



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA  
Y TECNOLOGÍA AVANZADA – UNIDAD ALTAMIRA



---

---

“NUEVAS ALTERNATIVAS DE RECUBRIMIENTOS POR CONVERSIÓN  
QUÍMICA BIODEGRADABLES Y BIOCOMPATIBLES SOBRE ALEACIONES DE  
TiAlV Y MAGNESIO”

**T E S I S**

Que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN TECNOLOGÍA AVANZADA**

Presenta:

**ING. IVÁN ALEJANDRO MUÑOZ HERNÁNDEZ**

Directores de Tesis:

Dr. Edgar Onofre Bustamante

Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

Julio 2014

---





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS Y DESIGNACIÓN DE DIRECTORES DE TESIS

México, D.F. a 11 de Marzo del 2013

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA Alt. en su sesión ORD. RCP. No. 03 celebrada el día 12 del mes de MAR-13 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

Muñoz  
Apellido paterno

Hernández  
Apellido materno

Iván Alejandro

Nombre (s)

Con registro: 

A	1	2	0	1	1	7
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de:

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:  
Nuevas alternativas de recubrimientos por conversión química biodegradables y biocompatibles sobre aleaciones de TiAlV y Magnesio

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Biomateriales, corrosión, técnicas electroquímicas


2.- Se designan como Directores de Tesis a los Profesores:  
Dr. Edgar Onofre Bustamante, Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesina será elaborado por el alumno en:  
CICATA, Unidad Altamira

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

Directores de Tesis

  
Dr. Edgar Onofre Bustamante

  
Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

Aspirante

Presidente del Colegio

  
Iván Alejandro Muñoz Hernández

  
Dra. Aidé Minerva Torres Huerta



SECRETARIA DE INVESTIGACION EN CIENCIA  
E INGENIERIA Y TECNOLOGIA AVANZADA  
UNIDAD ALTAMIRA



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

## SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Altamira siendo las 12:00 horas del día 16 del mes de Junio del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-IPN Altamira para examinar la tesis titulada:

"Nuevas alternativas de recubrimientos por conversión química biodegradables y biocompatibles sobre aleaciones de TiAlV y Magnesio"

Presentada por el alumno:

Muñoz Hernández Iván Alejandro  
Apellido paterno Apellido materno Nombre(s)

Con registro: 

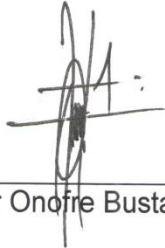
A	1	2	0	1	1	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

#### LA COMISIÓN REVISORA

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Edgar Onofre Bustamante

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Aidé Minerva Torres Huerta

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Fabio Felipe Chalé Lara

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Jorge Aurelio Lois Correa

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Arturo Barba Pingarrón

#### PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Aidé Minerva Torres Huerta



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 16 del mes de Junio del año 2014, el (la) que suscribe Ivan Alejandro Muñoz Hernández \_alumno(a) del Programa de Maestría en tecnología avanzada, con número de registro A120117, adscrito(a) al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, manifiesto(a) que es el (la) autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Edgar Onofre Bustamante y de la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta y cede los derechos del trabajo titulado “Nuevas alternativas de recubrimientos por conversión química biodegradables y biocompatibles sobre aleaciones de TiAlV y Magnesio”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones iamh.87@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

---

Iván Alejandro Muñoz Hernández  
Nombre y firma

# *Agradecimientos*

Por el apoyo brindado...

Al Instituto Politécnico Nacional

Al CICATA Unidad-Altamira

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas

Al Gobierno del Estado de Tamaulipas

Al **Dr. Edgar Onofre Bustamante** por ser mi principal soporte y guía para que este trabajo se llevara a cabo. Por su paciencia, ayuda incondicional y amistad a lo largo de este tiempo. Por sus sabios consejos que siempre fueron acertados con el gran optimismo que lo caracteriza. Gracias Doc!, siempre le estaré agradecido...

A la **Dra. Aidé Minerva Torres Huerta** por la ayuda y su disponibilidad que me brindó en todo momento. Su gran capacidad de análisis y visión objetiva fueron parte fundamental para la culminación de esta investigación.

