositada se realizaron las siguientes mediciones.

Sobre el portasubstratos se colocaron dos portaobjetos de vidrio de 7.5 x 2.5 cm, véase la Figura 7-1, con un plumón se dividió cada uno en 10 partes iguales. Después se realizaron depósitos de 30, 60, 90 y 120 min de TiO<sub>2</sub>. Se prosiguió a remover la tinta de los portaobjetos (ya con la película de TiO<sub>2</sub>) con acetona en baño ultrasónico, este procedimiento se ha realizado anteriormente en otros trabajos del grupo de investigación [54] y revela la cuadrícula trazada anterior a los depósitos.



**Figura 7-1.** Portaobjetos de vidrio en el portasubstrato: a) sin película, b) dividido y con película de TiO<sub>2</sub>. P1: portaobjetos 1, P2: portaobjetos 2.



**Gráfica 7-1.** Espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  (120 min) sobre los portaobjetos en función de la posición relativa en los portaobjetos 1 y 2.

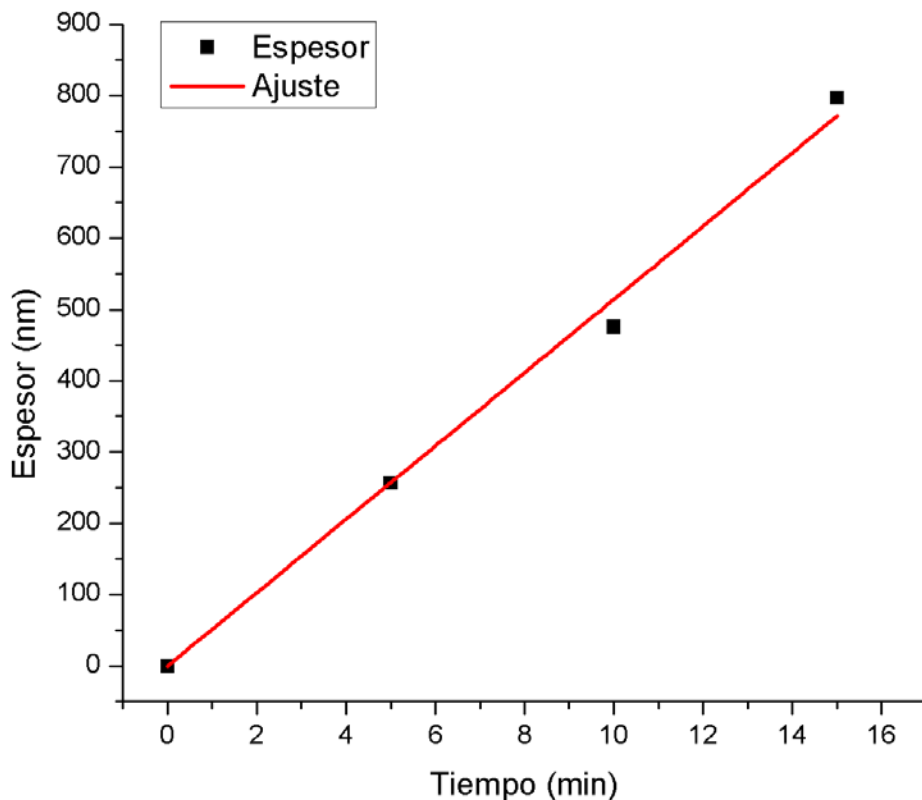
Con un perfilómetro mecánico se determinó el espesor en cada portaobjetos, por cada línea horizontal se realizaron 6 mediciones, y por cada línea vertical 15 mediciones. Con lo que se construyeron gráficas para cada tiempo de depósito similares a la Gráfica 7-1. Los puntos correspondientes al portaobjetos izquierdo están indicados con un círculo, que cambia de color según la línea horizontal en cuestión, y los del portaobjetos derecho son indicados con cuadrados, que de igual manera cambian de color.

La Gráfica 7-1 corresponde al depósito de 120 min de  $\text{TiO}_2$ , analizando esta gráfica podemos decir que la región de mayor espesor es la central superior ( $15 \leq X \leq 45, 0 \leq Y \leq 40$ ), ya que el espesor varía entre 249-275 nm, y a partir de la posición  $Y = 40$  mm disminuye linealmente hasta 88 nm. Este comportamiento se presentó de igual manera en los demás depósitos, por lo que se determinó que la zona central superior del portasubstratos es la de mayor homogeneidad. Lo cual es de esperarse pues el blanco de Ti se ubica justamente sobre esta región y es conocido que la técnica de evaporación catódica se caracteriza por ser altamente direccional [29]

## 7.2 Tasa de depósito de Ti.

Es importante conocer la tasa de depósito del Ti para tener un buen control del espesor de las películas. Para tal fin, se realizaron depósitos de titanio sobre portaobjetos de vidrio, los tiempos fueron de 5, 10 y 15 min, de igual manera se dibujó una cuadrícula en cada portaobjetos antes del depósito y después de este se midió el espesor en diferentes regiones utilizando un perfilómetro mecánico. Posteriormente se realizó un promedio de las mediciones de los espesores obtenidos en las regiones con menor variación.

Por medio de un ajuste lineal, considerando los valores del promedio de espesor obtenido y el intercepto con el eje y en 0, se determinó la pendiente, la cual corresponde a la tasa de depósito. En la Gráfica 7-2 se presenta el ajuste lineal realizado sobre los datos experimentales. La tasa de depósito de Ti es de  $51.4 \pm 1.7$  nm por min. Aunque solo se consideraron 3 puntos experimentales y el intercepto en 0 podemos decir que la distribución de los puntos ajusta muy bien a la recta,  $R=0.9968$ .

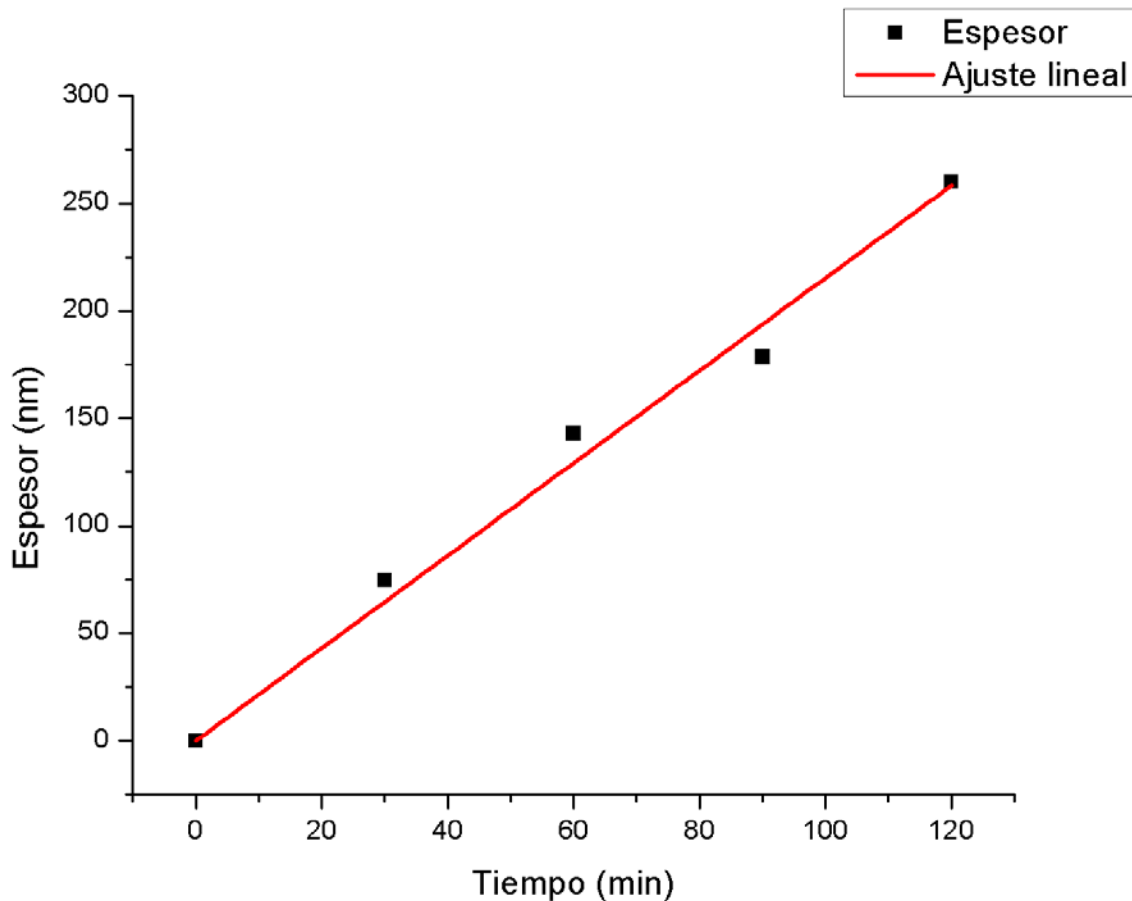


Gráfica 7-2. Ajuste lineal correspondiente a los datos experimentales del espesor de las películas depositadas de Ti.

### 7.3 Tasa depósito de TiO<sub>2</sub>.

De igual manera que en la sección anterior, se determinó la tasa de depósito del TiO<sub>2</sub> y así poder tener un control del espesor de la película delgada que se va formando sobre los substratos de magnesio.

Considerando los resultados de las mediciones realizadas en la primera sección de este capítulo, se analizó cada uno de los depósitos para conocer la región de mayor homogeneidad en función del espesor. Se calculó el promedio considerando de las mediciones más parecidas de cada zona del portaobjetos y de esta manera se obtuvo la Gráfica 7-3, en la que se observa el ajuste lineal. Obteniendo una pendiente de  $2.1 \pm 0.7$  nm por minuto, es decir 129 nm por hora, siendo  $R=0.9946$ .



**Gráfica 7-3.** Ajuste lineal correspondiente a los datos experimentales del espesor de las películas depositadas de TiO<sub>2</sub>.



## 7.4 Morfología, composición y estructura

Al estudiar con SEM la superficie de los substratos de Mg1 y Mg2 después de hacer limpieza solo con acetona observamos una superficie con algunas líneas que corresponden al desbastado, sobre las cuales hay una acumulación de material, Figura 7-2.

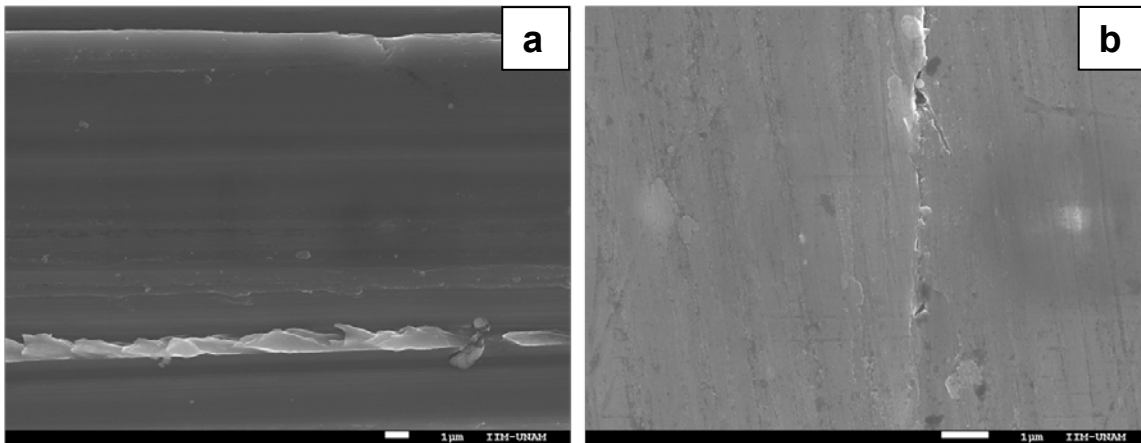


Figura 7-2. Imagen del sustrato de (a) Mg1 y (b) Mg2 antes de limpiarse con Nital.

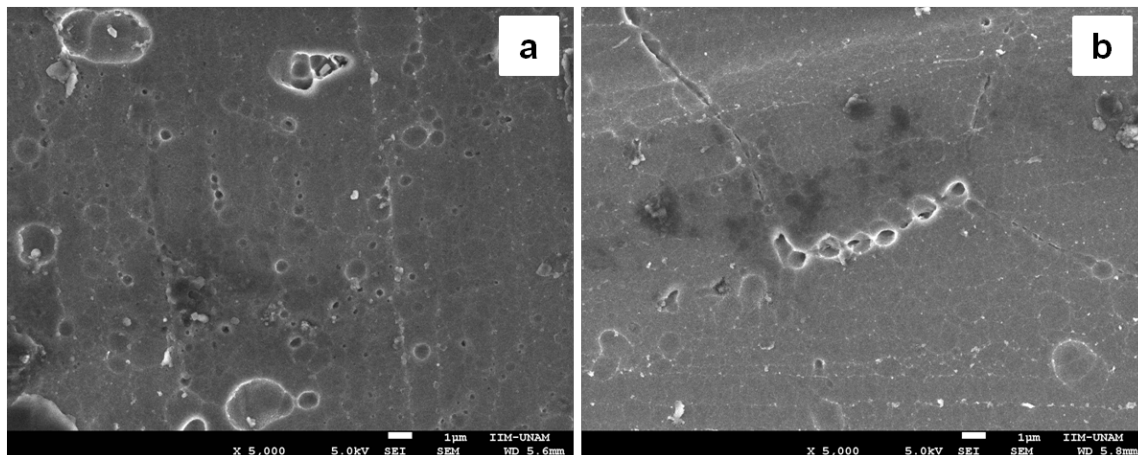
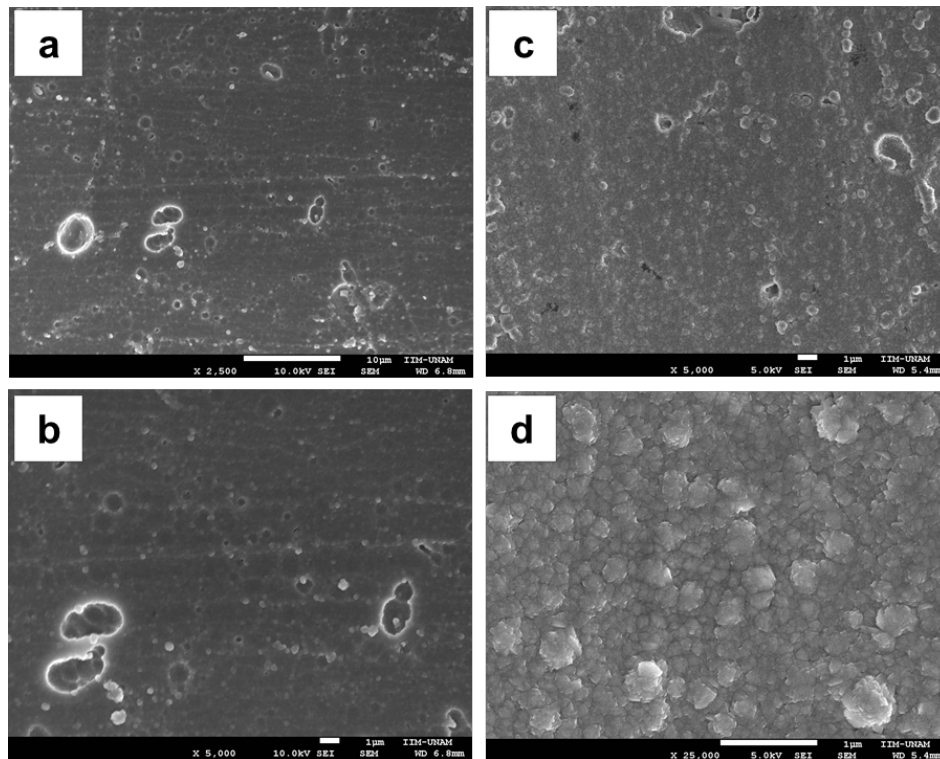


Figura 7-3. Superficie de la aleación de Mg1 (a) y de Mg2 (b) después de limpiarse con Nital.

En la Figura 7-3 se presenta la superficie de las aleaciones de Mg después de limpiar con Nital, puede observarse que en el caso del Mg2 la frontera de grano está bien definida, incluso hay huecos o defectos en ella, Figura 7-3b. Pero para el caso del Mg1 se observan defectos distribuidos de manera aleatoria, no parecen estar sobre las fronteras de grano Figura 9-3a. Comparando con la Figura 7-2 y 7-3 es clara la actividad del Nital atacando las fronteras de grano y haciéndolas identificables, además que, cambia la topografía de la superficie en ambas

aleaciones, provocando que las películas depositadas sean menos homogéneas de lo que se espera.

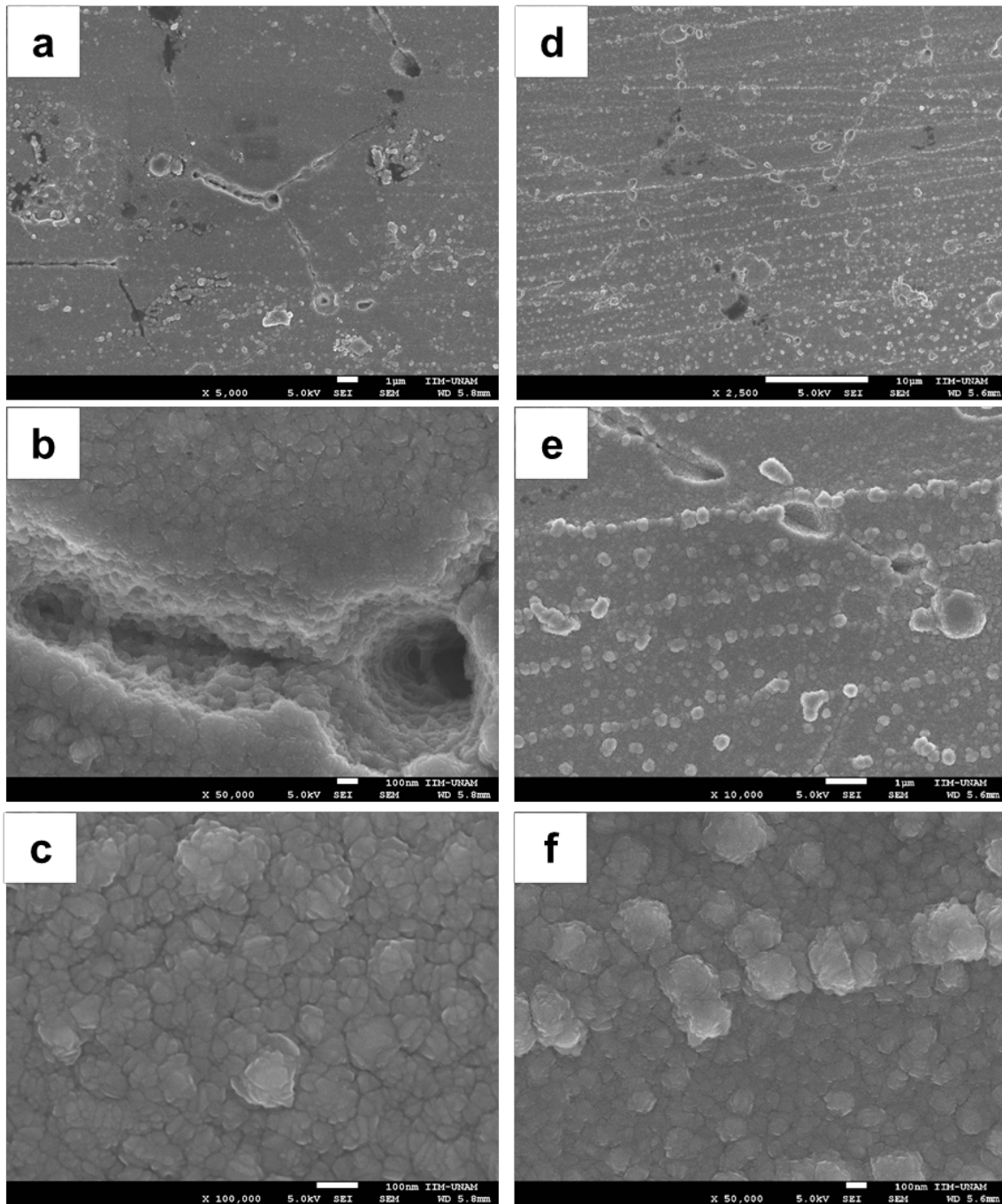
En la Figura 7-4 se presenta un ejemplo de la topografía observada para las películas depositadas directamente sobre las aleaciones de magnesio. Se presentan las muestras Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) (a, b) y Mg1-Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258) (c, d) respectivamente. La superficie de las películas no es completamente homogénea, presenta algunos defectos y/o huecos de hasta 2 o 3 micras, esta topografía parece ser heredada por parte del sustrato a todas las películas depositadas en Mg1.



**Figura 7-4.** Imágenes de la superficie de la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) (a y b) y Mg1-Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258) (c y d), obtenidas por SEM, antes de realizar la prueba de polarización potenciodinámica.

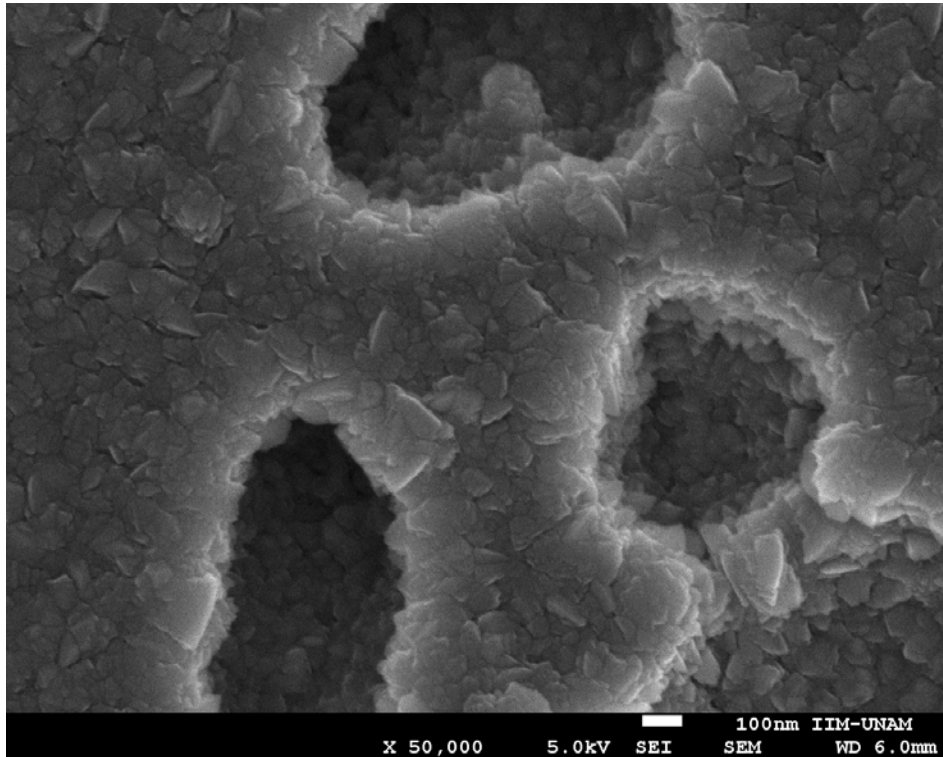
En el caso de la aleación de Mg2, se presentan las muestras de Mg2-TiO<sub>2</sub>(129) (a, b y c) y Mg2-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) (d, e y f), Figura 7-5. Puede apreciarse que a bajas ampliaciones las películas no son uniformes (a y d), a diferencia de las películas depositadas sobre Mg1, en este caso se pueden identificar las fronteras de grano, también hay defectos (huecos) que provienen del sustrato, los cuales en su mayoría parecen estar distribuidos en las fronteras de grano (b y e). Y al aumentar las ampliaciones se puede observar que las películas penetran sobre los defectos del sustrato, los cuales quedan recubiertos, aunque no puede

determinarse si en toda su profundidad. Sobre cualquier sustrato, a altas ampliaciones se observa que el  $\text{TiO}_2$  crece de forma granular compacta (c y f). En las muestras de mayor espesor, como se verá más adelante en la Figura 7-6, se observan aristas definidas, indicando que el crecimiento no es del todo amorfo, ya que se esperarían gránulos redondeados [3].

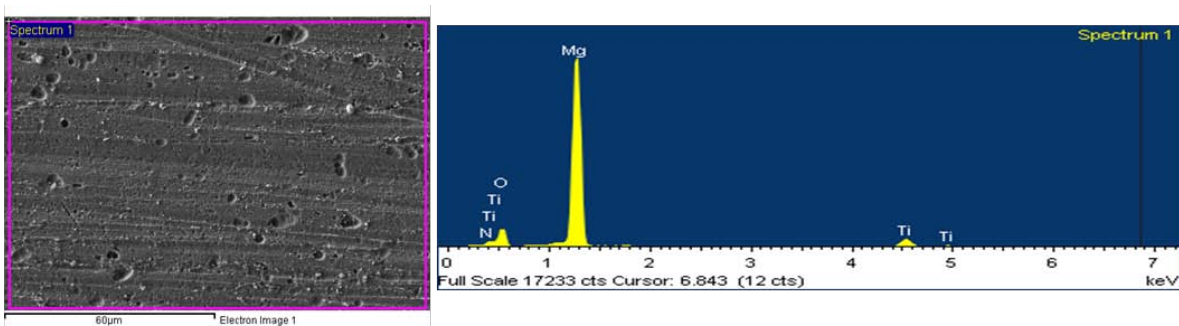


**Figura 7-5.** Imágenes de la superficie de la muestra Mg<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(129) (a,b y c) y Mg<sub>2</sub>-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) (d,e y f), obtenidas por SEM, antes de realizar la prueba de polarización potenciodinámica.

En la Figura 7-6 es posible apreciarse de mejor manera los huecos sobre la superficie de la muestra  $Mg_2-TiO_2(258)$ , puede observarse que no fue posible recubrirlos totalmente, pero sí se depositó cierto espesor de la película en ellos. Lo cual puede ser tener cierta inferencia en las mediciones de PDP. De hecho, como se verá más adelante, los resultados son mejores en la aleación  $Mg_2$  que  $Mg_1$ , lo cual puede estar relacionado con el tamaño de grano de la aleación.



**Figura 7-6.** Muestra  $Mg_2-TiO_2(258)$ , se observan huecos con cierta profundidad, pero se alcanza a depositar la película de  $TiO_2$ .

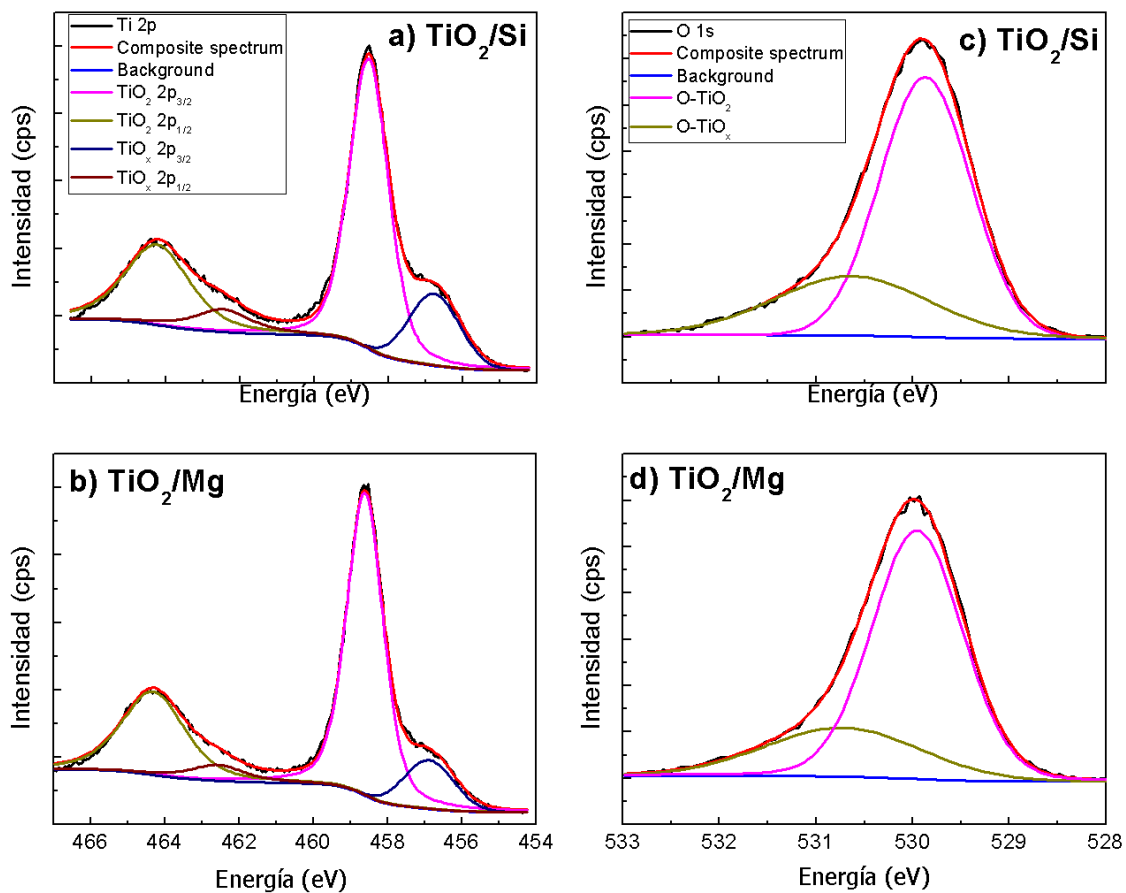


**Figura 7-7.** EDS de la superficie delimitada por el recuadro morado de la muestra  $Mg_1-Ti(24)-TiO_2(129)$ .

En la Figura 7-7 se observa la superficie de la muestra  $Mg_1-Ti(24)-TiO_2(129)$ . También se presenta el análisis de composición de la muestra adquirido con EDS,

el cual se ve dominado por el sustrato de Mg, pero es clara la presencia de Ti y O, con trazas de nitrógeno.

Dado que las condiciones de depósito utilizadas en este trabajo son las mismas utilizadas en trabajos previos ([3] [53]), no se dedicó mucho más tiempo a analizar la composición, ya que esta se encuentra principalmente determinada por la razón Ar/O<sub>2</sub> utilizada durante el depósito, la cual fue siempre constante e igual a los trabajos anteriores donde se ha reportado que las muestras presentan una composición estequiométrica Ti:O 1:2. Solo se corroboró utilizando espectroscopia de fotoelectrones dicho resultado para una de las muestras comparando la composición obtenida en sustratos de silicio y de magnesio, como se muestra en la Figura 7-8.



**Figura 7-8.** Espectros de XPS de la composición de la película de TiO<sub>2</sub> en sustratos de Si y Mg.

Los espectros de XPS muestran que la composición de las películas en ambos sustratos es la misma, observándose dos estados de oxidación para el Ti; TiO<sub>2</sub> (75%) correspondiente a una razón Ti/O de 0.48 y TiO<sub>x</sub> (25%) con una razón Ti/O cercana a 0.3. Sin embargo, no hay diferencias significativas debidas al sustrato.

El sustrato si puede influenciar la topografía como se observó en las Figuras 7-3 y 7-4, así como la estructura de las películas, debido a que los coeficientes de difusión de calor de los sustratos son diferentes y cambios en la temperatura de estos, dan lugar a cambios estructurales.

Por esta razón, después de observar la topografía de la superficie de las muestras proseguimos estudiar las muestras con difracción de RX. En la Figura 9-10 se presenta el patrón de difracción empleando la técnica de incidencia rasante sobre la muestra  $Mg_2-TiO_2(258)$ , dónde puede observarse que aún a modo rasante, la mayoría de los picos de difracción corresponden al sustrato de magnesio. La contribución de las películas es mucho menor debido a su espesor, pero logran identificarse picos anchos característicos de las fases Rutilo y Anatasa de  $TiO_2$ . La alta rugosidad de los sustratos impide obtener mejores patrones y solo se presentan como evidencia de que las películas no son del todo amorfas, como se habían reportado en trabajos anteriores, dónde se utilizaron películas más delgadas (60 nm) y otros sustratos [3].

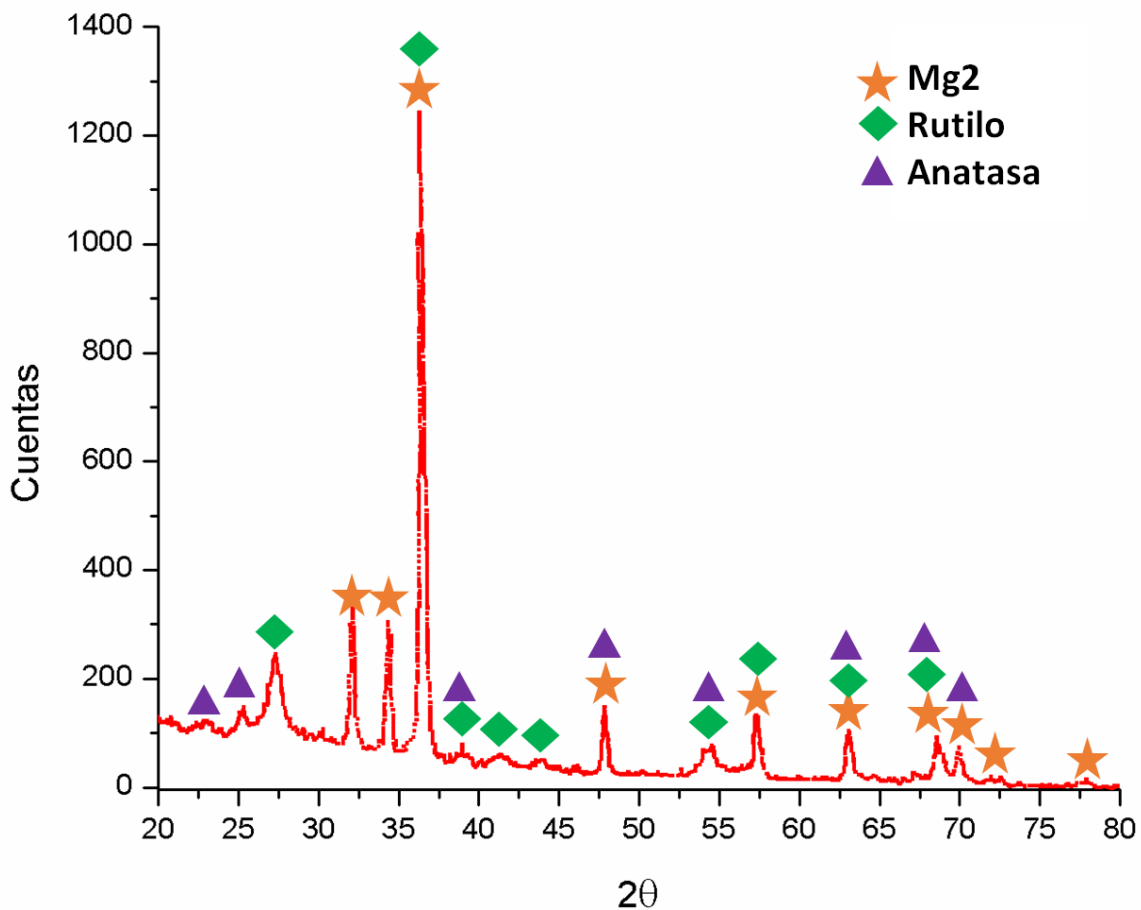


Figura 7-9. Difractograma de la muestra  $Mg_2-TiO_2(258)$ . Se indican los picos característicos del Mg, así como de las fases Anatasa y Rutilo del  $TiO_2$ .

## 7.5 Potencial a circuito abierto y polarización potenciodinámica

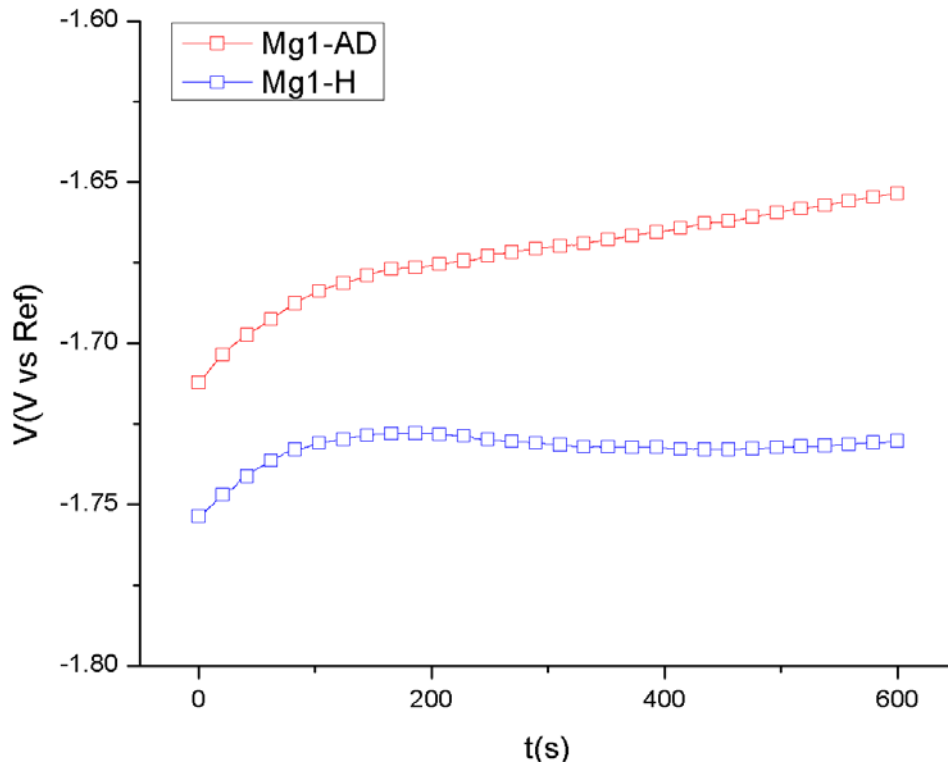
Primero, en todas las muestras se midió el potencial de circuito abierto durante 10 minutos, esperando que se estabilizara, lo cual fue difícil para un material tan reactivo como el Mg. Posteriormente, se realizó la prueba de PDP empezando con un potencial desde -0.5 V respecto al OCP y hasta 1 V después del OCP. Y se realizó el análisis Tipo A o B según el electrolito, como ya se ha explicado en el Capítulo 5.

A continuación, se presentan en primer lugar los resultados de las aleaciones de magnesio sin recubrimiento en ambos electrolitos, comparando los datos obtenidos en las técnicas de potencial de circuito abierto en función del tiempo y polarización potenciodinámica. Posteriormente, se presentan los resultados de las muestras con películas de  $\text{TiO}_2$  y por último con bi-capas de  $\text{Ti-TiO}_2$ .

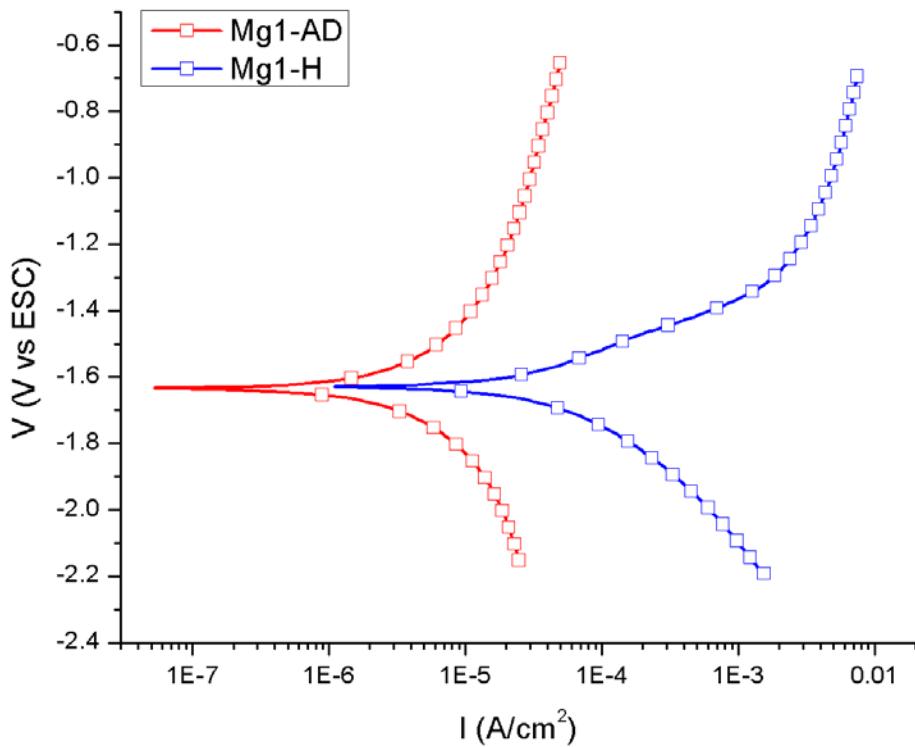
### 7.5.1 Aleaciones de Mg1 sin películas delgadas

Las mediciones del potencial de circuito abierto, OCP, correspondientes a la aleación de Mg1 en ambas soluciones se presentan en la Gráfica 7-4; se observa para la muestra de Mg1 en agua desionizada que en los 600 s aún no se ha alcanzado un equilibrio, Mg1-AD; mientras que en la solución Hartmann, Mg1-H, en alrededor de 300 s, el potencial se estabiliza alrededor de -1.730 V. Esta diferencia puede ser consecuencia de la mayor concentración de iones en la solución Hartmann en comparación con AD, lo que limita que las cargas superficiales del Mg sean compensadas durante la formación de la doble capa capacitiva [54].

En la Gráfica 7-5 se observa la curva potenciodinámica para la aleación Mg1 en las dos soluciones. Los valores de  $I_{\text{corr}}$  y  $E_{\text{corr}}$  que fueron obtenidos para cada electrolito utilizando el análisis descrito anteriormente se presentan en la Tabla 7-1. Básicamente el  $E_{\text{corr}}$  es el mismo, y en el caso de la solución Hartmann, curva Mg1-H, se observa un desplazamiento a corrientes mayores con respecto al Mg1-AD; sin embargo, el valor de  $I_{\text{corr}} = 42.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  es similar al correspondiente para AD,  $30.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .



**Gráfica 7-4.** Se observa el OCP de las muestras de magnesio sin recubrir cuando se usa como electrolito agua desionizada (rojo) y solución Hartmann (azul). Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.



**Gráfica 7-5.** Curvas de polarización potenciodinámica de Mg1 en agua desionizada (AD) y solución Hartmann (H). El electrodo de referencia empleado fue de Calomel.

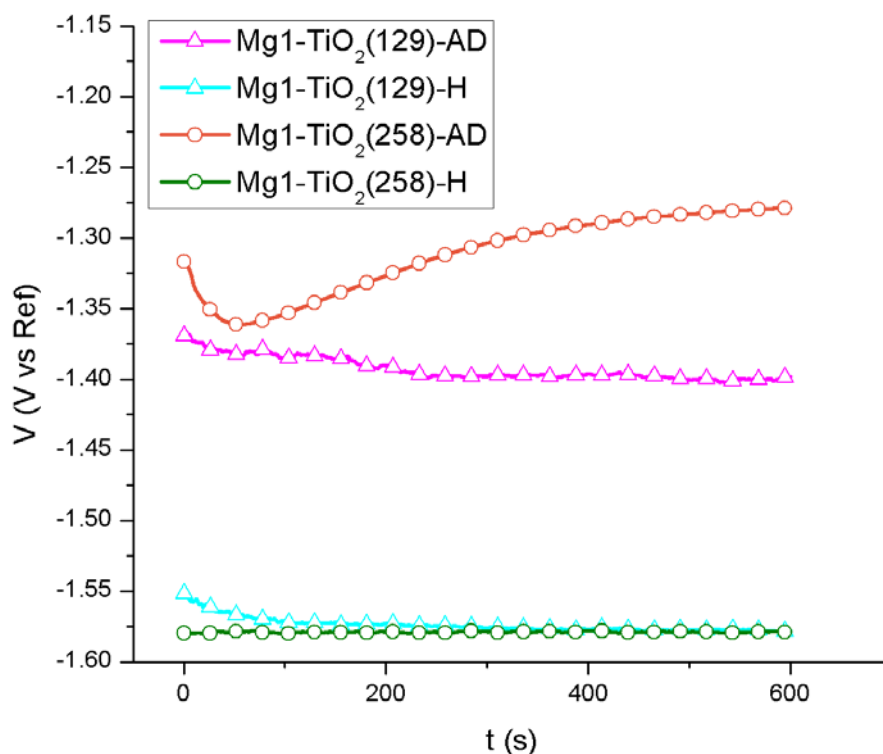


**Tabla 7-1.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes al ajuste tipo A y B de las mediciones Mg1-AD y Mg1-H.