A las **Dras. Ma. Lorenza Escudero R. y Ma. Cristina García Alonso** del CENIM de España por su colaboración, apoyo y disponibilidad que siempre me ofrecieron durante mi estancia en el centro. Por todo eso y mucho más, Gracias...

A mis revisores de tesis: **Dr. Fabio Chale Lara, Dr. Miguel Domínguez Crespo, Dr. Jorge Lois Correa y Dr. Arturo Barba Pingarrón** por su interés, apoyo y consejos que fueron la clave principal para concluir este trabajo.

---

A mis compañeros y amigos de cubículo

*Adriana, América y Adrián. Por su amistad, su apoyo y por hacer amena mi estancia a lo largo de este tiempo. No pude haberme encontrado mejores compañeros de espacio y de convivencia. Durante estos dos años aprendí tanto de cada uno que a veces pienso, actúo y digo frases típicas de ustedes. Por todo, Gracias...*

A mis demás compañeros del CICATA

*Justino, Mónica, Alfonso, Manuel Antonio, Leticia, Bianka, David, Betty, Deyanira, Atzin, Juan Pablo, Diana Ontiveros, Sebastián, Cecilia, Lic. Alfonso Lara, Rodolfo, Flor, Liliana, Samuel y Felipe, por su apoyo y amistad.*

*A la Dra. Ángeles Hernández de la ESIQIE por el apoyo y la confianza brindada para realizar actividades del proyecto.*

A mis amigos

*Carlos Alcocer, Ana Nájera y Josué Pérez por darme ánimos, consejos y su ayuda infinita siempre.*

A todos GRACIAS...

---

# *Dedicatoria*

---

*Este trabajo lo dedico a las personas que son mi fuente de inspiración, mi motor para seguir adelante y mi soporte. Con todo mi cariño, porque han hecho todo en la vida para que yo pueda alcanzar mis sueños y darme el apoyo que necesité cuando sentía que el camino terminaba, a ustedes por siempre mi corazón y agradecimiento...*

*A mis padres y hermanos*

---



CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABLAS.....	xi
RESUMEN.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	xvi
1. MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 REQUERIMIENTOS DE LOS BIOMATERIALES.....	2
1.1.1 Propiedades mecánicas.....	2
1.1.2 Biocompatibilidad.....	3
1.1.3 Biodegradabilidad.....	5
1.1.4 Resistencia a la corrosión y el desgaste.....	6
1.1.5 Osteointegración.....	7
1.2 EFECTO DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN EN LOS BIOMATERIALES....	8
1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES.....	9
1.3.1 Biomateriales poliméricos.....	10
1.3.2 Biomateriales cerámicos.....	11
1.3.3 Biomateriales metálicos.....	12
1.4 MODIFICACIONES SUPERFICIALES DE LOS BIOMATERIALES METÁLICOS.	14
1.4.1 Tratamientos térmicos.....	15
1.4.1.1 Recocido.....	15
1.4.1.2 Temple.....	16
1.4.1.3 Revenido.....	16
1.4.1.4 Normalizado.....	16
1.4.1.5 Diagramas TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación).....	17
1.4.2 Tratamientos de modificación superficial – Recubrimientos.....	18
1.4.2.1 Anodizado.....	18
1.5 TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA.....	19