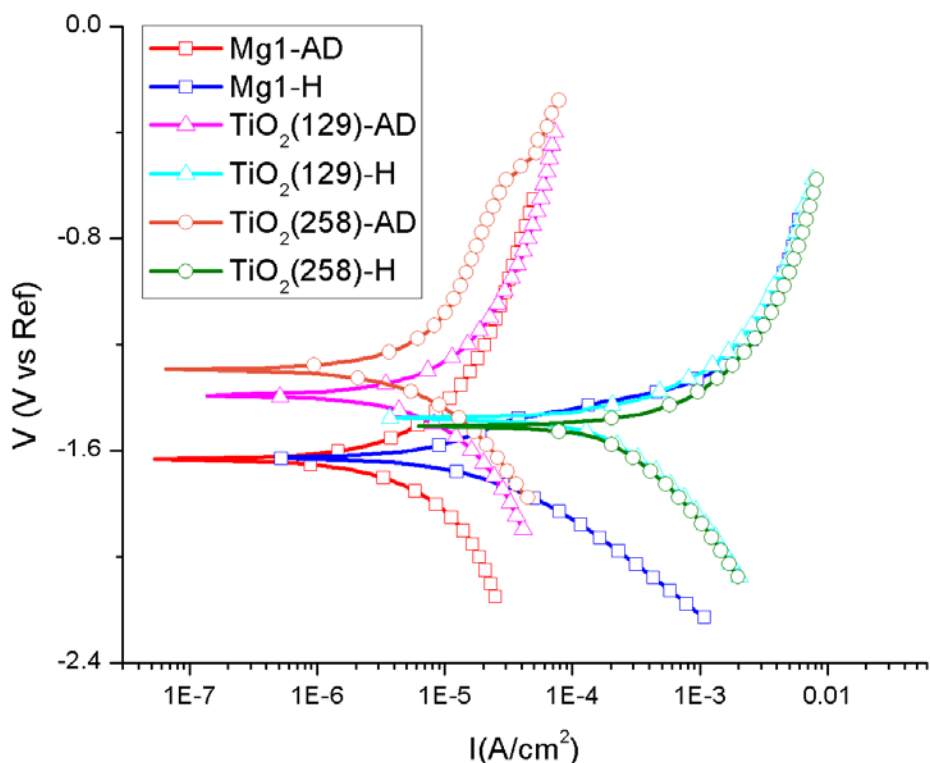
Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
<b>Agua desionizada</b>			
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.630	30.98
<b>Hartmann</b>			
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.628	42.21

### 7.5.2 Aleaciones de Mg1 con películas de TiO<sub>2</sub>

El OCP de las muestras con película de TiO<sub>2</sub> en ambos electrolitos resulta en potenciales más positivos que sin ella, Gráfica 7-6. En el caso de Hartmann el comportamiento parece estable en ambas muestras, TiO<sub>2</sub>(129) y TiO<sub>2</sub>(258). En AD el comportamiento difiere en comparación con solución Hartmann, la muestra con película de mayor espesor, TiO<sub>2</sub>(258), mostró una tendencia a potenciales más positivos durante casi toda la medición, alcanzando mayor estabilidad en la parte final de la prueba. El espesor del recubrimiento provoca una diferencia del potencial de aproximadamente 100 mV en AD.



**Gráfica 7-6.** Se observa el OCP de las muestras de Mg1 con película de TiO<sub>2</sub>(129) y TiO<sub>2</sub>(258) en agua desionizada y solución Hartmann. Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.



**Gráfica 7-7.** Curvas de PDP de Mg1 sin recubrir (cuadrados), con películas de TiO<sub>2</sub>(129) (triángulos), y TiO<sub>2</sub>(258) (círculos). El electrodo de Referencia empleado fue de Calomel.

**Tabla 7-2.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes al ajuste tipo A y B de las mediciones de la gráfica 9-9 respectivamente.

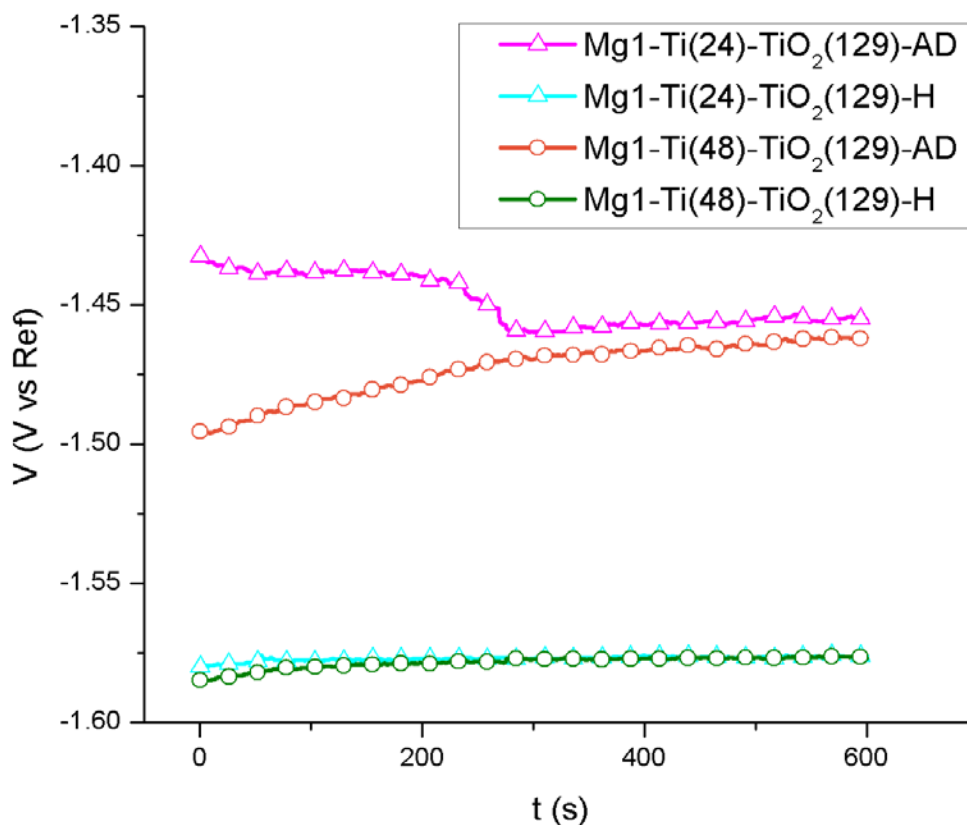
Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	X <sup>2</sup>
<b>Agua desionizada</b>				
0	0	-1.630	30.98	0.1563
0	129	-1.390	260.0	0.2687
0	258	-1.290	18.40	0.5242
<b>Hartmann</b>				
0	0	-1.628	42.21	-
0	129	-1.440	47.51	-
0	258	-1.510	166.10	-

Los resultados de PDP correspondientes a las muestras con película de TiO<sub>2</sub> se presentan en la Gráfica 7-7, se observa que el comportamiento de las muestras TiO<sub>2</sub>(129)-AD y TiO<sub>2</sub>(258)-AD es similar al del Mg1-AD. Hay un desplazamiento a potenciales más positivos en las muestras con película que sin ella, véase la columna de E<sub>corr</sub> de la Tabla 7-2, siendo la muestra TiO<sub>2</sub>(258)-AD la de potencial más positivo, así como la de menor I<sub>corr</sub>. Por otro lado, el comportamiento de las muestras TiO<sub>2</sub>(129)-H y TiO<sub>2</sub>(258)-H es casi idéntico entre sí, y similar al del Mg1-

H en el electrolito Hartmann, sobre todo en la rama anódica. El potencial más positivo corresponde a la muestra  $\text{TiO}_2(129)\text{-H}$ , y presenta el menor valor de  $I_{\text{corr}}$  en comparación con  $\text{TiO}_2(258)\text{-H}$ . Las densidades de corriente de corrosión aumentan hasta 4 veces con el espesor de la película depositado.

### 7.5.3 Aleaciones de Mg1 con películas de Ti- $\text{TiO}_2$

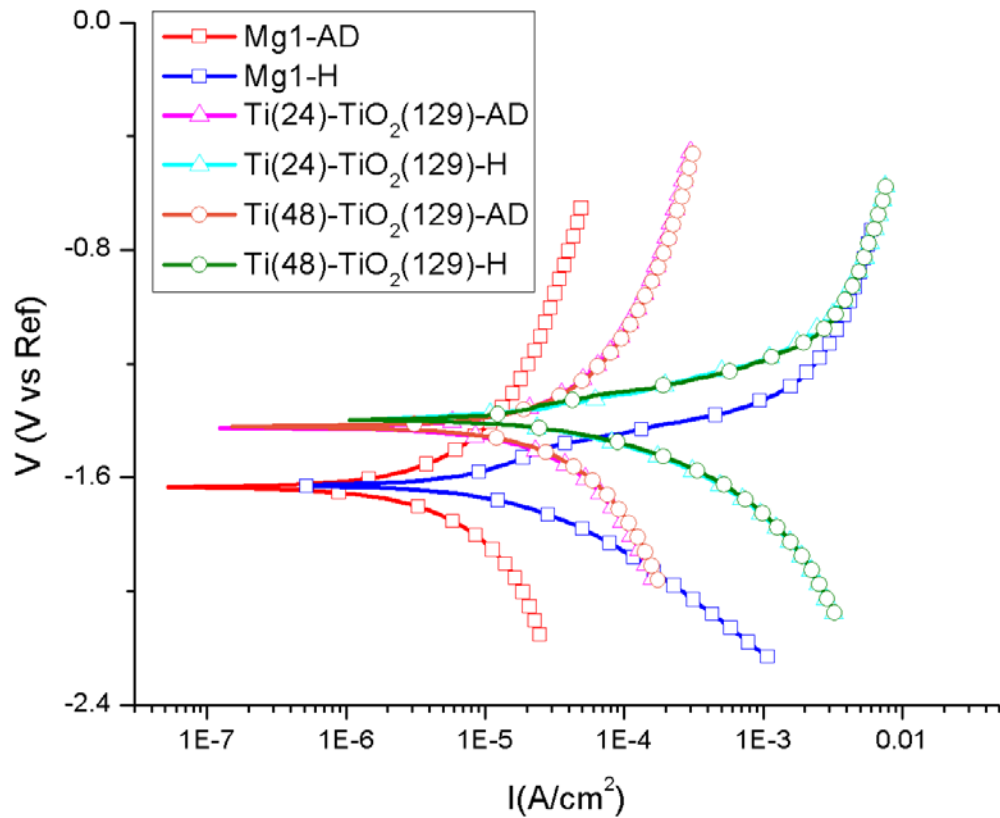
Cuando se introduce la capa intermedia de Ti las mediciones de OCP se asemejan según el electrolito empleado, véase la Gráfica 7-8. Las muestras  $\text{Mg1-Ti}(24)\text{-TiO}_2(129)$  y  $\text{Mg1-Ti}(48)\text{-TiO}_2(129)$  presentan la misma tendencia en AD y prácticamente se sobreponen en Hartmann, en todos los casos el potencial es más positivo que sin recubrimiento.



**Gráfica 7-8.** Se observa el OCP de las muestras de Mg1 con películas de  $\text{Ti}(24)\text{-TiO}_2(129)$  (cuadrados) y  $\text{Ti}(48)\text{-TiO}_2(129)$  (triángulos) en agua desionizada y solución Hartmann. Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.

En la Gráfica 7-9 se presenta los resultados para las muestras con capa buffer de Ti de dos diferentes espesores, 24 y 48 nm, comparando con el substrato de Mg1 descubierto. Se puede observar que las curvas de polarización coinciden para el

mismo electrolito independientemente del espesor de la capa intermedia de Ti. En ambos casos Ti(24) o Ti(48) las curvas presentan un potencial ligeramente más positivo, pero un desplazamiento a la derecha (mayor corriente) con respecto a las aleaciones sin recubrir, siendo mayor en el caso de la solución Hartmann.



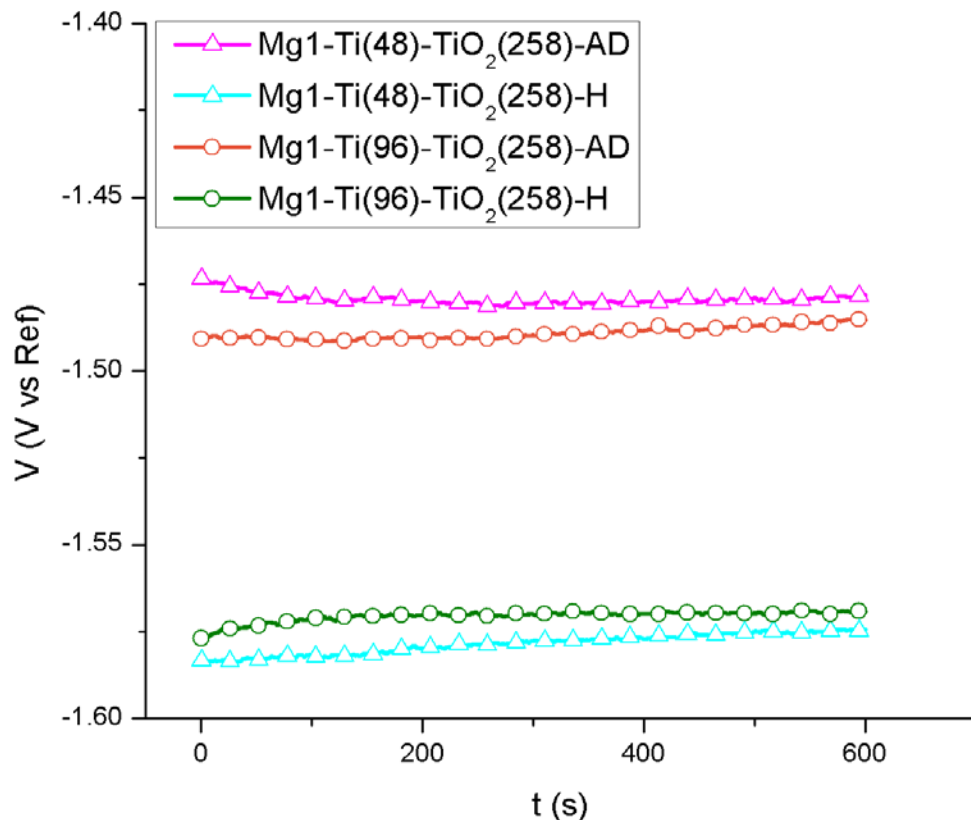
Gráfica 7-9. Curvas de PDP de Mg1 sin recubrir (cuadrados), con películas de Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) (triángulos), y Ti(48)-aTiO<sub>2</sub>(129) (círculos).

Tabla 7-3. Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes al ajuste tipo A y B de las mediciones de la gráfica 9-10 respectivamente.

Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
<b>Agua Desionizada</b>				
0	0	-1.630	30.98	0.1563
24	129	-1.430	176.0	1.745
48	129	-1.420	151.0	2.248
<b>Hartmann</b>				
0	0	-1.628	42.21	-
24	129	1.390	54.56	-
48	129	-1.400	68.41	-

Los valores cuantitativos del análisis reflejan claramente lo observado. El potencial de corrosión para ambas soluciones es más positivo para las muestras con películas, sin embargo, los valores de  $I_{corr}$  son mayores y dependen de la solución, siendo el mayor el correspondiente a la muestra Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129)-H, Tabla 7-3.

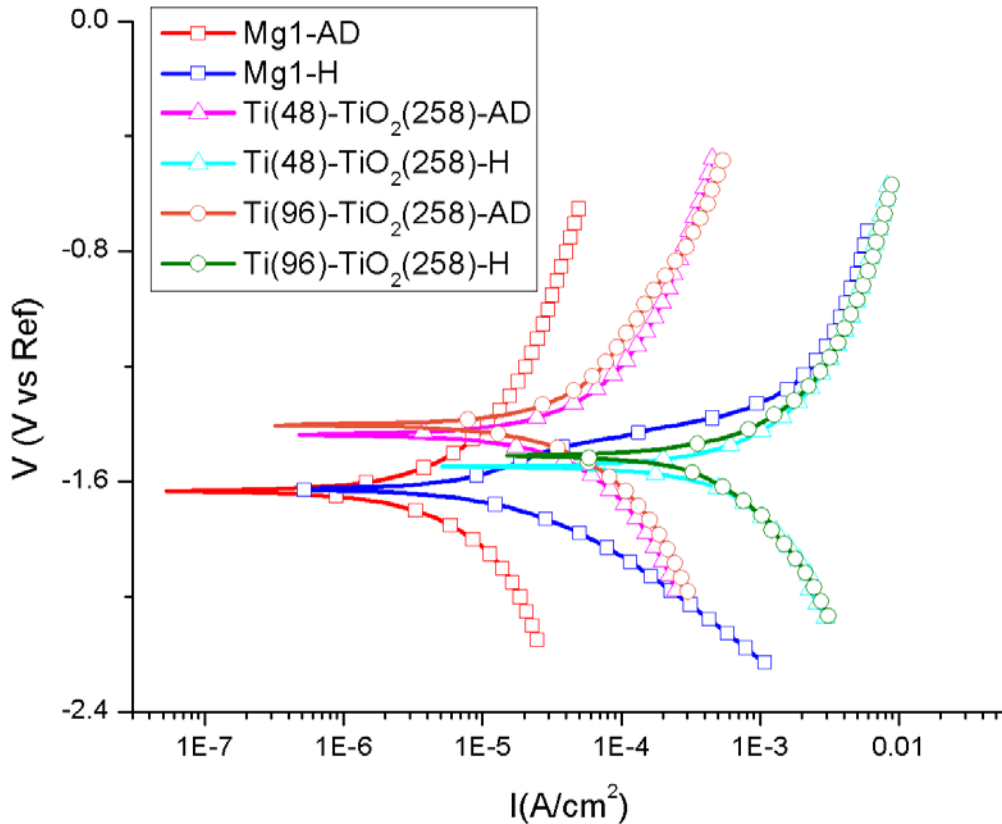
En el caso de espesores dobles, 48 y 96 nm de Ti, y 258 nm de TiO<sub>2</sub>, el OCP correspondiente indica que nuevamente los comportamientos se asemejan por electrolito y también son más positivos que sin recubrimiento, Gráfica 7-8. Parece que el espesor de la capa intermedia de Ti no tiene mayor influencia en las mediciones, ya que no se observan grandes diferencias comparando con las muestras con recubrimiento solo de TiO<sub>2</sub>.



**Gráfica 7-10.** Se observa el OCP de las muestras de Mg1 con películas de Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258) y Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258) en agua desionizada y solución Hartmann. Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.

Los resultados de PDP se presentan en la Gráfica 7-11. En el caso de agua desionizada para Ti(48) y Ti(96),  $E_{corr}$  es más positivo con recubrimiento, pero hay un corrimiento de las curvas de polarización a la derecha, lo cual pareciera indicar una peor respuesta a la corrosión de las muestras con capa intermedia de Ti recubrimiento que sin ella, de hecho, los valores de  $I_{corr}$  se incrementaron hasta 6.5 veces.

Por otro lado, en la solución Hartmann, las curvas de ambos espesores de Ti son similares entre sí. El potencial de corrosión más positivo es el de la muestra Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258)-H, pero la densidad de corriente de corrosión de mayor valor corresponde a la muestra Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258)-H, Tabla 7-4.

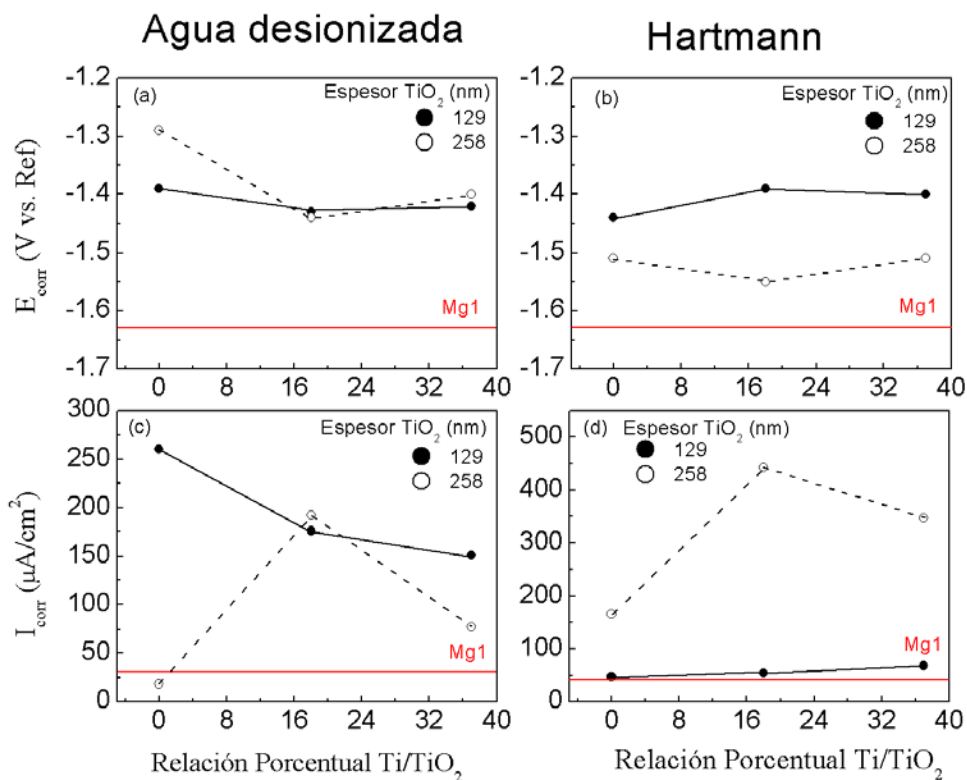


**Gráfica 7-11.** Curvas de PDP de Mg1 sin recubrir (cuadrados), con películas de Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258) (triángulos), y Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258) (círculos). Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.

**Tabla 7-4.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes al ajuste tipo A y B de las mediciones de la gráfica 9-11 respectivamente.

Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	χ <sup>2</sup>
<b>Agua Desionizada</b>				
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.630	30.98	0.1563
<b>48</b>	<b>258</b>	-1.400	192.0	0.0207
<b>96</b>	<b>258</b>	-1.400	77.30	2.74
<b>Hartmann</b>				
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.628	42.21	-
<b>48</b>	<b>258</b>	-1.550	442.7	-
<b>96</b>	<b>258</b>	-1.510	347.7	-

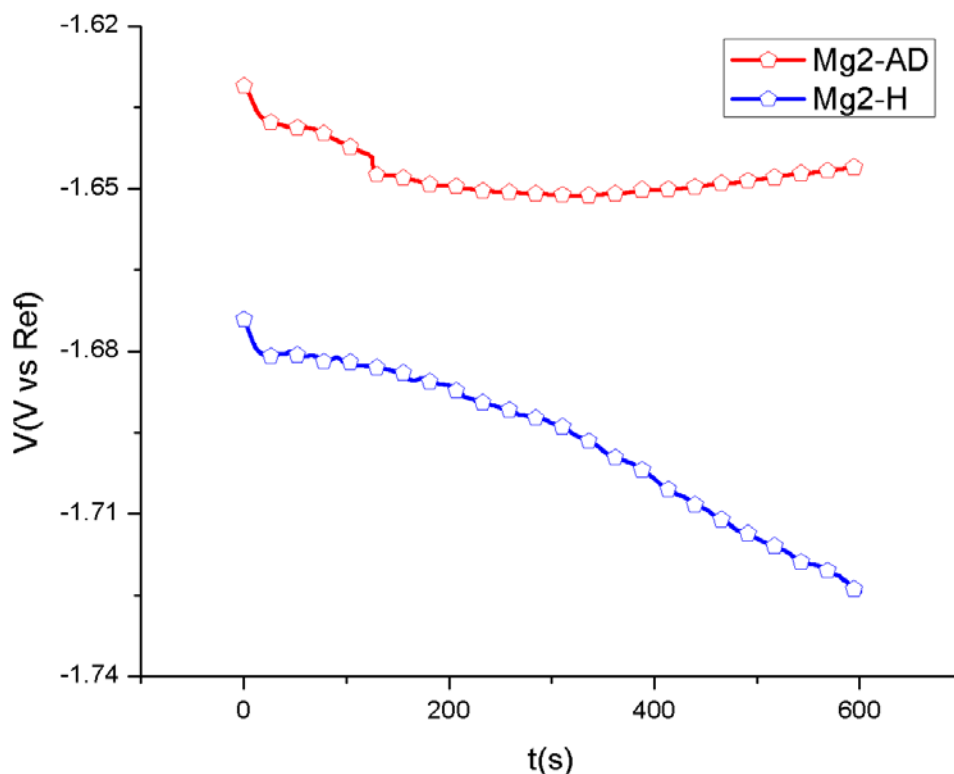
Para tener una visión general del comportamiento las muestras referentes a Mg1 en los dos electrolitos se analiza el potencial y densidad de corriente de corrosión en función de la relación porcentual del espesor de las películas Ti-TiO<sub>2</sub>, Gráfica 7-12. En las gráficas 7-12 a) y b) se observa que el potencial de corrosión es más positivo para todos los casos respecto al Mg1 sin recubrir tanto en AD como solución Hartmann. En agua desionizada la única muestra que presenta una  $I_{corr}$  ligeramente menor que el sustrato Mg1 sin recubrir es la correspondiente a la relación porcentual Ti/TiO<sub>2</sub> = 0 y espesor de TiO<sub>2</sub> = 258 nm (círculos sin rellenar), Gráfica 7-12c). En los recubrimientos tipo bicapa Ti-TiO<sub>2</sub> en AD parece que hay una tendencia decreciente conforme la relación Ti/TiO<sub>2</sub> incrementa. En cambio, en solución Hartmann para el espesor de TiO<sub>2</sub> = 129 nm si se incrementa la relación Ti/TiO<sub>2</sub> se obtienen mayores densidades de corriente de corrosión respecto al Mg1 sin recubrir. En el caso de las muestras con película de TiO<sub>2</sub> de 258 nm se observan densidades de corriente de corrosión hasta 10 veces mayores que el Mg1 sin recubrimiento. Los valores de  $I_{corr}$  son mayores en las muestras con Ti/TiO<sub>2</sub> ≠ 0 que los correspondientes a los recubrimientos Ti/TiO<sub>2</sub> = 0. Lo cual indica que la capa intermedia de Ti no mejora la protección del sustrato de Mg1, esto puede ser debido a la diferencia de potenciales redox entre el Mg y Ti, formándose un par galvánico.



**Gráfica 7-12.** Potencial y densidad de corriente de corrosión en función de la relación porcentual Ti/TiO<sub>2</sub> de las películas depositadas sobre Mg1. Se empleó un electrodo de Calomel como referencia.

### 7.5.4 Aleaciones de Mg2 sin películas delgadas

En esta sección se presentan los resultados de las mediciones del OCP y PDP correspondientes a la aleación Mg2. De igual manera que para el Mg1 se midió el OCP durante 10 min, Gráfica 7-13, el potencial en AD es más positivo que en solución Hartmann. Sin embargo, en el caso de Mg2-H las variaciones son de hasta  $\pm 30$  mV, a diferencia de los resultados para Mg1-H. La aleación Mg2 en AD presenta un OCP más positivo que la aleación Mg1 en ambos electrolitos.



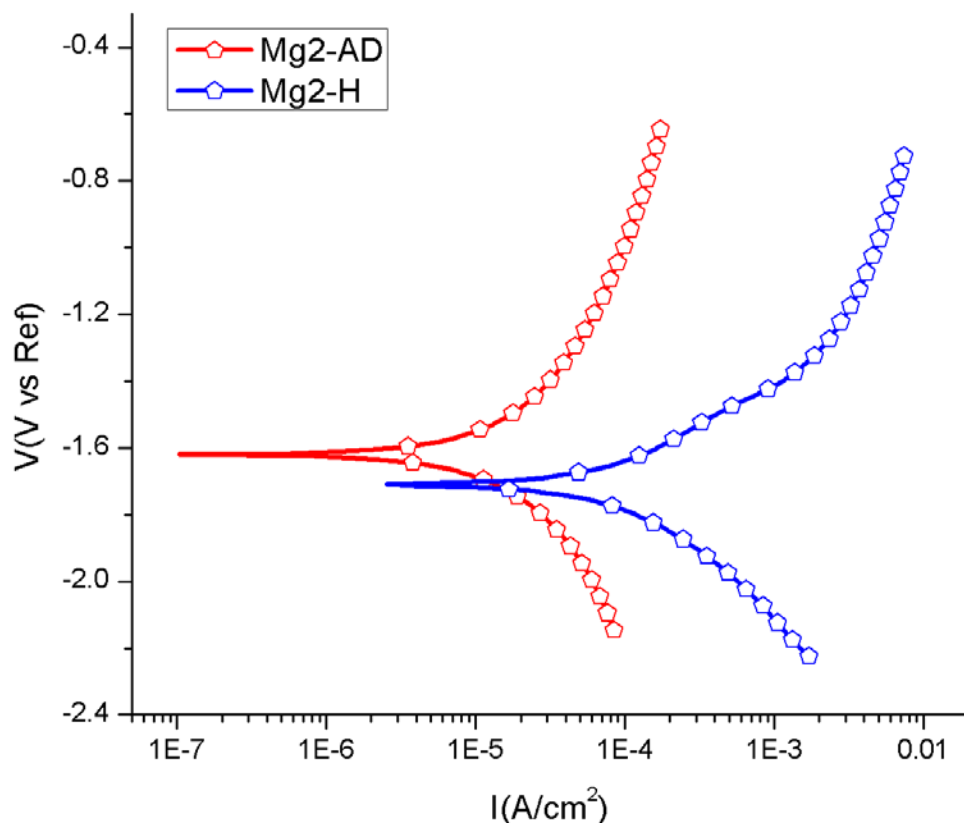
**Gráfica 7-13.** Se observa el OCP de las muestras de Mg2 sin recubrir cuando se usa como electrolito agua desionizada (rojo) y solución Hartmann (azul). Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.

**Tabla 7-5.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes a Mg2-AD y Mg2-H.

Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
<b>Agua desionizada</b>			
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.620	50.10
<b>Hartmann</b>			
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.710	74.81



Los resultados de las mediciones de PDP se presentan en la Gráfica 7-14. El potencial de corrosión es más positivo cuando se emplea AD que solución Hartmann, pero si hay un desplazamiento a la derecha de la curva Mg2-H. Lo cual tiene sentido dado que la solución Hartmann contiene una mayor concentración de iones. Los valores de  $I_{corr}$  son bastante diferentes, siendo el correspondiente a la prueba en Hartmann el triple del otro, Tabla 7-5.

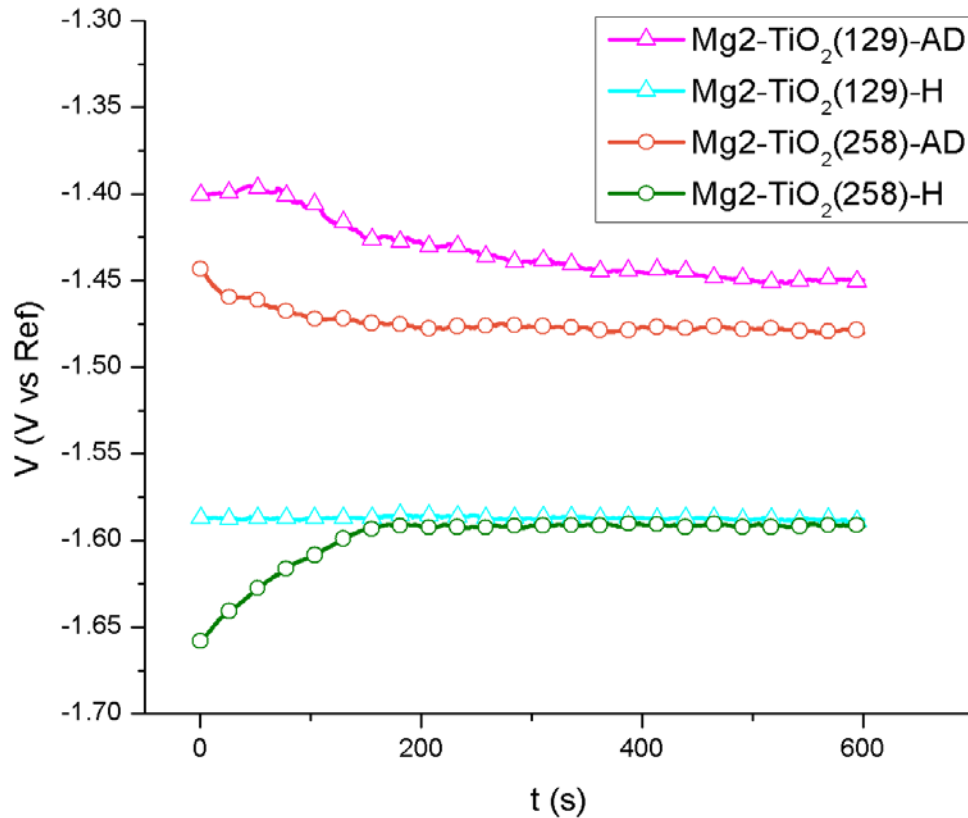


**Gráfica 7-14.** Resultados experimentales en Mg2 de PDP en agua desionizada (rojo) y solución Hartmann (azul). Se empleó un electrodo de referencia de Calomel

### 7.5.5 Aleaciones de Mg2 con películas de $TiO_2$

A continuación, se presentan los resultados de las muestras de la aleación Mg2 con recubrimiento de  $TiO_2$ , el análisis fue el mismo que el realizado para las muestras depositadas en Mg1. El OCP de las muestras con películas de 129 y 258 nm en ambos electrolitos se presenta en la Gráfica 7-15. En solución Hartmann el potencial de las muestras es prácticamente el mismo, no parece que el espesor de la película tenga algún efecto. En AD hay una pequeña diferencia de

aproximadamente 8 mV. En general los potenciales son más positivos respecto al Mg2 sin recubrir y la tendencia de estabilización es clara.

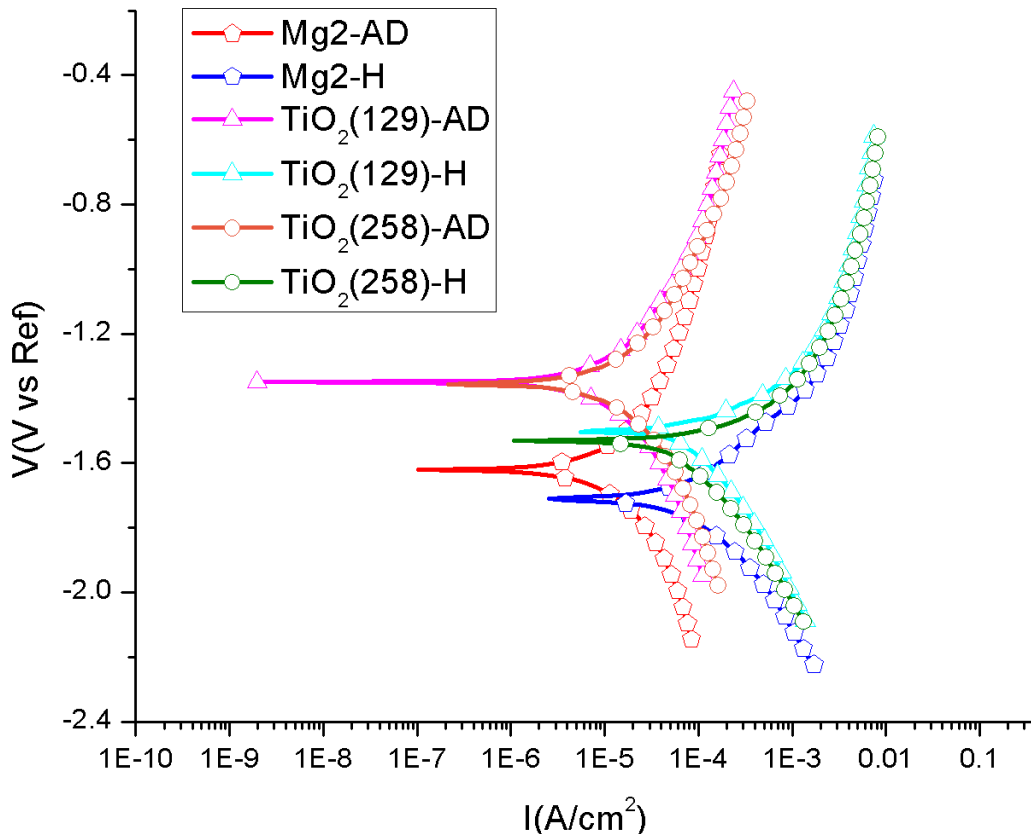


**Gráfica 7-15.** Se observa el OCP de las muestras de Mg2 con película de TiO<sub>2</sub>(129) y TiO<sub>2</sub>(258) en agua desionizada y solución Hartmann. Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.

**Tabla 7-6.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes a Mg2, Mg2-TiO<sub>2</sub>(129) y Mg2-TiO<sub>2</sub>(258) en AD y solución Hartmann.

Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	X <sup>2</sup>
<b>Agua desionizada</b>				
0	0	-1.620	50.10	0.0837
0	129	-1.350	34.0	1.303
0	258	-1.350	33.40	0.1563
<b>Hartmann</b>				
0	0	-1.710	74.81	-
0	129	-1.500	72.17	-
0	258	-1.530	53.79	-

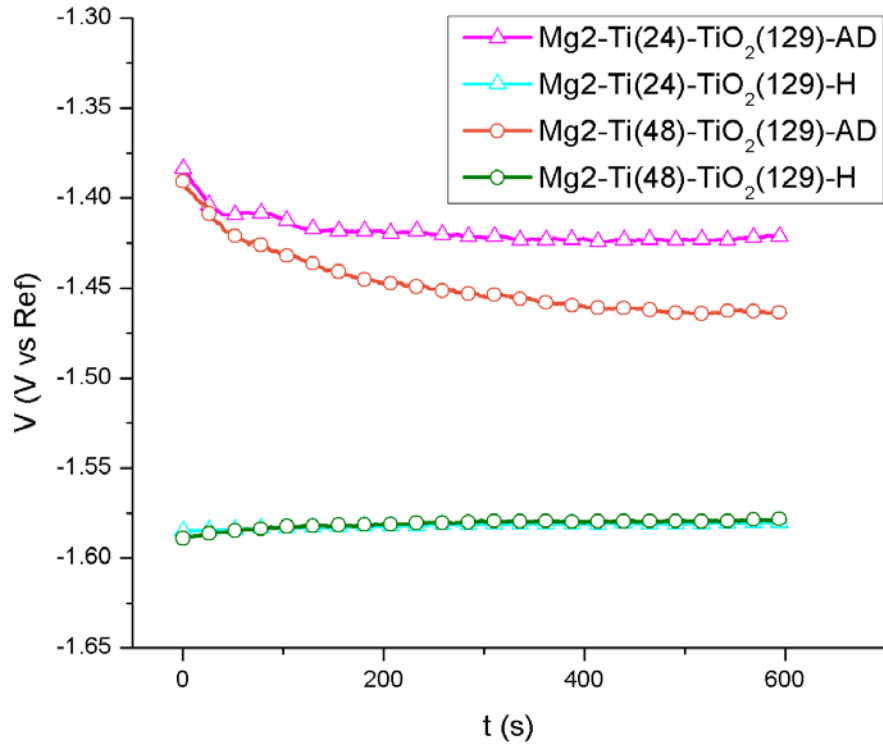
En la Gráfica 7-16 se observa que las muestras se comportan de manera similar según el electrolito empleado. Hay una potencial más positivo en todas las muestras con recubrimiento, los mejores resultados se observan para las muestras Mg2-TiO<sub>2</sub>(129)-AD y Mg2-TiO<sub>2</sub>(258)-AD. En la Tabla 7-6 se resumen los valores de  $E_{corr}$  e  $I_{corr}$  obtenidos con el ajuste tipo A y B respectivamente. Sin embargo, tanto en AD como solución Hartmann no solo se tienen potenciales más positivos sino también densidades de corriente menores con recubrimiento que sin él.



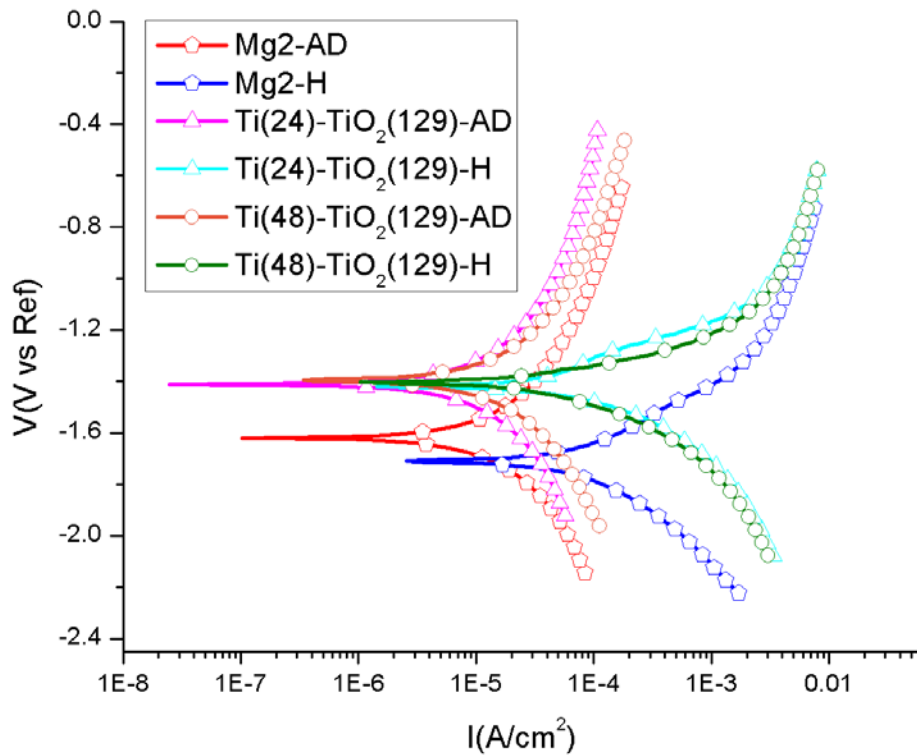
**Gráfica 7-16.** Curvas de PDP de Mg2 sin recubrir (pentágonos), con películas de TiO<sub>2</sub>(129) (triángulos), y TiO<sub>2</sub>(258) (círculos). Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.

### 7.5.6. Aleaciones de Mg2 con películas de Ti-TiO<sub>2</sub>

En la Gráfica 7-17 se presenta el OCP de las muestras con película de Ti-TiO<sub>2</sub>, al igual que cuando se tiene el Mg2 sin recubrir, en solución Hartmann el comportamiento es muy similar y hay una ligera diferencia de 6 mV en AD. En ambos casos se observa estabilidad y potenciales más positivos que el Mg sin recubrir.



**Gráfica 7-17.** Se observa el OCP de las muestras de Mg2 con película de Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) y Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) en agua desionizada y solución Hartmann. Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.



**Gráfica 7-18.** Curvas de PDP en AD de Mg2 sin recubrir (pentágonos), con películas de Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) (triángulos), y Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) (círculos). Se empleó un electrodo de referencia de Calomel.

En la Gráfica 7-18 se presentan los resultados para las muestras con capa intermedia (buffer) de Ti de 24 y 48 nm y de 129 nm de TiO<sub>2</sub>, se observa un comportamiento parecido según el electrolito; el potencial de corrosión de todas las muestras con recubrimiento es más positivo que el correspondiente para el Mg<sub>2</sub> descubierto. La densidad de corriente de corrosión de las muestras en AD incrementa comparando con el Mg<sub>2</sub> sin recubrir, en solución Hartmann hay una diferencia de hasta 40%, siendo la de la muestra Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) la de mayor valor, véase la Tabla 7-7.

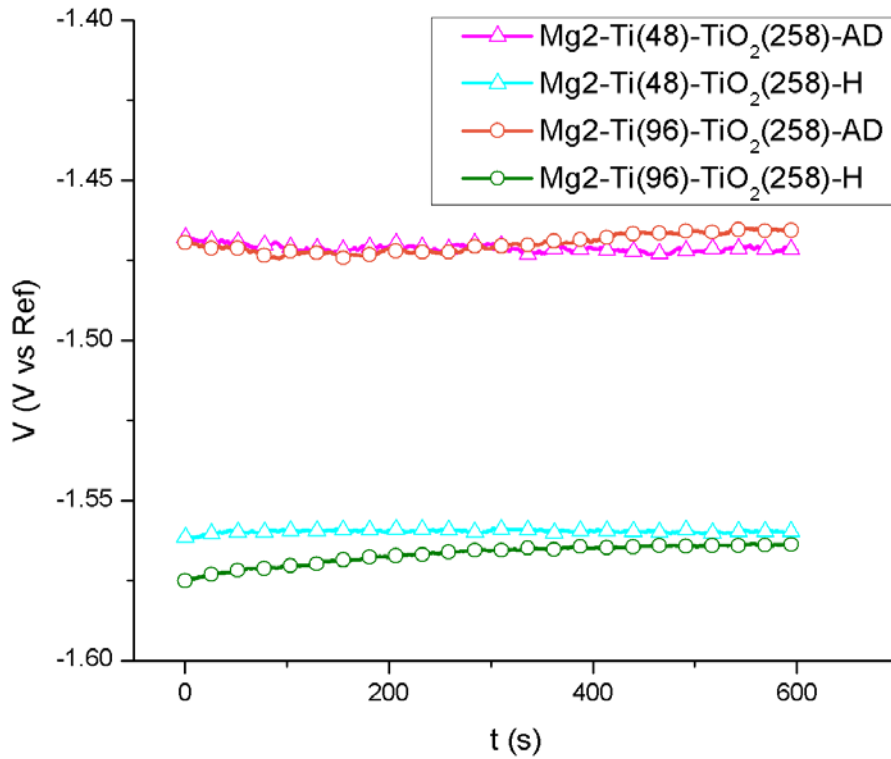
**Tabla 7-7.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes a Mg<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) y Mg<sub>2</sub>-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) en AD y H.

Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	X <sup>2</sup>
<b>Agua Desionizada</b>				
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.620	50.10	0.0873
<b>24</b>	<b>129</b>	-1.410	87.70	0.0234
<b>48</b>	<b>129</b>	-1.400	54.40	0.6943
<b>Hartmann</b>				
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.710	74.81	-
<b>24</b>	<b>129</b>	-1.420	115.10	-
<b>48</b>	<b>129</b>	-1.400	71.58	-

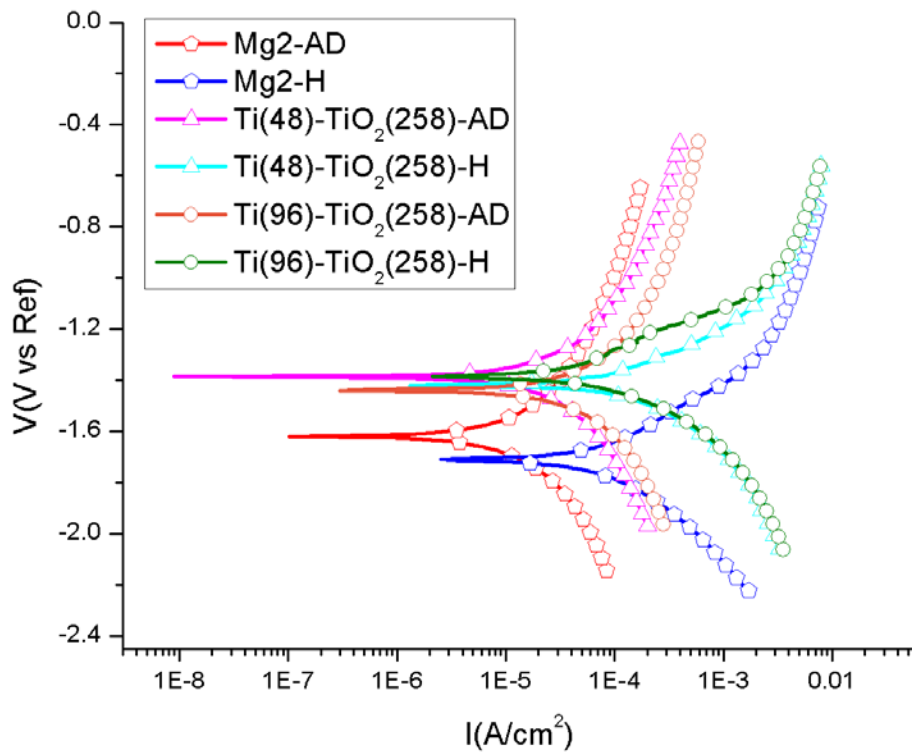
En la Gráfica 7-19 se observa el OCP de las muestras con espesores de Ti de 48, 96 nm y espesor de TiO<sub>2</sub> de 258 nm. El potencial por electrolito es similar para ambos espesores de capa buffer de Ti, se observa una respuesta estable.

**Tabla 7-8.** Densidad de corriente y potencial de corrosión de las diferentes muestras depositadas en Mg<sub>2</sub>.

Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	X <sup>2</sup>
<b>Agua Desionizada</b>				
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.620	50.10	0.08373
<b>48</b>	<b>258</b>	-1.386	93.40	1.937
<b>96</b>	<b>258</b>	-1.440	428.0	4.291
<b>Hartmann</b>				
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.710	74.81	-
<b>48</b>	<b>258</b>	-1.420	166.70	-
<b>96</b>	<b>258</b>	-1.390	116.20	-

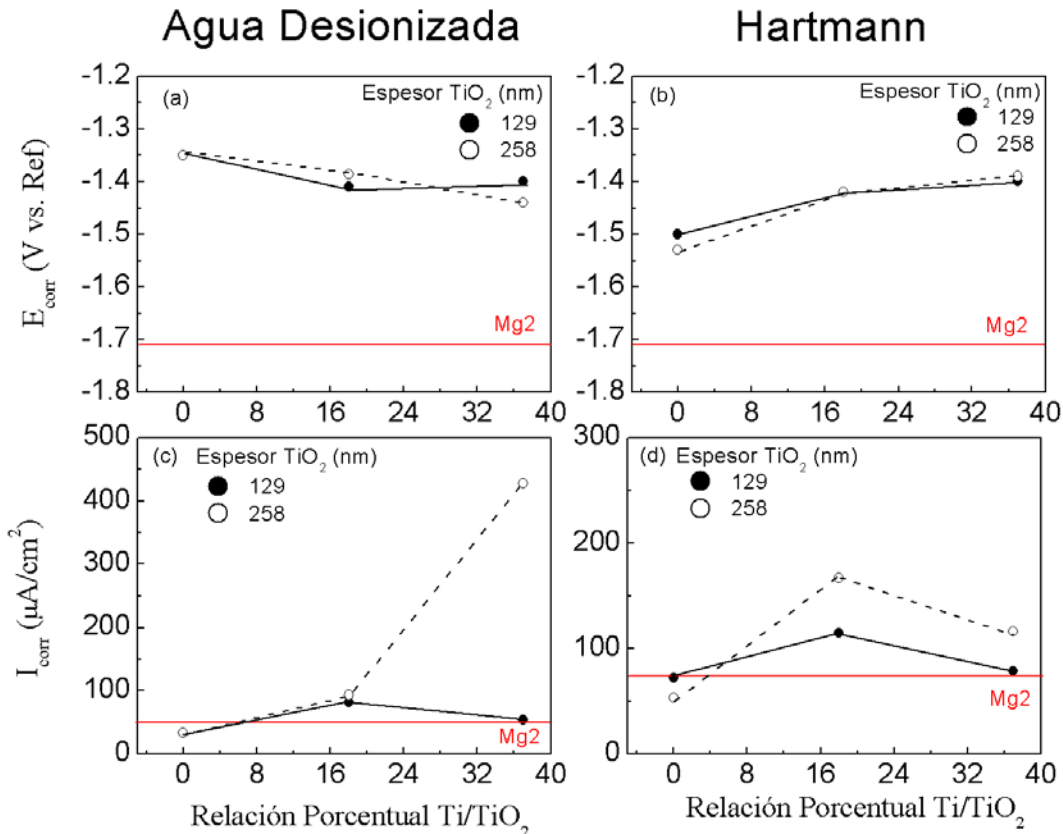


Gráfica 7-19. Se observa el OCP de las muestras de Mg2 con película de Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) y Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) en agua desionizada y solución Hartmann. Se empleó un electrodo de referencia SCE.



Gráfica 7-20. Curvas de PDP en solución Hartmann de Mg2 sin recubrir (pentágonos), con películas de Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258) (triángulos), y Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258) (círculos).

En las curvas de PDP presentadas en la Gráfica 7-20 observamos un comportamiento similar en la rama catódica de las muestras tanto en AD como solución Hartmann, pero para la rama anódica se observan comportamientos ligeramente diferentes. El potencial de corrosión de la muestra Mg2-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258) es el más positivo en AD, siendo de -1.398 V y la  $I_{corr}$  es de 93.40  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . En solución Hartmann, los mejores resultados ocurren para la misma muestra, Mg2-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258), véase la Tabla 7-8.



**Gráfica 7-21.** Potencial y densidad de corriente de corrosión en función de la relación porcentual Ti/TiO<sub>2</sub> de las películas depositadas sobre Mg<sub>2</sub>. Se empleó un electrodo de Calomel como referencia.

De la misma manera que para la aleación Mg<sub>1</sub> se presenta la Gráfica 7-21, para así poder analizar el potencial y densidad de corriente de corrosión en función de la relación porcentual Ti/TiO<sub>2</sub> de los espesores de las películas de Ti-TiO<sub>2</sub>. En las gráficas a) y b) se puede observar que el potencial de corrosión de las muestras con recubrimiento es más positivo que el del Mg<sub>2</sub> sin recubrir. En particular, en AD la variación del potencial de corrosión es de  $\pm 100$  mV alrededor 1.400 V. La densidad de corriente de corrosión de las muestras con solo película de TiO<sub>2</sub> es ligeramente menor que la del Mg<sub>2</sub> sin recubrir y las muestras con película de Ti presentan un incremento en la  $I_{corr}$ , el cual es más notorio en las muestras cuyo espesor de película de TiO<sub>2</sub> es de 258 nm.

En el caso de solución Hartmann la tendencia indica que conforme la relación  $Ti/TiO_2$  incrementa se obtienen potenciales de corrosión más positivos. Las correspondientes  $I_{corr}$  muestran una tendencia decreciente a la vez que la relación  $Ti/TiO_2$  incrementa. A diferencia del Mg1, las muestras con solo película de  $TiO_2$ , ya sea con espesor de 129 o 258 nm, presentan  $I_{corr}$  menores al del Mg2 sin recubrir. Y comparando los sus correspondientes potenciales de corrosión de estas muestras en Mg1 y Mg2 vemos que son muy parecidos, lo cual puede ser un indicador de que la película de  $TiO_2$  funciona mejor sobre la aleación de Mg2.

## 7.6 Reproducibilidad

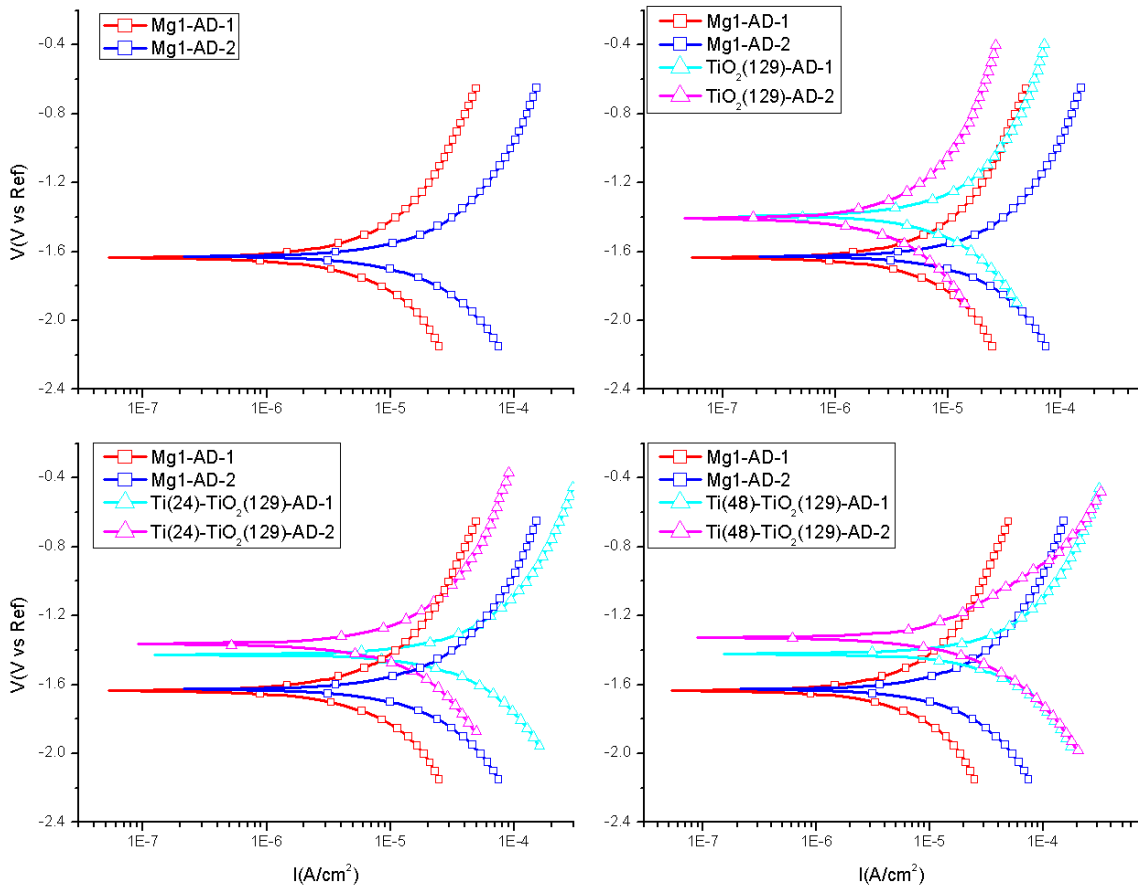
En esta sección se estudia la reproducibilidad de los resultados de PDP en las muestras correspondientes a la aleación Mg1. En las técnicas electroquímicas es difícil obtener poca dispersión en los resultados experimentales al repetir las pruebas sobre muestras en principio idénticas. Esto se debe a las diferentes variables por controlar en los experimentos.

### 7.6.1 Reproducibilidad en Agua desionizada

En la Gráfica 7-22 y 7-23 se observan los resultados para Mg1 y diferentes espesores con agua desionizada como electrolito, observamos que la primera medición sobre el substrato de Mg1 con agua desionizada, Mg1-AD-1, presenta el mismo potencial de corrosión que la repetición Mg1-AD-2, aunque está se ha recorrido a la derecha.

En general se observa una diferencia pequeña entre la primera y segunda medición del  $E_{corr}$  en todas las muestras. En la Tabla 7-9 se presentan los valores correspondientes de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  de los resultados anteriores, en donde la columna 1 corresponde a la primera medición y la columna 2 a la repetición respectivamente.

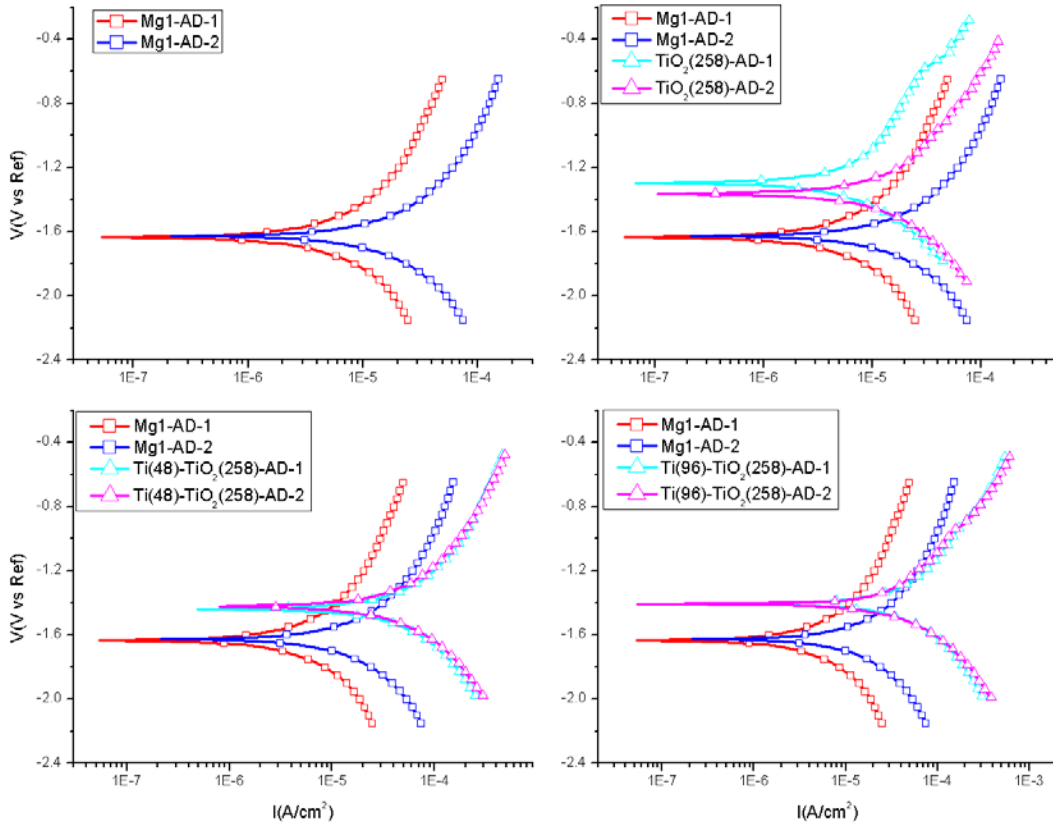




**Gráfica 7-22.** Resultados experimentales de PDP en AD en muestras de Mg1 con espesor de Ti=0, 24, 48 nm y TiO<sub>2</sub>=0, 129 nm. Empleando un SCE como referencia.

**Tabla 7-9.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes a los diferentes espesores de Ti y TiO<sub>2</sub> en AD.

Agua Desionizada							
Ti(nm)	TiO <sub>2</sub>	E <sub>corr</sub> (V)		I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )		X <sup>2</sup>	
		1	2	1	2	1	2
0	0	-1.630	1.630	30.98	66.20	0.1563	0.2638
0	129	-1.390	-1.420	260.0	120.0	0.05731	0.0350
24	129	-1.430	-1.360	176.0	154.0	1.745	0.2066
48	129	-1.420	-1.330	151.0	21.40	2.248	5.196
0	258	-1.290	-1.360	18.4	25.00	0.5242	0.7211
48	258	-1.440	-1.420	192.0	117.0	0.02074	0.0803
96	258	-1.400	-1.410	77.30	61.20	2.74	3.037



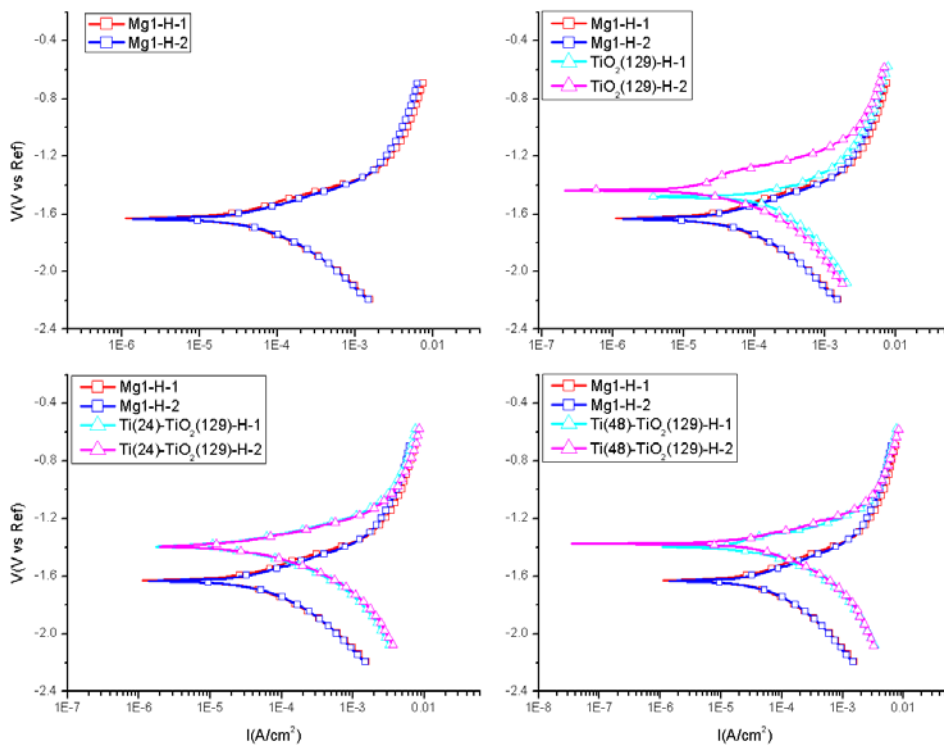
**Gráfica 7-23.** Resultados experimentales de PDP en muestras de Mg1 con espesor de Ti=0,48, 96 nm y TiO<sub>2</sub>=0, 258 nm. Empleando un SCE como referencia.

## 7.6.2 Reproducibilidad en Solución Hartmann

En la Gráfica 7-24 se presentan los resultados experimentales de PDP en solución Hartmann del Mg2 sin recubrir y con película. La respuesta a la corrosión de los substratos descubiertos, Mg1-H, es muy similar, compartiendo el mismo valor de  $E_{corr}$ , con una pequeña diferencia en la rama catódica y una sobreposición al final de la rama anódica.

Observamos que la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129)-H presenta discrepancia en la repetición, a diferencia del resto de los casos; y no hay realmente una mejor respuesta corrosiva comparando con Mg1-H. En la Gráfica 7-25 puede notarse que en todas las muestras hay buena correspondencia, solo hay discrepancia en la rama anódica de la muestra Mg1-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258)-H. En la Tabla 7-10 se presentan los valores correspondientes de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  de los resultados anteriores, en donde la columna 1 corresponde a la primera medición y la columna 2 a la

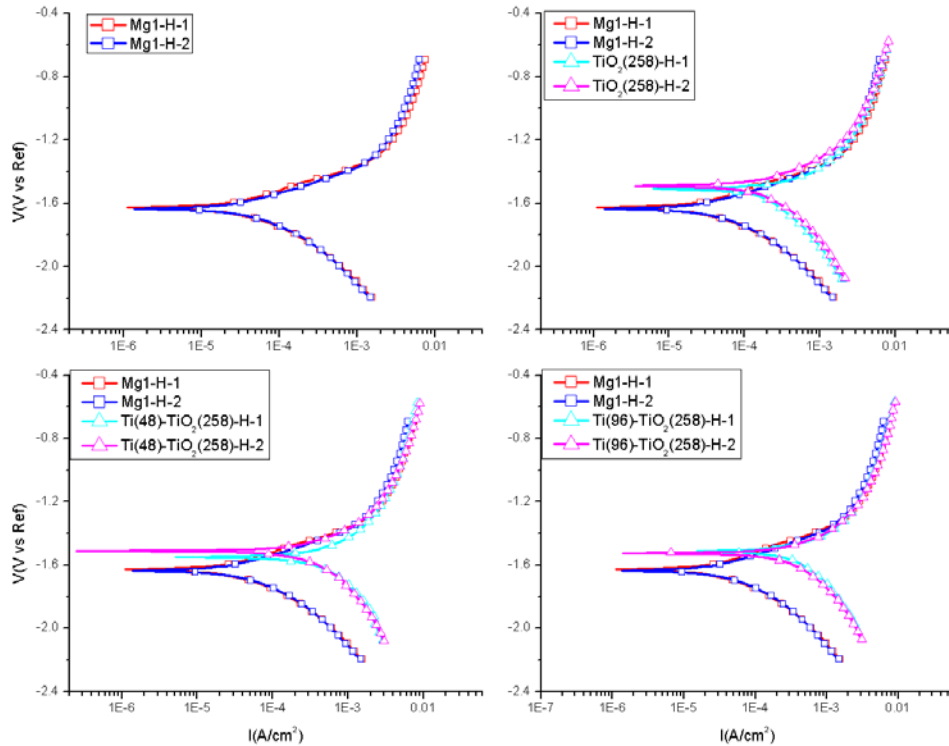
repetición respectiva. Es claro que hay un incremento en los valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $I_{\text{corr}}$  comparando con la Tabla 7-9.