1.5.1 Tratamientos de conversión a partir de sales de Cerio.....	21
1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	22
1.6.1 Potencial a circuito abierto.....	23
1.6.2 Curvas de polarización.....	23
1.6.3 Resistencia a la polarización.....	27
1.6.4 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	30
1.6.4.1 Diagrama de Nyquist.....	32
1.6.4.2 Diagrama de Bode.....	33
1.6.5 Sonda Kelvin de barrido.....	34
1.6.6 Microscopio electroquímico de barrido.....	36
1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	37
1.7.1 Microscopia óptica.....	38
1.7.2 Difracción de rayos X.....	39
1.7.3 Microscopía electrónica de barrido.....	40
1.7.4 Microscopía de fuerza atómica.....	41
1.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	42
1.8.1 Desgaste.....	42
2. MATERIALES EN ESTUDIO.....	45
2.1 GENERALIDADES DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V.....	45
2.1.1 Comportamiento frente a la corrosión y al desgaste de la aleación de Ti6Al4V.....	47
2.2 GENERALIDADES DE ALEACIÓN MgAZ31.....	48
2.2.1 Comportamiento corrosivo de la aleación MgAZ31.....	50
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	52
3.1 MATERIALES.....	52
3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL.....	52
3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL – METALOGRAFÍA ÓPTICA.....	55
3.4 PRE-TRATAMIENTOS.....	56
3.4.1 Tratamiento térmico.....	56

3.4.2 Oxidación anódica.....	57
3.5 TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA.....	58
3.6 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL.....	59
3.6.1 Microscopía óptica.....	59
3.6.2 Difracción de rayos X.....	60
3.6.3 Microscopía de fuerza atómica.....	61
3.6.4 Microscopía electrónica de barrido – Espectroscopia de energía dispersiva.....	63
3.7 TÉCNICAS DE CAMPO PRÓXIMO.....	64
3.7.1 Sonda Kelvin de Barrido (SKP).....	64
3.7.1.1 Muestras de Ti6Al4V.....	65
3.7.1.2 Muestras de MgAZ31.....	65
3.7.2 Microscopio electroquímico de barrido.....	66
3.8 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....	68
3.8.1 Medio electrolítico.....	68
3.8.2 Celda de ensayo electroquímico.....	69
3.8.3 Inmersión continua.....	70
3.8.4 Potencial a circuito abierto (OCP).....	71
3.8.5 Curvas de resistencia a la polarización.....	72
3.8.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	72
3.8.7 Curvas de polarización.....	73
3.9 TÉCNICAS MECÁNICAS.....	74
3.9.1 Resistencia de desgaste.....	74
3.9.1.1 Evaluación electroquímica durante el desgaste.....	75
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	76
4.1 CARACTERIZACIÓN METALOGRÁFICA.....	76
4.2 APLICACIÓN DE LOS PRE-TRATAMIENTOS.....	77
4.2.1 Obtención del TiO <sub>2</sub> -Rutilo a partir del tratamiento térmico.....	78
4.2.1.1 Difracción de rayos X.....	78

4.2.1.2 Microscopía óptica.....	80
4.2.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....	81
4.2.1.4 Microscopía de fuerza atómica.....	82
4.2.2 Obtención del $Mg(OH)_2$ a partir del anodizado superficial.....	83
4.2.2.1 Difracción de rayos X.....	84
4.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido.....	85
4.2.2.3 Microscopía de fuerza atómica.....	87
4.3 APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA.....	88
4.3.1 Obtención del $CeO_2$ sobre el Ti6Al4V.....	88
4.3.2 Obtención del $CeO_2$ sobre el MgAZ31.....	89
4.4 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR EL TCQ.....	91
4.4.1 Depósito de $CeO_2$ sobre Ti6Al4V.....	91
4.4.1.1 Microscopía óptica.....	91
4.4.1.2 Difracción de rayos X.....	92
4.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido.....	93
4.4.1.4 Microscopía de fuerza atómica.....	97
4.4.2 Depósito de $CeO_2$ sobre MgAZ31.....	98
4.4.2.1 Microscopía óptica.....	98
4.4.2.2 Difracción de rayos X.....	99
4.4.2.3 Microscopía electrónica de barrido.....	100
4.4.2.4 Microscopía de fuerza atómica.....	103
4.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL $CeO_2$ – MÉTODOS EN AUSENCIA DE ELECTROLITO.....	105
4.5.1 Evaluación del TCQ sobre Ti6Al4V.....	105
4.5.1.1 Sonda Kelvin de barrido.....	105
4.5.1.2 Microscopio electroquímico de barrido.....	107
4.5.2 Evaluación del TCQ sobre MgAZ31.....	111
4.5.2.1 Sonda Kelvin de barrido.....	111