**Gráfica 7-24.** Resultados experimentales de PDP en H en muestras de Mg1 con espesor de Ti=0, 24, 48 nm y TiO<sub>2</sub>=0, 129 nm. Empleando un SCE como referencia.

**Tabla 7-10.** Densidad de corriente y potencial de corrosión correspondientes a los diferentes espesores de Ti y TiO<sub>2</sub> en solución Hartmann.

		Hartmann			
Ti(nm)	TiO <sub>2</sub> (nm)	E <sub>corr</sub> (V)		I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	
		1	2	1	2
<b>0</b>	<b>0</b>	-1.628	-1.630	42.21	49.44
<b>0</b>	<b>129</b>	-1.440	-1.510	47.51	67.39
<b>24</b>	<b>129</b>	-1.390	-1.390	54.56	66.85
<b>48</b>	<b>129</b>	-1.400	-1.373	68.41	55.28
<b>0</b>	<b>258</b>	-1.510	-1.490	166.10	171.10
<b>48</b>	<b>258</b>	-1.550	-1.510	442.70	321.40
<b>96</b>	<b>258</b>	-1.509	-1.530	347.70	305.20

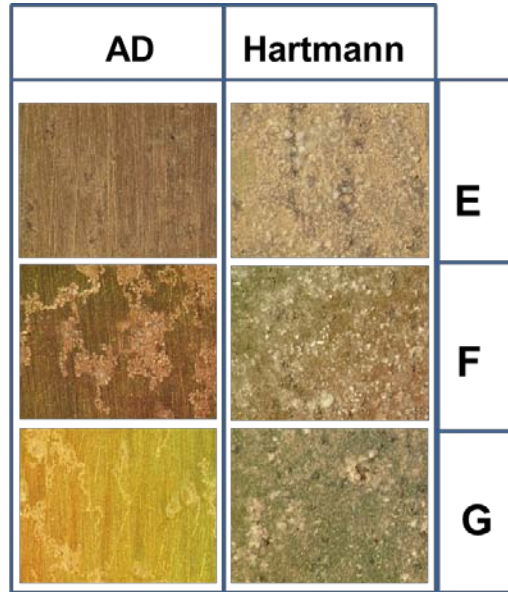
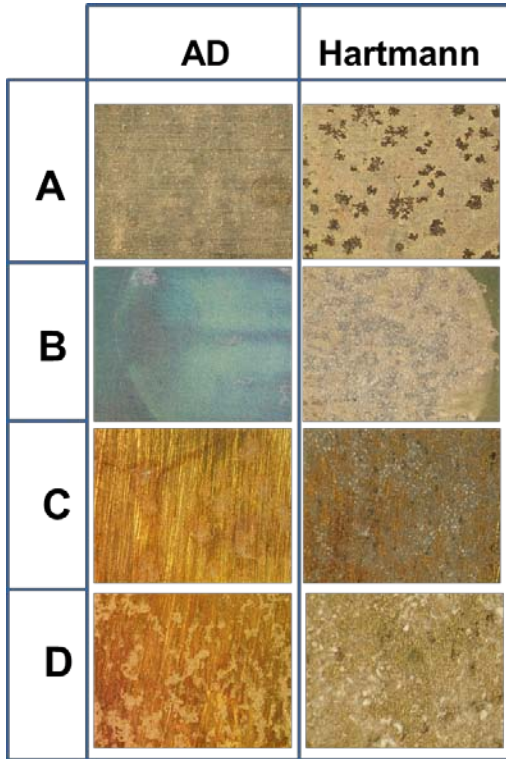


**Gráfica 7-25.** Resultados experimentales de PDP en muestras de Mg2 con espesor de Ti=0,48, 96 nm y TiO<sub>2</sub>=0, 258 nm. Empleando un SCE como referencia.

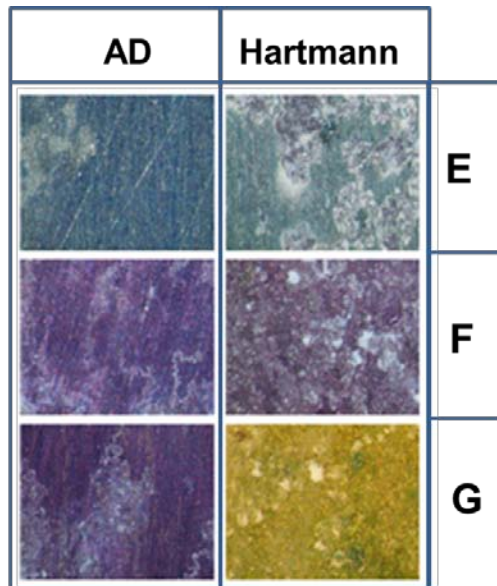
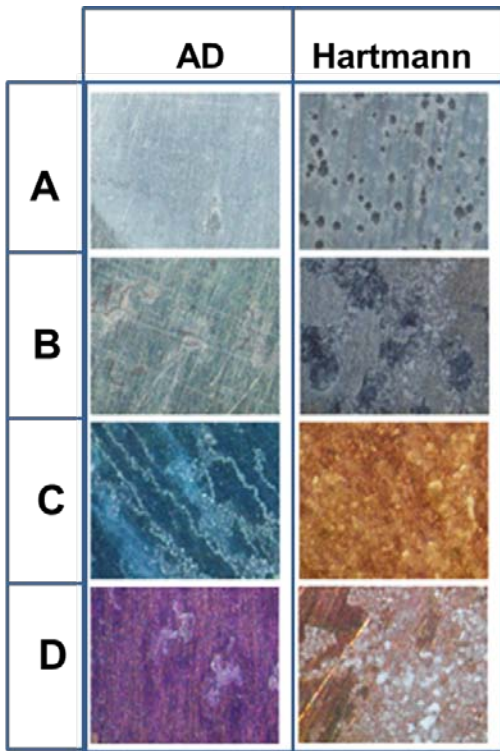
## 7.7 Topografía después de las mediciones de PDP

Después de realizar las pruebas de PDP se observó en la superficie todas las muestras una capa blanquecina no homogénea, mucho más notoria en las muestras de las mediciones realizadas con solución Hartmann que con AD. En las muestras con recubrimiento en AD se observan zonas con algunos depósitos distribuido de manera no homogénea sobre la superficie, puesto que todavía es posible observar la superficie de las películas. Pero en el caso de solución Hartmann la capa se vuelve mucho más uniforme cubriendo en mayor parte la superficie de las muestras.

En la Figura 7-10 y 7-11 se presentan las fotografías tomadas con un microscopio óptico de la superficie de todas las muestras en AD y en solución Hartmann. La superficie de las aleaciones Mg1 y Mg2 sin recubrimiento en AD (A) presentan una capa blanquecina sin observarse daños, pero en el caso de la solución Hartmann la superficie presenta zonas grises, las cuales indican una corrosión localizada.



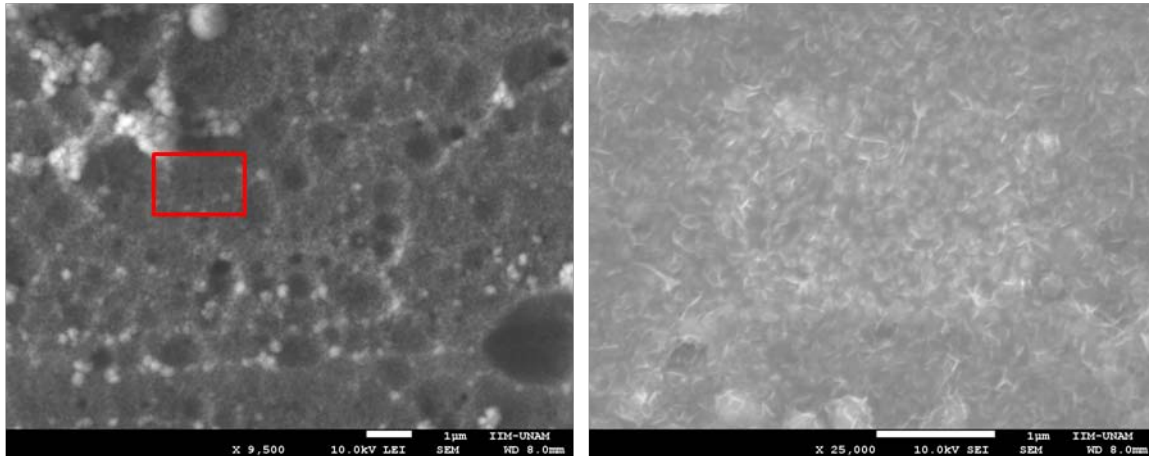
**Figura 7-10.** Mg1 (A), TiO<sub>2</sub>(129) (B), Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) (C), Ti(56)-TiO<sub>2</sub>(129) (D), TiO<sub>2</sub>(258) (E), Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258) (F) y Ti(112)-TiO<sub>2</sub>(258) (G) después de las pruebas de PDP usando agua desionizada y solución Hartmann.



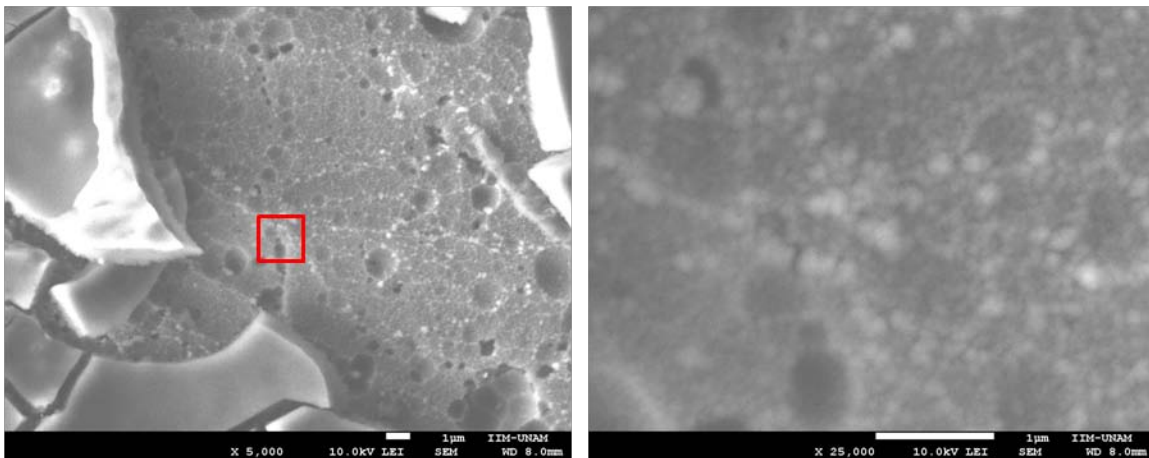
**Figura 7-11.** Mg2 (A), TiO<sub>2</sub>(129) (B), Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) (C), Ti(56)-TiO<sub>2</sub>(129) (D), TiO<sub>2</sub>(258) (E), Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258) (F) y Ti(112)-TiO<sub>2</sub>(258) (G) después de las pruebas de PDP usando agua desionizada y solución Hartmann.

En la Figura 7-12 y 7-13 se presentan imágenes tomadas con SEM de la superficie de la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129) en AD y H respectivamente. Es muy

clara la diferencia al cambiar de electrolito, en el primer caso sobre la superficie de la muestra se observan defectos, los cuales pueden deberse a que la película sufrió algunos daños debido a la prueba, y algunos depósitos globulares, mientras que al usar Hartmann se forman depósitos de gran espesor en forma de costras, algunas de estas se caen y permiten ver que debajo de ellas se encuentra lo que parece ser la película de  $\text{Ti-TiO}_2$ .



**Figura 7-12.** Imágenes de la superficie de la muestra  $\text{Mg1-Ti(24)-TiO}_2(129)\text{-AD}$ , obtenidas con SEM, el recuadro indica la región ampliada.



**Figura 7-13.** Imágenes de la superficie de la muestra  $\text{Mg1-Ti(24)-TiO}_2(129)\text{-H}$  obtenidas por SEM en dos diferentes zonas, el recuadro indica la región ampliada de izquierda a derecha.

Para corroborar lo anterior, en la Figura 7-14 se presenta el EDS realizado sobre la muestra  $\text{Mg1-Ti(24)-TiO}_2(129)\text{-H}$  el espectro 1 indica un alto conteo de Mg, algunos picos de Ti y uno de O traslapado con uno de Ti. En el segundo espectro el pico de traslape de Ti y O incremento en altura drásticamente y los restantes de Ti disminuyeron. Lo cual permite asociar el primer espectro a la película de  $\text{Ti-TiO}_2$  y el segundo a un compuesto que contenga Mg, O y posiblemente H ya que este no es posible detectarse por EDX. En la Figura 7-15 se presenta el patrón de

difracción de la superficie de la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129)-H después de la prueba de PDP, y los picos característicos de la Brucita, Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>. Lo cual es consistente con los resultados del EDX realizado.

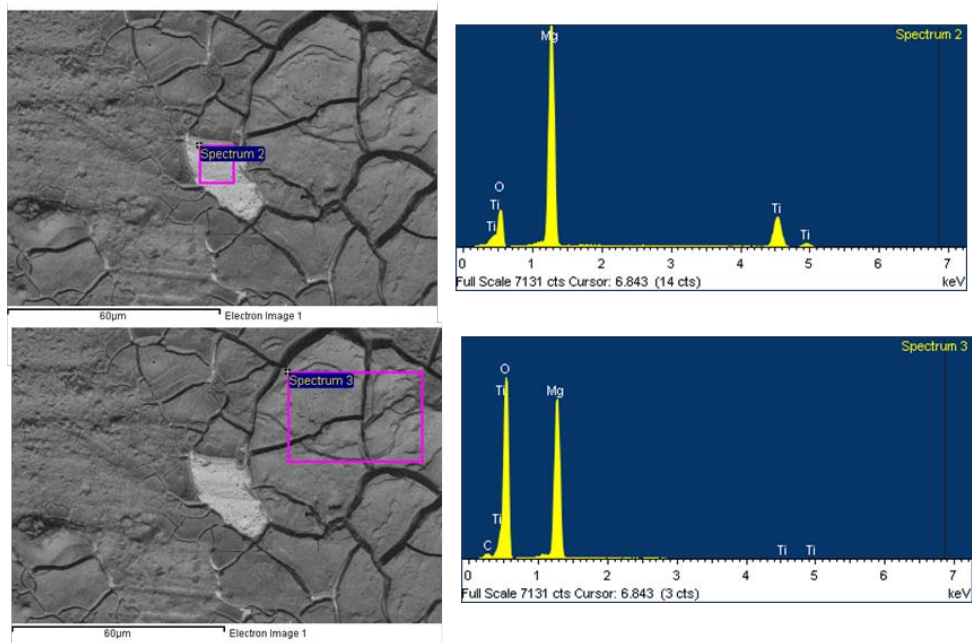


Figura 7-14. EDS de la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129)-H, se observa mayor concentración de O en el espectro 3.

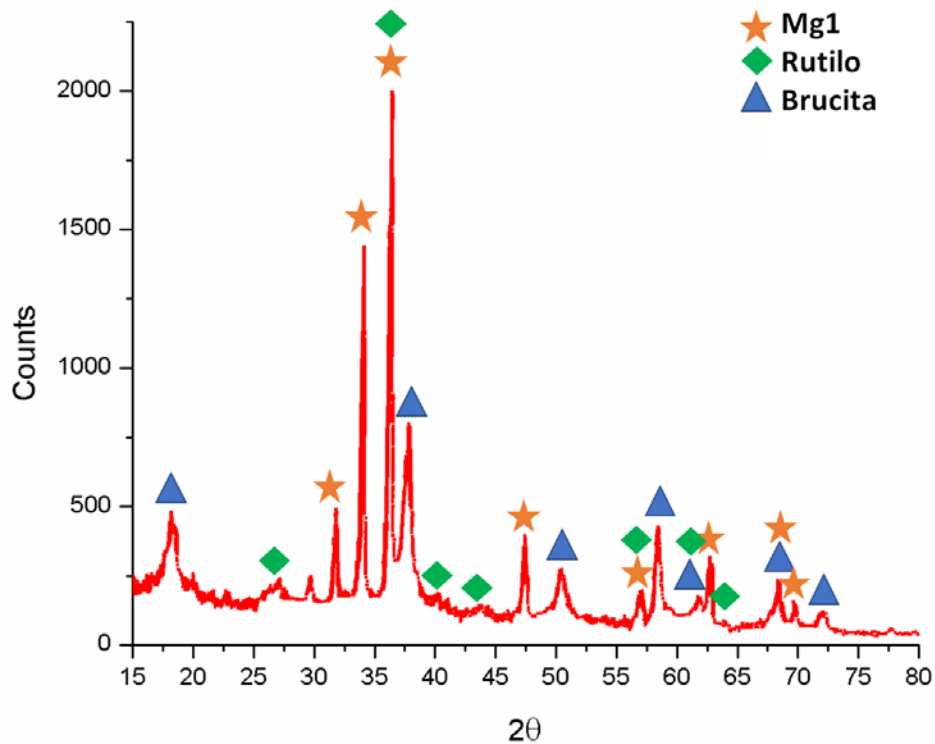
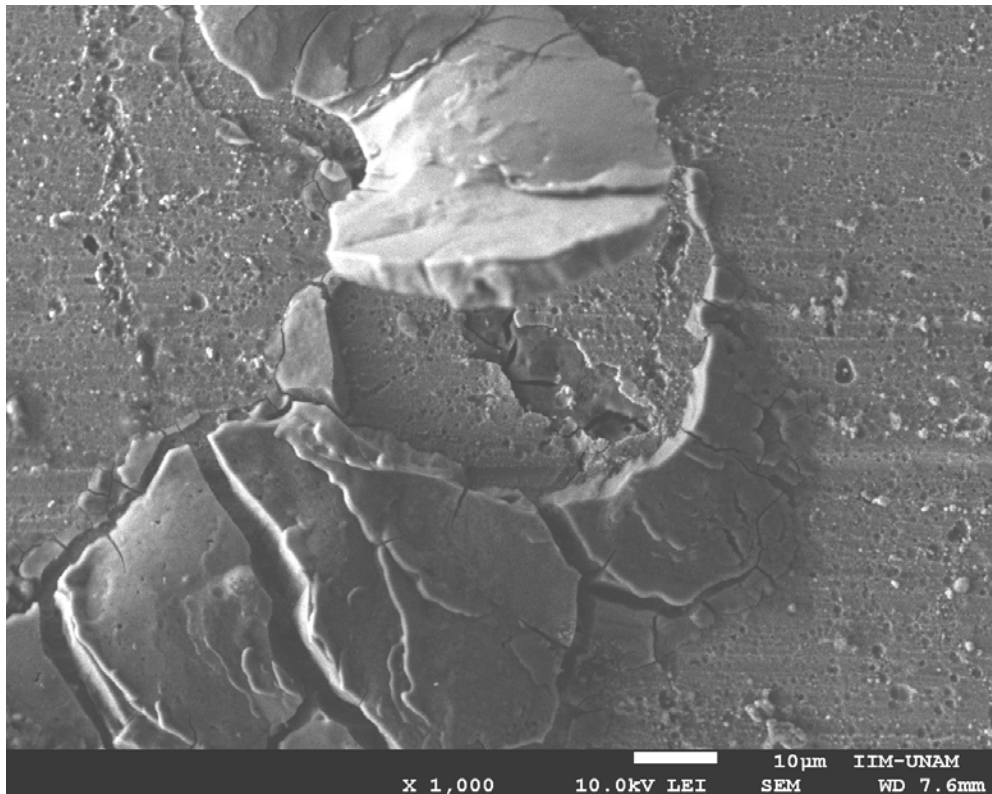


Figura 7-15. Patrón de difracción de la superficie de la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(129)-H después de la prueba de PDP.

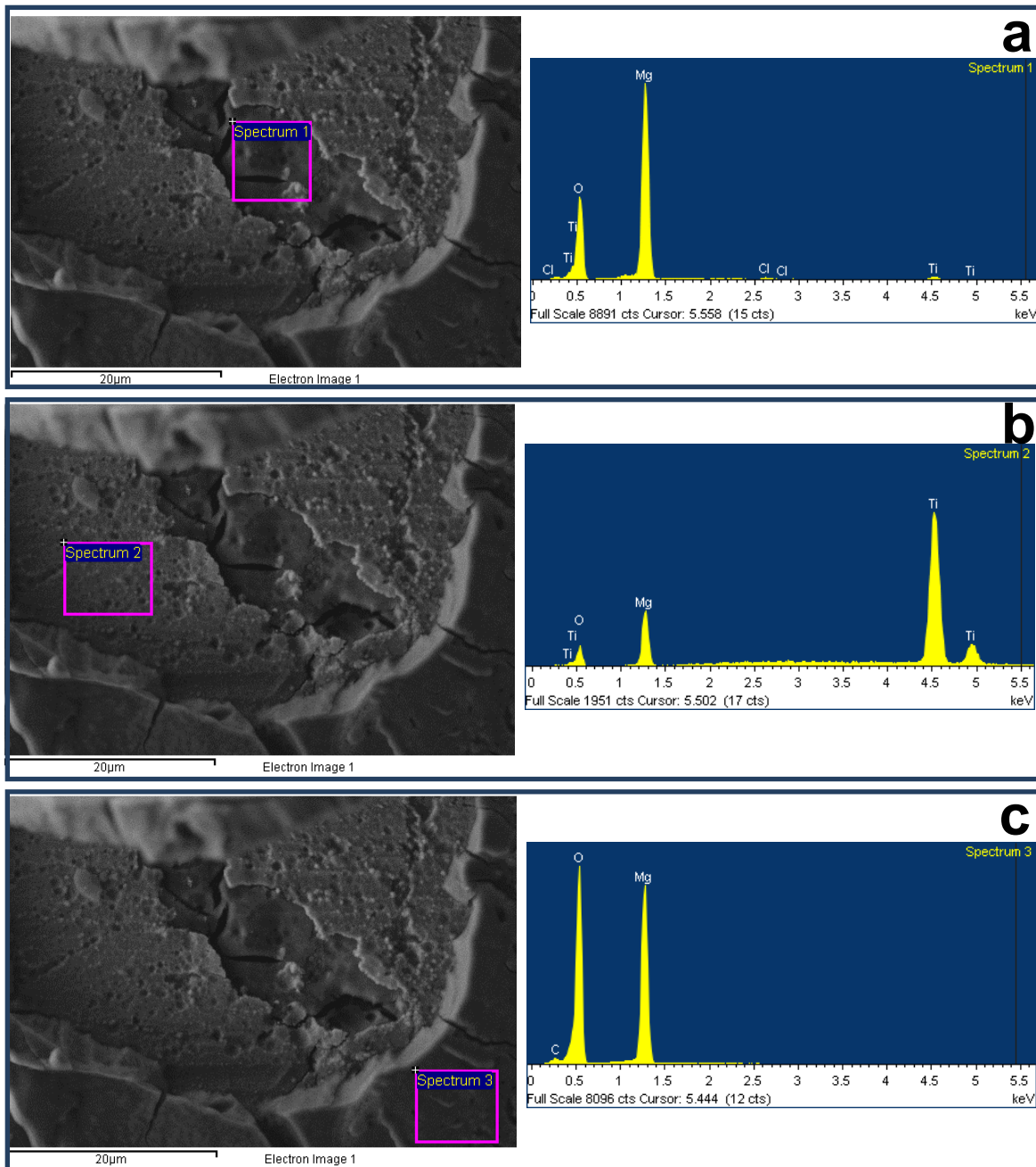
La presencia de Brucita,  $Mg_2(OH)_2$  indica que la película delgada no está protegiendo adecuadamente al sustrato de Mg, puesto que éste reacciona para formar la brucita. Entonces, considerando los resultados discutidos anteriormente se proponen dos posibles escenarios, en el primero la película se está delaminando durante la medición, dejando el Mg1 descubierto y reaccionando con el electrolito; el segundo escenario consiste en que la película permanece adherida en su mayoría al sustrato, pero debido a los microporos presentes el electrolito provoca una corrosión localizada, por lo que el Mg queda descubierto y reacciona, depositándose una capa de  $Mg(OH)_2$  sobre la muestra.