4.6 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL TCQ – MÉTODO DE INMERSIÓN CONTINUA.....	112
4.6.1 Evaluación del depósito de TCQ sobre Ti6Al4V.....	113
4.6.1.1 Potencial a circuito abierto.....	113
4.6.1.2 Resultados de resistencia a la polarización.....	114
4.6.1.3 Resultados de impedancia electroquímica.....	115
4.6.1.4 Resultados de curvas de polarización.....	118
4.6.2 Evaluación del TCQ sobre MgAZ31.....	121
4.6.2.1 Potencial a circuito abierto.....	121
4.6.2.2 Resultados de resistencia a la polarización.....	123
4.6.2.3 Resultados de impedancia electroquímica.....	124
4.6.2.4 Resultados de curvas de polarización.....	126
4.7 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V.....	129
4.7.1 Evaluación electroquímica durante el desgaste.....	131
CONCLUSIONES.....	137
BIBLIOGRAFÍA.....	140
ANEXOS.....	148

LISTA DE FIGURAS

		<b>Pág.</b>
Figura 1	Factores a considerar cuando se diseña un nuevo biomaterial....	2
Figura 2	Módulo elástico para aleaciones ortopédicas.....	14
Figura 3	Diagrama TTT para aleación de Ti6Al4V.....	17
Figura 4	Esquema del proceso de oxidación anódica.....	20
Figura 5	La aplicación de una pequeña polarización rompe el equilibrio existente entre la $e$ y $i_c$ en el $E_{corr}$ permitiendo medir $\Delta I$ , a partir del cual se estima $i_{corr}$ .....	26
Figura 6	Esquema de la curva de polarización con la identificación de las zonas presentes.....	27
Figura 7	Ramas anódica y catódica de la aplicación del métodos de intersección.....	30
Figura 8	Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga simple.....	32
Figura 9	Diagrama de Bode para un sistema controlado por transferencia de carga simple.....	34
Figura 10	Esquema del funcionamiento de la Sonda Kelvin.....	35
Figura 11	Mapa de intensidades de corriente de una muestra de acero.....	37
Figura 12	Esquema del microscopio óptico y sus principales componentes.	38
Figura 13	Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo del haz de incidencia.....	39
Figura 14	Generación de varios tipos de señales al interactuar los electrones del haz primario con el espécimen.....	40
Figura 15	Esquema del sistema de caracterización del desgaste.....	43
Figura 16	Prensa embutidora de muestras.....	53
Figura 17	Pulidora automática metalográfica marca Streurs.....	54
Figura 18	Microscopio óptico Nikon Epiphot 300.....	55
Figura 19	Horno marca Terlab con el que se aplicaron los tratamientos	

	térmicos.....	57
Figura 20	Proceso de anodizado a la muestras de MgAZ31.....	58
Figura 21	Esquema de las etapas de la aplicación de los tratamientos de conversión.....	59
Figura 22	Microscopio óptico marca Optimus.....	60
Figura 23	Difractómetro de rayos X.....	61
Figura 24	Microscopio de fuerza atómica a)Agilent 5100 y b)Nanosurf easysurf 2.....	63
Figura 25	Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-4800.....	64
Figura 26	Sonda Kelvin de barrido.....	65
Figura 27	Microscopio electroquímico de barrido.....	67
Figura 28	Esquema de la celda de ensayos electroquímicos.....	70
Figura 29	Celda electroquímica para ensayos por inmersión continua a) parte frontal y b) parte trasera.....	71
Figura 30	Equipo Gamry ZRA Reference 600.....	72
Figura 31	Potenciostato Galvanostato PGSTAT100 Autolab.....	73
Figura 32	Equipo simulado de carga con el que se realizó la prueba de desgaste.....	74
Figura 33	Microestructura Mill-Annealed del Ti6Al4V.....	76
Figura 34	Microestructura de la aleación MgAZ31.....	77
Figura 35	Muestra de Ti6Al4V a) en estado de recepción y b) con tratamiento térmico.....	78
Figura 36	Difractograma de la aleación Ti6Al4V en estado de recepción y con tratamiento térmico a 750 °C.....	79
Figura 37	Corte transversal de la muestra de Ti6Al4V con tratamiento térmico.....	80
Figura 38	Micrografías del SEM de la película de TiO <sub>2</sub> -Rutilo a 5000 aumentos a) y b) a 10000 aumentos.....	81
Figura 39	Imágenes del AFM de a) Ti6Al4V en estado de recepción b) TiO <sub>2</sub>	

	– Rutilo.....	82
Figura 40	Sustrato de MgAZ31 a) en estado de recepción y b) con Mg(OH) <sub>2</sub> .....	84
Figura 41	Patrones de difracción de las muestras con y sin anodizado.....	85
Figura 42	Micrografías de SEM de MgAZ31 desnudo, con magnificación en la parte superior derecha.....	85
Figura 43	Micrografías de SEM de la película de Mg(OH) <sub>2</sub> , con magnificación en la parte superior derecha.....	86
Figura 44	Imágenes AFM para a) sustrato desnudo y b) la película de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	87
Figura 45	Determinación del tiempo de inmersión en CeCl <sub>3</sub> a diferentes concentraciones mediante OCP de las muestras de Ti6Al4V.....	89
Figura 46	Determinación del tiempo de inmersión en CeCl <sub>3</sub> a diferentes concentraciones mediante OCP de las muestras de MgAZ31.....	90
Figura 47	Imágenes obtenidas por el microscopio óptico de los tratamientos aplicados a la muestra de Ti6Al4V.....	93
Figura 48	Patrones de difracción de la aleación de Ti6Al4V en estado de recepción y tratadas térmica y químicamente.....	93
Figura 49	Micrografías de SEM para a) TiO <sub>2</sub> y b) TiO <sub>2</sub> – TCQ con magnificación en la parte superior derecha.....	94
Figura 50	Análisis de EDS para la muestra de TCQ – TiO <sub>2</sub> .....	95
Figura 51	Análisis de EDS para la muestra de TCQ – Ti6Al4V.....	95
Figura 52	Vista esquemática de las interacciones entre el titanio metálico y el peróxido con las células.....	96
Figura 53	Imágenes AFM de a) TiO <sub>2</sub> y b) TCQ – TiO <sub>2</sub> .....	97
Figura 54	Imágenes obtenidas por microscopía óptica a) en estado de recepción, b) con Mg(OH) <sub>2</sub> y c) con CeO <sub>2</sub> – Mg(OH) <sub>2</sub> .....	98
Figura 55	Patrones de difracción para las distintas muestras analizadas de MgAZ31.....	100



Figura 56	Micrografía de SEM a 2000 aumentos para la muestra de MgAZ31 con $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ en la parte superior derecha una magnificación a 20000 aumentos.....	101
Figura 57	Micrografías de las muestras a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y de b) $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ .....	101
Figura 58	Resultados de EDS para a) partículas esféricas de $\text{CeO}_2$ y b) zona sin partículas de $\text{CeO}_2$ cuarteada.....	102
Figura 59	Crecimiento del $\text{CeO}_2$ sobre la aleación del MgAZ31.....	103
Figura 60	Imágenes de AFM del recubrimiento de $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ sobre el sustrato de MgAZ31 a distintas áreas del barrido.....	104
Figura 61	Mapas de potencial de a) $\text{Ti6Al4V}$ , b) $\text{TiO}_2$ , c) $\text{CeO}_2\text{-Ti6Al4V}$ y d) $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ , obtenidos mediante sonda Kelvin de barrido.....	106
Figura 62	Mapa de intensidad de corriente de la muestra $\text{Ti6Al4V}$ en estado de recepción.....	109
Figura 63	Mapa de intensidad de corriente de la muestra de $\text{TiO}_2$ .....	109
Figura 64	Mapa de intensidad de corriente de la muestra con TCQ en material en estado de recepción.....	110
Figura 65	Mapa de intensidad de corriente de la muestra de $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ....	110
Figura 66	Mapas de potencial de a) MgAZ31, b) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , c) $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ obtenidos mediante sonda Kelvin de barrido.....	112
Figura 67	Potenciales en función del tiempo para las muestras inmersas en solución de Hank's.....	114
Figura 68	Gráfica de los resultados de resistencia a la polarización de las muestras evaluadas en inmersión continua.....	115
Figura 69	Diagramas de Nyquist para las muestras de la aleación de $\text{Ti6Al4V}$ en estado de recepción, con $\text{TiO}_2$ , con TCQ y TCQ - $\text{TiO}_2$ .....	116
Figura 70	Diagrama de Bode para las muestras de la aleación de $\text{Ti6Al4V}$ en estado en estado de recepción, con $\text{TiO}_2$ , con TCQ y TCQ -	