**Figura 7-16.** Fotografía de la muestra Mg1-Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258)-AD tomada con SEM después de las mediciones de PDP.

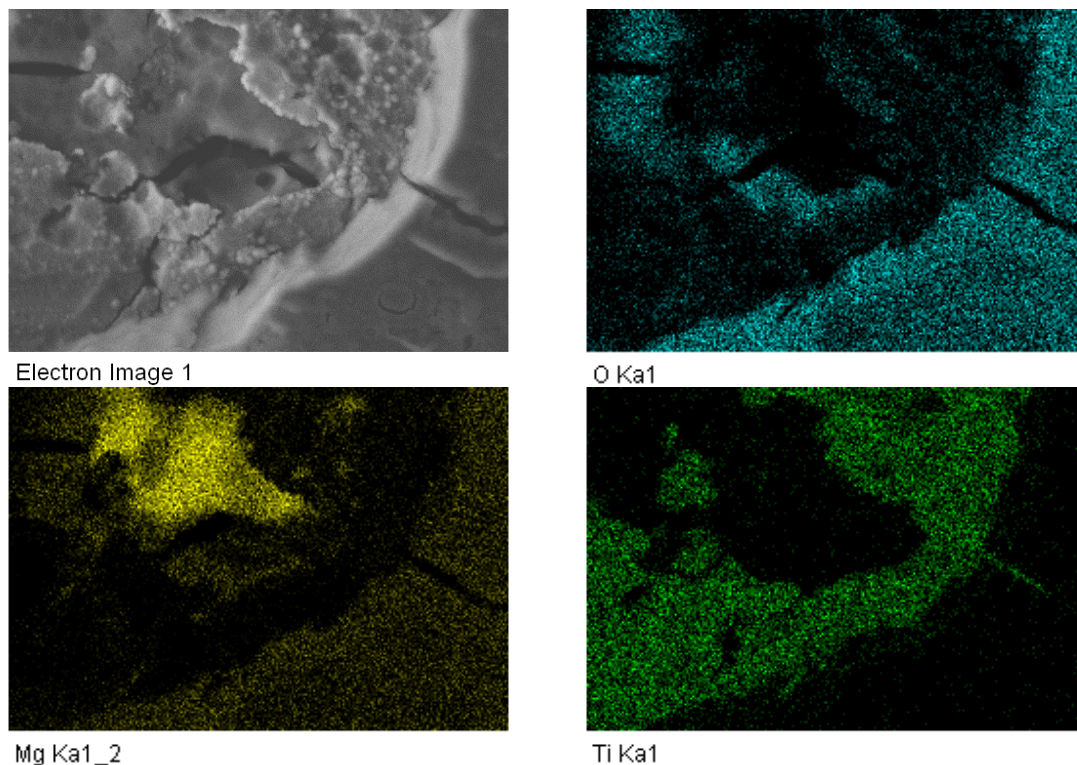
En la Figura 7-16 se observa como la capa de brucita se desprendió de la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(258)-AD, dejando una zona descubierta parcialmente con y sin película. Los EDS correspondientes son presentados en la Figura 7-17, el espectro 1 indica una alta concentración de Mg, media de O y baja de Ti, sugiriendo que parte de la película se ha desprendido después de terminar la prueba PDP y el Mg ha quedado expuesto. El espectro 2 presenta un alto conteo de Ti, sugiriendo que esta zona corresponde a la película de Ti-TiO<sub>2</sub> y el tercer espectro indica que se está analizando la capa de brucita dado el alto conteo de Mg y O.





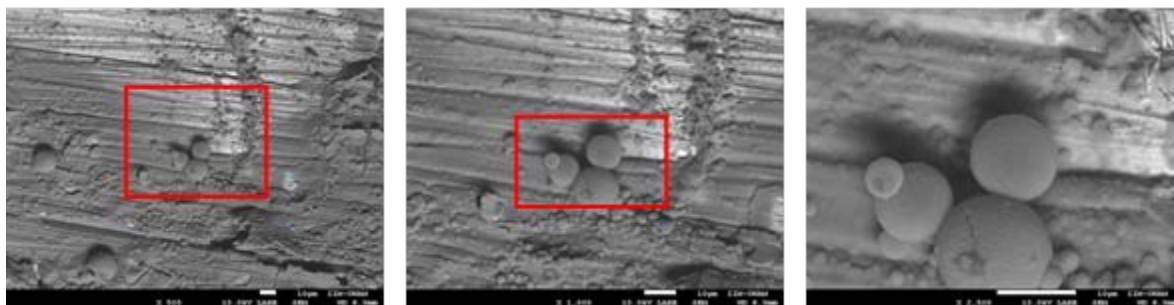
**Figura 7-17.** EDS de distintas zonas de la superficie de la muestra Mg<sub>1</sub>-Ti(96)-TiO<sub>2</sub>(258)-AD

En la Figura 7-18 se presenta un mapeo elemental realizado en la región inferior izquierda de la zona mostrada en la Figura 7-17. El color azul corresponde al O, el amarillo al Mg y el verde al Ti. La distribución de los elementos coincide con la discusión del párrafo anterior. Lo cual refuerza la teoría de que los depósitos de brucita se están formando debido a la corrosión localizada en los huecos o defectos presentes en toda la superficie de la película de Ti-TiO<sub>2</sub>, también se observa que en su mayoría sigue adherida al substrato de Mg.

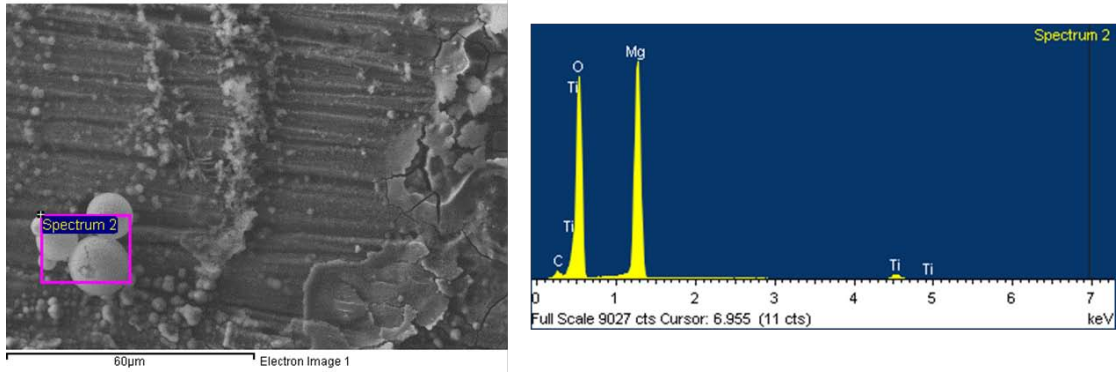


**Figura 7-18.** Mapeo elemental de una pequeña región de la muestra Mg1-Ti(24)-TiO<sub>2</sub>(258)-AD.

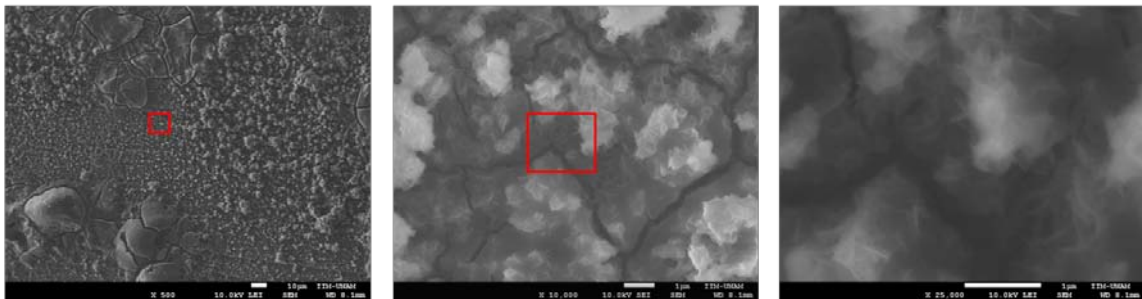
La misma respuesta se observó para las muestras de la aleación Mg2. En la se observa la superficie de la muestra Mg2-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) después de la prueba de PDP en agua desionizada, la región observada corresponde a la orilla de la zona de exposición al electrolito, por lo que es visible un contraste, correspondiendo el gris claro a la película y el oscuro a la capa de Brucita que se forma, cabe mencionar la presencia de pequeñas partículas esféricas correspondientes a la Brucita. El EDS, Figura 9-19, de las partículas indica un alto contenido de Mg, O y picos correspondientes al Ti, este resultado también se obtuvo para las muestras de la aleación Mg1.



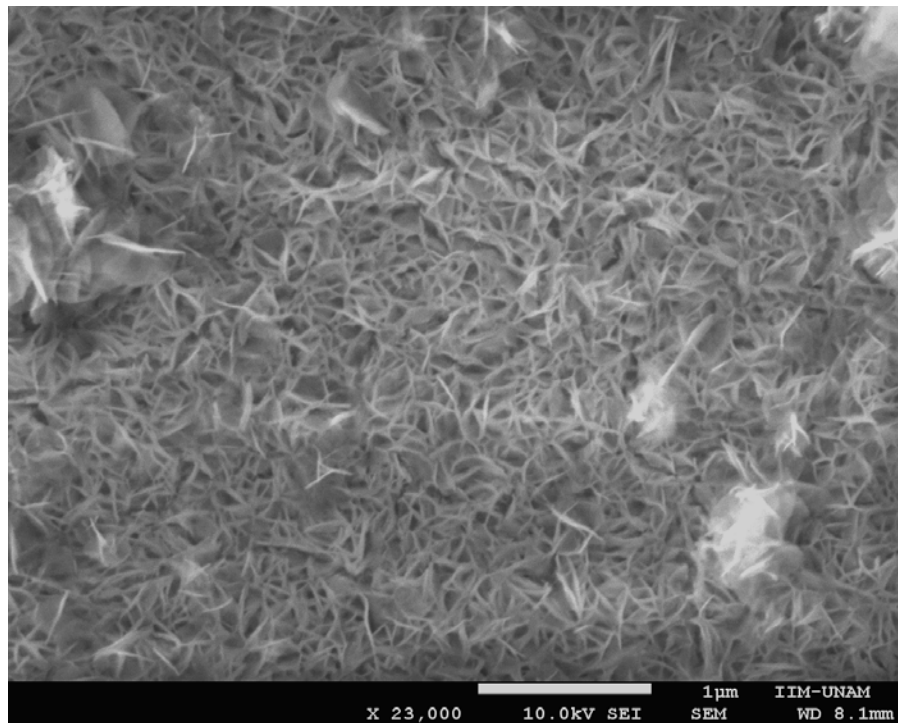
**Figura 7-19.** Imágenes de la superficie de la muestra Mg2-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129)-AD obtenidas por SEM, el recuadro indica la región ampliada de izquierda a derecha.



**Figura 7-20.** EDX de las partículas esféricas observadas después de realizar PDP en la muestra  $Mg_2-Ti(48)-TiO_2(129)$  en AD.



**Figura 7-21.** Imágenes de la superficie de la muestra  $Mg_2-Ti(48)-TiO_2(129)-H$  obtenidas por SEM, el recuadro indica la región amplificada de izquierda a derecha.



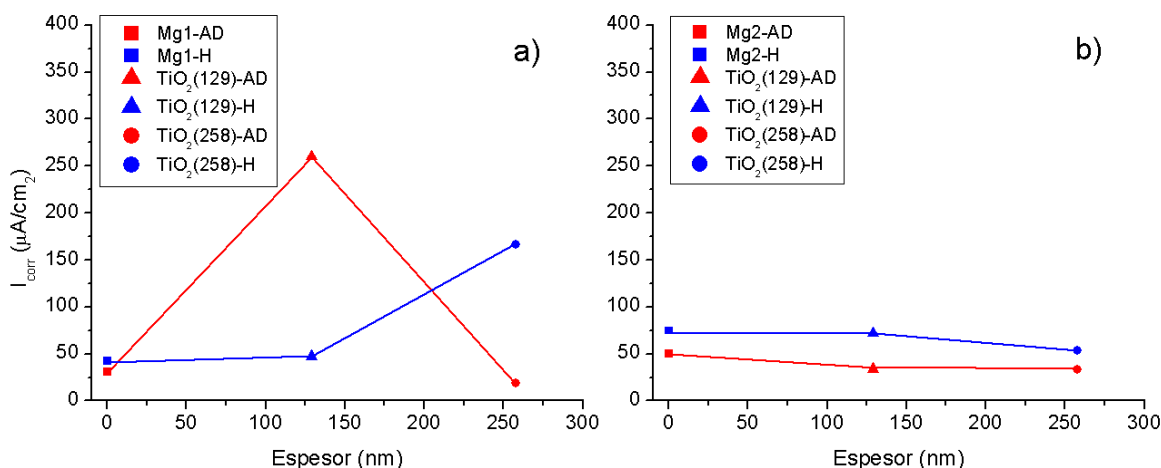
**Figura 7-22.** Superficie de  $Mg_2-Ti(48)-TiO_2(129)$  después de PDP en solución Hartmann.

En el caso de la solución Hartmann es notorio que la superficie de la muestra ha sido recubierta por una capa de Brucita, Figura 7-21. En la Figura 7-22 se presenta una imagen ampliada, se observan estructuras con forma de aguja sobre la superficie de la muestra Mg<sub>2</sub>-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(129) después de PDP en solución Hartmann.

## Discusión

Este trabajo se desarrolló con el objetivo de evaluar electroquímicamente las aleaciones Mg1 y Mg2, así como los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> y Ti-TiO<sub>2</sub>. Los resultados de dichas mediciones ya se han discutido ampliamente en el Capítulo 9, y a continuación se discute la visión global de los resultados y se realiza una comparación con otros trabajos.

En general las muestras con capa intermedia de Ti no ofrecen protección al Mg, pues la densidad de de corriente de corrosión cada una de ellas es mayor a la de ambas aleaciones del Mg con película de TiO<sub>2</sub> y sin recubrimiento, véase Gráficas 7-12 y 7-21. Las muestras con solo película de TiO<sub>2</sub> presentan potenciales más positivos. En la muestra Mg1-TiO<sub>2</sub>(258), el potencial de corrosión es más positivo y hay una menor densidad de corriente de corrosión que para el sustrato Mg1, Gráfica 10-1a. En el caso del Mg2, las muestras Mg2-TiO<sub>2</sub>(129), Mg2-TiO<sub>2</sub>(258) en AD y Hartmann presentaron valores menores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  más positivos, Gráfica -1b. Sugiriendo que los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> ofrecen una protección más efectiva en la aleación de Mg2 que a la de Mg1. Además que, la tendencia indica la disminución de los valores de la densidad de corriente de corrosión conforme el espesor se aumenta. Sin embargo, en este trabajo ya no se estudiaron recubrimientos con espesores mayores dado los largos tiempos de depósito de las películas.



Gráfica -1. Densidad de corriente de corrosión en función del espesor para las muestras con solo película de TiO<sub>2</sub> en Mg1 (a) y Mg2 (b) en agua desionizada y solución Hartmann.

El que la película de  $\text{TiO}_2$  depositada directamente sobre el sustrato de Mg funcionara mejor que la película bi-capa Ti- $\text{TiO}_2$  es un resultado que llama la atención, ya que se esperaba que las porosidades intrínsecas de los recubrimientos se bloquearan al tener la bi-capa, como se ilustra en la Figura-1, debido a la poca probabilidad de coincidencia de los defectos de ambas capas. Sin embargo, los resultados obtenidos son evidentes e indican mayor degradación de la aleación de Mg cuando se depositaron bi-capas.

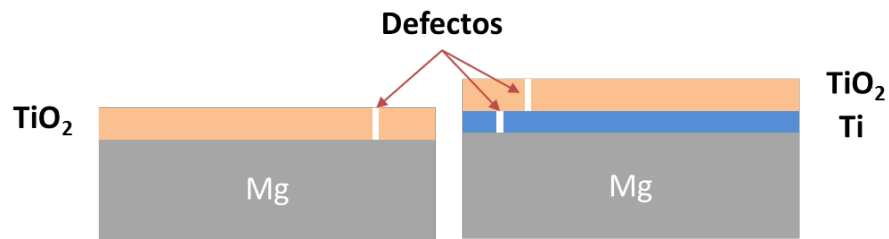


Figura -1. Esquema de la estructura de las muestras con película de  $\text{TiO}_2$  y Ti- $\text{TiO}_2$ .

El tipo de corrosión que se observa es localizada, es posible que el electrolito llegue al Ti a través de la porosidad intrínseca de la capa de  $\text{TiO}_2$  e inicie una reacción con el titanio, que al estar confinada, da lugar a fallas en la interfase Ti- $\text{TiO}_2$ , hasta el punto en el que se abre camino y entra en algún poro de la capa de Ti, permitiendo que el electrolito pueda llegar hasta el Mg. Una vez que se establece contacto entre el Ti-Mg-electrolito, la gran diferencia de potenciales entre el Ti,  $\text{TiO}_2$  y Mg establecen un par galvánico que acelera la degradación del Mg, es decir el Mg funciona como ánodo de sacrificio protegiendo al Ti o al  $\text{TiO}_2$ .

Es común encontrar reportado en la literatura que el Mg puede presentar corrosión galvánica y corrosión por picadura [2][40]. Sin embargo, las reacciones que ocurren sobre la superficie del Mg evitan un daño de gran profundidad y mas bien se extiende lateralmente, por lo que no se puede describir del todo el proceso como una corrosión por picadura [55].

La información resumida en la Tabla-1 nos permite comparar con la literatura los resultados obtenidos en este trabajo para el Mg1 y Mg2 sin recubrimiento en solución Hartmann; no se encontraron datos reportados usando AD. Para la aleación Mg1 observamos que el potencial de corrosión es similar al reportado para la aleación Mg-2%Zn-3%Ca,  $E_{\text{corr}} = -1.620$  y  $-1.640$  V respectivamente [56]. Sin embargo la  $I_{\text{corr}}$  del presente trabajo es 13 veces mayor,  $42.21 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que la reportada por Bakhsheshi-Rad et al. [57]. Para la aleación Mg2, el  $E_{\text{corr}} = -1.710$  V es comparable con el de aleación Mg-4%Zn-0.2%Ca, y la  $I_{\text{corr}}$  del Mg2 es menor,  $74.81 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , que la reportada por Sun et al. [58].

**Tabla -1.** Caracterización electroquímica reportada en la literatura.

Composición de la aleación (%wt)	$E_{corr}$ (V vs SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	Solución	Área ( $cm^2$ )	Referencia
<b>Mg</b>	-2.027	370.7	SBF	1	[57]
<b>Mg-2%Zn-3%Ca</b>	-1.640	3.86	Hank	1	[56]
<b>Mg-4%Zn-0.2%Ca</b>	-1.700	267	SBF	1	[58]

No se encontró reportada en la literatura la evaluación electroquímica de recubrimientos similares al de este trabajo, Ti-TiO<sub>2</sub>. Sin embargo, si hay algunos recubrimientos que vale la pena mencionar para realizar una comparación con aquellos que se están investigando actualmente, Tabla-2.

**Tabla-2.** Caracterización electroquímica reportada en la literatura, <sup>a</sup> aleación extruida.

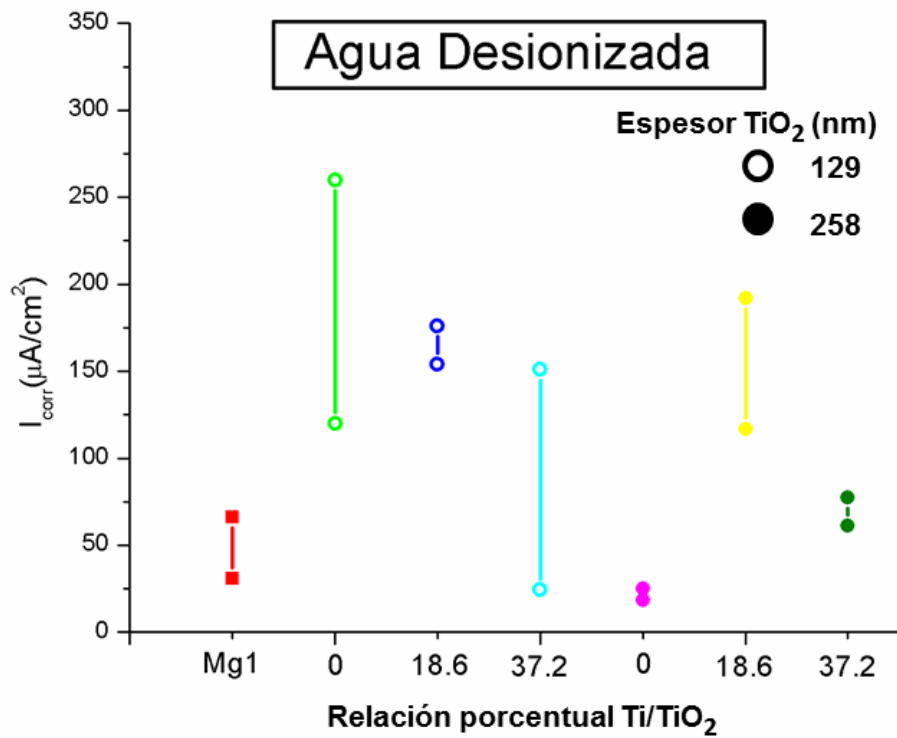
Aleación	$E_{corr}$ (V vs SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	Solución	Área ( $cm^2$ )	Recubrimiento	Referencia
<b>Mg-Ca</b>	-1.930	39.8	SBF	-	Oxido de Mg	[59]
<b>AZ31B</b>	-1.150	3.09	SBF	4.18	Oxido de Mg	[60]
<b>Mg-Zn</b>	-1.360	0.097	SBF	1	PLGA	[61]
<b>AZ31B<sup>a</sup></b>	-1.160	0.51	SBF	3.14	Recubrimientos a base de Si	[62]

Los resultados del presente trabajo presentan potenciales de corrosión menos positivos, hasta en un 33%, que los resumidos en la Tabla-2, hay algunos del orden de -1.400 V, pero la  $I_{corr}$  es hasta 3 órdenes de magnitud mayor, Tablas 7-2, 7-3, 7-4, 7-7 y 7-8.