	TiO <sub>2</sub> .....	117
Figura 71	Curvas de polarización para las muestras de Ti6Al4V.....	119
Figura 72	Potenciales en función del tiempo para las muestras inmersas en solución de Hank's.....	122
Figura 73	Gráfica de resultados de resistencia a la polarización de las muestras de MgAZ31 evaluadas en inmersión continua.....	123
Figura 74	Diagrama de Nyquist y Bode para los diferentes muestras de MgAZ31.....	125
Figura 75	Curvas de polarización de las muestras de MgAZ31 evaluadas durante la exposición en la solución de Hank's.....	128
Figura 76	Micrografías de las muestras sometidas a desgaste a) Recepción, b) TiO <sub>2</sub> y c) TCQ – TiO <sub>2</sub> .....	130
Figura 77	Micrografías de las muestras a) TiO <sub>2</sub> y b) TCQ – TiO <sub>2</sub> a 50X.....	131
Figura 78	Potencial a circuito abierto de las muestras analizadas durante la prueba de desgaste.....	132
Figura 79	Diagrama de Nyquist para las muestras evaluadas antes del desgaste.....	133
Figura 80	Diagrama de Nyquist para las muestras evaluadas durante del desgaste.....	134
Figura 81	Diagrama de Nyquist para las muestras evaluadas después del desgaste.....	134

LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1 Clasificación de los biomateriales de acuerdo a su interacción con el tejido circundante.....	5
Tabla 2 Clasificación de los materiales usados como implantes.....	10
Tabla 3 Aleaciones metálicas para implantes quirúrgicos y aparatos médicos.....	13
Tabla 4 Composición química de la aleaciones Ti6Al4V.....	46
Tabla 5 Propiedades mecánicas de la aleación de titanio de acuerdo a la norma ASTM F136-84.....	47
Tabla 6 Composición química de la aleación de MgAZ31.....	50
Tabla 7 Propiedades mecánicas del hueso y de la aleación MgAZ31.....	51
Tabla 8 Parámetros de análisis de XRD.....	60
Tabla 9 Reactivos necesarios para la preparación de la solución de Hank´s.....	69
Tabla 10 Rugosidades obtenidas de las películas a partir del WSxM 4.0.....	83
Tabla 11 Rugosidades obtenidas de las películas a partir del Nanosurf 1.3	88
Tabla 12 Resultados del tiempo total de inmersión y el potencial observado.....	90
Tabla 13 Rugosidades de las películas de TiO <sub>2</sub> y CeO <sub>2</sub> usando el WSxM 4.0.....	98
Tabla 14 Rugosidades de la película de CeO <sub>2</sub> comparada con la muestra de Mg(OH) <sub>2</sub> a partir del Nanosurf 1.3.....	104
Tabla 15 Potencial aplicado a la punta del microelectrodo con el valor de intensidad de corriente limite registrado.....	108
Tabla 16 Resultados obtenidos de la curva de polarización cíclica.....	121
Tabla 17 Resultados de la prueba de desgaste de las muestras de Ti6Al4V.....	129