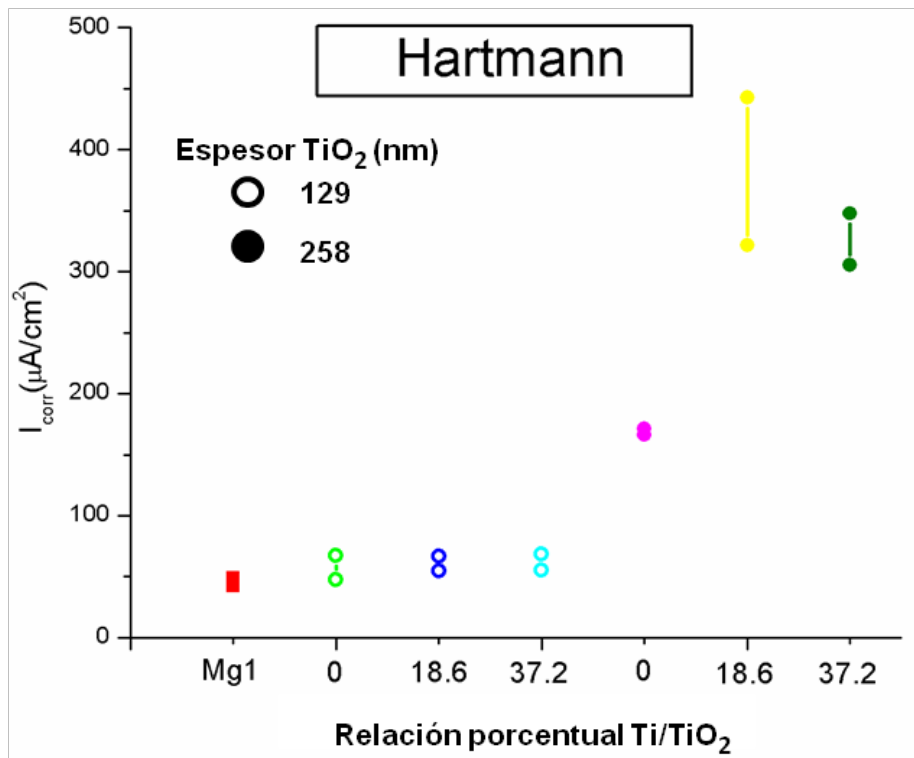
**Tabla-3.** Caracterización electroquímica de diferentes aleaciones de Ti en solución Hank a 37 °C.

Aleación	$E_{corr}$ (V vs SCE)	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	Área ( $cm^2$ )
<b>Ti-13Nb-13Zr</b>	-0.374 ± 18	28 ± 16	0.33
<b>Ti-6Al-4V</b>	-0.407 ± 28	19 ± 0.9	0.22
<b>Ti-6Al-7Nb</b>	-0.368 ± 8	53 ± 18	0.25

Comparando con algunas mediciones realizadas por De Assis et al. sobre aleaciones de Ti en solución Hank a una temperatura de 37 °C [63], Tabla-3, observamos que la densidad de corriente de corrosión reportadas son hasta 3 veces menores que las obtenidas en este trabajo para los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> en Mg1 y Mg2 (Tabla 7-2 y 7-6). Incluso los valores de  $E_{corr}$  son mucho más positivos, del orden de -0.3 V vs. SCE. La superficie que está siendo analizada por De Assis et al. en realidad es la película pasivante de TiO<sub>2</sub> que se forma sobre la superficie de las aleaciones de Ti, las diferencias con los resultados del presente trabajo hacen notorio el papel que tiene el Ti y el Mg sobre el comportamiento de las películas superficiales de TiO<sub>2</sub>.



**Gráfica-2.** Densidad de corriente de corrosión asociada a la primera y segunda prueba de PDP realizada para cada muestra en AD.



**Gráfica-3.** Densidad de corriente de corrosión asociada a la primera y segunda prueba de PDP realizada para cada muestra en solución Hartmann.



La Gráfica-2 contiene de forma resumida los resultados de reproducibilidad en las mediciones de PDP para las muestras de la aleación Mg1 en AD. En ella se observan los dos valores de la densidad de corriente de corrosión asociadas a muestras obtenidas bajo las mismas condiciones de depósito y evaluadas con el mismo procedimiento, datos que fueron resumidos en la Tabla 7-8. Un punto claramente observado, es que no se ha logrado una gran reproducibilidad, lo cual puede ser consecuencia de la falta de homogeneidad entre las muestras piezas del substrato, o bien que, aunque se utilicen las mismas condiciones de depósito, las películas presentan pequeñas diferencias en sus propiedades. De aquí que resulta difícil llegar a una conclusión sobre el efecto de los espesores y la relación entre espesores Ti-TiO<sub>2</sub>. Es claro que la muestra con menor densidad de corriente de corrosión y por lo tanto menor velocidad de corrosión sería la muestra Mg1-TiO<sub>2</sub>(258).

En la Gráfica-3 se presenta la densidad de corriente de corrosión de las mediciones de reproducibilidad en solución Hartmann de la misma manera que para AD, las cuales se resumen en la Tabla 9-9. En este caso la variación de la  $I_{corr}$  es menor y la tendencia es clara, conforme el espesor de las películas bicapas se incrementa, también la densidad de corriente de corrosión, este es un resultado contrario al esperado para una capa que funcionara como una barrera contra la corrosión. Como ya se ha mencionado antes esto puede ser debido a la diferencia de potenciales redox entre el Mg y Ti e incluso TiO<sub>2</sub> provocando corrosión galvánica. También se observa que las películas de TiO<sub>2</sub> depositadas directamente sobre el Mg, sin capa intermedia de Ti, presentan menores densidades de corriente de corrosión con respecto a las bicapas, pero aun así dicha corriente es mayor que para la aleación base. Hay una diferencia grande (del orden de hasta un 25%) para las muestras entre la primera medición y la repetición, pero respetando la tendencia creciente de la  $I_{corr}$  conforme el espesor de Ti aumenta, consideramos que la medición más significativa es la de mayor  $I_{corr}$ .

En resumen, en este trabajo se presenta la evaluación electroquímica de una aleación de Mg con dos tamaños de grano, Mg1 y Mg2, con y sin recubrimiento a base de óxido de titanio. También se caracterizó la superficie de las muestras y se analiza la formación de depósitos sobre ellas. Ya se ha discutido ampliamente los resultados, pero cabe destacar los siguientes puntos.

- La limpieza de los substratos de magnesio con Nital es de gran importancia, ya que se modifica la superficie, cambiando la topografía y esta es heredada por las películas depositadas sobre ellos, esta situación es más notoria en la aleación Mg2 debido a que el tamaño de grano es mayor.

- La respuesta corrosiva de las muestras en agua desionizada fue mejor (densidad de corriente menor) en todas las pruebas de polarización potenciodinámica en comparación a cuando se realizaron en solución Hartmann.
- La muestra Mg1-TiO<sub>2</sub>(258)-AD destaca por presentar valores de potencial de corrosión más positivo y densidad de corriente de corrosión menor que el sustrato de Mg1. En el caso del Mg2 las muestras Mg2-TiO<sub>2</sub>(129), Mg2-TiO<sub>2</sub>(258) en AD y Hartmann presentaron menores valores de  $I_{corr}$  y  $E_{corr}$  más positivos que el sustrato de Mg2. Sugiriendo que los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> ofrecen una protección más efectiva en la aleación de Mg2. Es notorio el efecto que tiene el sustrato en la respuesta de las muestras con recubrimiento.
- La formación de una capa de Brucita Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> en la zona expuesta de la superficie de todas las muestras en las que se realizó PDP, sugiere que hay zonas de la película en las que no se protege adecuadamente al sustrato de Mg, esta capa se observa distribuida con mayor uniformidad cuando se emplea solución Hartmann en las mediciones.
- La reproducibilidad de los datos de las mediciones de polarización potenciodinámica en AD presenta variaciones de entre el 13% y 16% en los mejores casos y de 200% en los peores dos casos. En solución Hartmann las diferencias son de entre el 10% y 12% en los mejores casos, pero la discrepancia entre la primera medición y la repetición es del 37% para la muestra Mg1-Ti(48)-TiO<sub>2</sub>(258)-H.
- Los resultados para las aleaciones Mg1 y Mg2 son comparables con la literatura [55-57]. En el caso de las muestras de Mg con recubrimiento no hay información sobre recubrimientos tipo Ti-TiO<sub>2</sub> en la literatura. Sin embargo, se han estudiado diferentes propuestas de recubrimientos sobre algunas aleaciones de Mg [58-61], presentando potenciales de corrosión en algunos casos similares, siendo más positivos y con densidades de corriente de corrosión menores que las encontradas para las muestras del presente trabajo.

Los resultados anteriores invitan a reconsiderar el procedimiento seguido en este trabajo y a plantear nuevas estrategias para abordar el estudio de recubrimientos basados en Ti depositados sobre aleaciones de Mg. Por lo que se recomienda complementar el estudio electroquímico con mediciones de espectroscopía de impedancia. Y buscar alternativas respecto a la interfase entre las películas delgadas y el sustrato para evitar la formación de un par galvánico. Así como la inclusión de nuevos elementos en la construcción de los recubrimientos.

## Conclusiones

Después de realizar el análisis de los resultados se concluye que las aleaciones de Mg1 y Mg2 presentan un comportamiento corrosivo comparable con aleaciones similares reportadas en la literatura.

Los recubrimientos de dióxido de titanio depositados sobre la aleación de Mg1 no presentan una mejor respuesta corrosiva, salvo en el caso Mg1-TiO<sub>2</sub>(258)-AD. En el caso de la aleación de Mg2 se observa una tendencia a menores densidades de corriente de corrosión y potenciales de corrosión más positivos conforme el espesor de la película de TiO<sub>2</sub> incrementa.

No se observó una mejor resistencia a la corrosión al introducir el Ti como capa buffer entre el Mg y el TiO<sub>2</sub>. Las densidades de corriente de corrosión de las muestras con recubrimiento solo de TiO<sub>2</sub> son menores que las correspondientes a las muestras con capa buffer de Ti, lo cual se debe al par galvánico formado entre el Mg y el Ti, así como también a que la corrosión es localizada.

La presencia de Brucita y la formación sobre la superficie de las muestras con recubrimiento corrobora que el Mg está en contacto con el electrolito. Sin embargo esto sucede en zonas localizadas ya que se identificó a las películas de TiO<sub>2</sub> y Ti-TiO<sub>2</sub> debajo de la capa de Brucita.

Como trabajo a futuro se recomienda analizar otras opciones en la limpieza de los substratos, estudiar el efecto de la topografía de la superficie de los substratos en la respuesta a la corrosión, así la inclusión de otros elementos como capas intermedias para mejorar la adherencia de las películas depositadas y disminuir la brecha de los potenciales redox de las diferentes superficies en contacto. También la inclusión de técnicas electroquímicas complementarias como sería espectroscopía de impedancia.

## Referencias

- [1] R. Zeng, W. Dietzel, F. Witte, N. Hort, and C. Blawert, "Progress and challenge for magnesium alloys as biomaterials," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 3–14, 2008.
- [2] S. Agarwal, J. Curtin, B. Duffy, and S. Jaiswal, "Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 68, pp. 948–963, 2016.
- [3] P. Silva-Bermudez, A. Almaguer-Flores, V. I. Garcia, R. Olivares-Navarrete, and S. E. Rodil, "Enhancing the osteoblastic differentiation through nanoscale surface modifications," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 105, no. 2, pp. 498–509, 2017.
- [4] L. Xu and A. Yamamoto, "In vitro degradation of biodegradable polymer-coated magnesium under cell culture condition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 17, pp. 6353–6358, 2012.
- [5] J. X. Yang, Y. P. Jiao, F. Z. Cui, I. S. Lee, Q. S. Yin, and Y. Zhang, "Modification of degradation behavior of magnesium alloy by IBA coating of calcium phosphate," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 22–23, pp. 5733–5736, 2008.
- [6] P. Silva-Bermudez, S. E. Rodil, and S. Muhl, "Albumin adsorption on oxide thin films studied by spectroscopic ellipsometry," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 5, pp. 1711–1718, 2011.
- [7] P. Silva-Bermudez and S. E. Rodil, "An overview of protein adsorption on metal oxide coatings for biomedical implants," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 233, pp. 147–158, 2013.
- [8] P. Silva-Bermudez, S. Muhl, and S. E. Rodil, "A comparative study of fibrinogen adsorption onto metal oxide thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 282, pp. 351–362, 2013.
- [9] Q. Chen and G. A. Thouas, "Metallic implant biomaterials," *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.
- [10] G. Ryan, A. Pandit, and D. P. Apatsidis, "Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications," *Biomaterials*, vol. 27, no. 13, pp. 2651–2670, 2006.
- [11] C. Lhotka, T. Szekeres, I. Steffan, K. Zhuber, and K. Zweymüller, "Four-year study of cobalt and chromium blood levels in patients managed with two different metal-on-metal total hip replacements," *J. Orthop. Res.*, vol. 21, no. 2, pp. 189–195, 2003.
- [12] J. Walker, S. Shadanbaz, T. B. F. Woodfield, M. P. Staiger, and G. J. Dias, "Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective," *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 102, no. 6, pp. 1316–1331, 2014.
- [13] P. Ducheyne, L. L. Hench, A. Kagan, M. Martens, A. Bursens, and J. C. Mulier, "Effect of hydroxyapatite impregnation on skeletal bonding of porous coated implants," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 14, no. 3, pp. 225–237, 1980.

- [14] H. Yoshikawa, N. Tamai, T. Murase, and A. Myoui, "Interconnected porous hydroxyapatite ceramics for bone tissue engineering," *J. R. Soc. Interface*, vol. 6, no. Suppl\_3, pp. S341–S348, 2009.
- [15] S. Itoh *et al.*, "Development of a novel biomaterial, hydroxyapatite/collagen (HAp/Col) composite for medical use," *Biomed. Mater. Eng.*, vol. 15, no. 1–2, pp. 29–41, 2005.
- [16] M. Swetha, K. Sahithi, A. Moorthi, N. Srinivasan, K. Ramasamy, and N. Selvamurugan, "Biocomposites containing natural polymers and hydroxyapatite for bone tissue engineering," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 47, no. 1, pp. 1–4, 2010.
- [17] B. Guo and P. X. Ma, "Synthetic biodegradable functional polymers for tissue engineering: A brief review," *Sci. China Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 490–500, 2014.
- [18] D. S. Kohane and R. Langer, "Polymeric Biomaterials in Tissue Engineering," *Pediatr. Res.*, vol. 63, no. 5, pp. 487–491, 2008.
- [19] M. P. Staiger, A. M. Pietak, J. Huadmai, and G. Dias, "Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review," *Biomaterials*, vol. 27, no. 9, pp. 1728–1734, 2006.
- [20] Y. Zhao, G. Wu, J. Jiang, H. M. Wong, K. W. K. Yeung, and P. K. Chu, "Improved corrosion resistance and cytocompatibility of magnesium alloy by two-stage cooling in thermal treatment," *Corros. Sci.*, vol. 59, pp. 360–365, 2012.
- [21] E. Ghali, *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys*. 2010.
- [22] T. P. DM Brunette, Pentti Tengvall, Marcus Textor, *Titanium in Medicine*. Springer, 2001.
- [23] K. Anselme, "Osteoblast adhesion on biomaterials," *Biomaterials*, vol. 21, no. 7, pp. 667–681, 2000.
- [24] J. He *et al.*, "The anatase phase of nanotopography titania plays an important role on osteoblast cell morphology and proliferation," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 19, no. 11, pp. 3465–3472, 2008.
- [25] T. Shokuhfar, A. Hamlekhan, J. Y. Chang, C. K. Choi, C. Sukotjo, and C. Friedrich, "Biophysical evaluation of cells on nanotubular surfaces: The effects of atomic ordering and chemistry," *Int. J. Nanomedicine*, vol. 9, no. 1, pp. 3737–3748, 2014.
- [26] M. Henini, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, vol. 31, no. 3. 2000.
- [27] P. M. Martin, *Handbook of Deposition Techniques for Films and Coatings*, vol. 134, no. 4. Elsevier Inc., 2007.
- [28] I. of A. Physics, "A Simple Sputter Yield Calculator." [Online]. Available: <https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/sputteryield>.
- [29] R. F. Bunshah, *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, 2nd Editio. Noyes Publications, 1994.
- [30] S. Swann, "Magnetron sputtering," *Phys. Technol.*, vol. 19, no. 2, pp. 67–75, 1988.
- [31] G. Este, "A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces*,

- Film.*, vol. 6, no. 1988, p. 1845, 1988.
- [32] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control*, Society of Vacuum Coaters Albuquerque. 1998.
- [33] M. H. L. Giacomazzo, C., *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press.
- [34] K. Inaba, "X-ray thin-film measurement techniques I."
- [35] M. Frentrop *et al.*, "X-ray diffraction analysis of cubic zincblende III-nitrides," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 43, 2017.
- [36] M. Characterization, E. David, and W. D. Kaplan, *2nd Edition Microstructural Characterization of Materials*. 2008.
- [37] D. G. Brandon, W. D. Kaplan, and Wiley InterScience (Online service), *Microstructural characterization of materials*. 2008.
- [38] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*. 2008.
- [39] F. W. Y.F. Zeng, X.N. Gu, "Biodegradable Metals," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 77, pp. 1–34, 2014.
- [40] S. Hiromoto, "Corrosion of metallic biomaterials," *Met. Biomed. Devices*, pp. 99–121, 2010.
- [41] Y. Meas, F. J. Rodriguez, J. Genesca, J. Mendoza, R. Druán, and J. Uruchurtu, *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*, Primera Ed. 2002.
- [42] G. Eddy Jai Poinern, S. Brundavanam, and D. Fawcett, "Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant," *Am. J. Biomed. Eng.*, vol. 2, no. 6, pp. 218–240, 2013.
- [43] Princeton, "Application Note CORR-1 Basics of Corrosion Measurements," *Princet. Appl. Res.*, vol. 62, no. 4, pp. 1–8, 2008.
- [44] R. V. I. F. Mansfeld, "A versatile, inexpensive potentiostat for corrosion studies," *Corrosion*, vol. 35, no. 1, p. 21, 1979.
- [45] International ASTM, *ASTM Standard G102–89, "standard practice for Electrochemical, calculation of corrosion rates and related information from measurements."* 2004.
- [46] N. T. Kirkland, N. Birbilis, and M. P. Staiger, "Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: A critical review of current methodologies and their limitations," *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 3, pp. 925–936, 2012.
- [47] R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith, and R. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, vol. 20021014, no. July 2015. 2002.
- [48] N. T. Kirkland, M. P. Staiger, D. Nisbet, C. H. J. Davies, and N. Birbilis, "Performance-driven design of biocompatible Mg alloys," *Jom*, vol. 63, no. 6, pp. 28–34, 2011.
- [49] J. Pujol, "The solution of nonlinear inverse problems and the Levenberg-Marquardt method," *Geophysics*, vol. 72, no. 4, pp. W1–W16, 2007.
- [50] X. L. Zhang, Z. H. Jiang, Z. P. Yao, Y. Song, and Z. D. Wu, "Effects of scan rate on the potentiodynamic polarization curve obtained to determine the

- Tafel slopes and corrosion current density," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 581–587, 2009.
- [51] J. Victoria, S. Yi, and D. Letzig, "Microstructural characterization of ZX alloy for Bio-applications."
- [52] N. Sezer, Z. Evis, S. M. Kayhan, A. Tahmasebifar, and M. Koç, "Review of magnesium-based biomaterials and their applications," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 6, no. 1, pp. 23–43, 2018.
- [53] A. Fonseca García, "Modificaciones inducidas en superficies de titanio y óxido de titanio por la inmersión en soluciones ricas en peróxido de hidrógeno," Universidad Nacional Autónoma de México, 2017.
- [54] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second Edi. John Wiley & Sons, 2001.
- [55] G. L. Song, *Corrosion of magnesium alloys*, 2011th ed. Woodhead Publishing, 2011.
- [56] H. Du, Z. Wei, X. Liu, and E. Zhang, "Effects of Zn on the microstructure, mechanical property and bio-corrosion property of Mg–3Ca alloys for biomedical application," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 3, pp. 568–575, 2011.
- [57] H. R. Bakhsheshi-Rad *et al.*, "Mechanical and bio-corrosion properties of quaternary Mg-Ca-Mn-Zn alloys compared with binary Mg-Ca alloys," *Mater. Des.*, vol. 53, pp. 283–292, 2014.
- [58] Y. Sun, B. Zhang, Y. Wang, L. Geng, and X. Jiao, "Preparation and characterization of a new biomedical Mg-Zn-Ca alloy," *Mater. Des.*, vol. 34, pp. 58–64, 2012.
- [59] X. N. Gu, W. Zheng, Y. Cheng, and Y. F. Zheng, "A study on alkaline heat treated Mg-Ca alloy for the control of the biocorrosion rate," *Acta Biomater.*, vol. 5, no. 7, pp. 2790–2799, 2009.
- [60] Y. Gu, C. F. Chen, S. Bandopadhyay, C. Ning, Y. Zhang, and Y. Guo, "Corrosion mechanism and model of pulsed DC microarc oxidation treated AZ31 alloy in simulated body fluid," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 16, pp. 6116–6126, 2012.
- [61] J. N. Li, P. Cao, X. N. Zhang, S. X. Zhang, and Y. H. He, "In vitro degradation and cell attachment of a PLGA coated biodegradable Mg-6Zn based alloy," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 22, pp. 6038–6045, 2010.
- [62] L. Tan *et al.*, "Loss of mechanical properties in vivo and bone-implant interface strength of AZ31B magnesium alloy screws with Si-containing coating," *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 5, pp. 2333–2340, 2014.
- [63] S. L. De Assis, S. Wolyneć, and I. Costa, "Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques," *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1815–1819, 2006.