---

## RESUMEN

---

**E**n esta investigación se plantea generar recubrimientos a partir de tratamientos de conversión química sobre las aleaciones de Ti6Al4V y MgAZ31. En primera instancia, ambas muestras fueron pre-tratadas: a la muestra de Ti6Al4V se le aplicó un tratamiento térmico de recocido a 750 °C con la finalidad de obtener TiO<sub>2</sub>-Rutilo sobre la superficie; mientras que a la muestra de MgAZ31 se le aplicó un anodizado superficial utilizando una solución de NaOH para favorecer la formación de Mg(OH)<sub>2</sub>. Posteriormente, se les aplicó el Tratamiento de Conversión Química (TCQ) utilizando CeCl<sub>3</sub> como precursor y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, para formar un recubrimiento de CeO<sub>2</sub>. Los recubrimientos obtenidos en ambos tratamientos fueron evaluados mediante Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) y Técnicas Electroquímicas (OCP, Rp, Curva de Polarización y EIS) para determinar su estructura cristalina y propiedades anticorrosivas. De igual forma, se caracterizó la superficie de los recubrimientos obtenidos a través de Microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) y Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), el comportamiento superficial electroquímico mediante Sonda Kelvin de barrido (SKP, por sus siglas en inglés) y Microscopía electroquímica de barrido (SECM, por sus siglas en inglés). Se evaluó la resistencia al desgaste del TiO<sub>2</sub> de las muestras de titanio mediante el ensayo acelerado de “pin on disc”

Los resultados muestran la formación de la película de TiO<sub>2</sub>-Rutilo sobre la superficie del Ti6Al4V de forma globular y distribuida de manera uniforme en toda la muestra. Con respecto a la evaluación electroquímica: con cualquier tratamiento aplicado ya sea por TT, TCQ o ambos ennoblece la superficie. La aleación Ti6Al4V con y sin

tratamientos posee una gran estabilidad superficial, ya que no es posible observar un aumento en las intensidades de corrientes que se puedan atribuir a sitios activos. El aumento del coeficiente de fricción de la muestra con TT con respecto a la de estado de recepción significa una mayor resistencia al desgaste y por lo tanto un mejor comportamiento frente a la corrosión y a la liberación iónica. Para el caso de la aleación de magnesio, la aplicación de cualquiera de los tratamientos (tanto de anodizado como de conversión química base cerio) no favorece en la disminución de la velocidad de corrosión, pero si en la formación de picaduras, ya que la película de óxido obtenida con el tratamiento de conversión química inhibe el crecimiento de la misma y por lo tanto disminuye la susceptibilidad de la evolución de hidrogeno sobre la superficie de la aleación.

**Palabras clave:** Anodizado, biomateriales, óxido de Cerio, preparación superficial, rutilo.

## ABSTRACT

---

This research work deals with the formation of biocompatible coatings by chemical conversion treatments on Ti6Al4V and MgAZ31 alloys. First, both sample alloys were pretreated: the titanium sample was superficially modified by a thermal treatment at 750 °C to obtain TiO<sub>2</sub>-Rutile on the surface; while the magnesium sample was pretreated by anodic oxidation by using NaOH solution to obtain Mg(OH)<sub>2</sub> over all the surface. Then, a chemical conversion treatment was applied to both samples by using CeCl<sub>3</sub> as precursor and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidizing agent to form CeO<sub>2</sub> coating, as well. The coatings obtained in both treatments were evaluated by X-Ray Diffraction and electrochemical techniques (open circuit potential, Resistance polarization, Polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy) in order to determine the chemical composition, crystal structure and anticorrosive properties respectively. The morphology and roughness of the coatings were observed by scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), and the superficial electrochemical behavior by scanning Kelvin probe (SKP) and scanning electrochemical microscope (SECM) as well. The wear resistance of the TiO<sub>2</sub>-Rutile was evaluated.

The results show the formation of TiO<sub>2</sub>-Rutile film on the Ti6Al4V sample globular and uniformly distributed over the entire surface. With respect to electrochemical evaluation: either treatment applied (heat treatment, chemical conversion or both) the surface was ennobled. The Ti6Al4V alloy has a great superficial stability, since isn't possible to observe increases in the current that can be attributed to active sites. The rise of the friction coefficient of the Ti6Al4V heat treated sample means higher wear

resistance, and therefore a better behavior against corrosion and ionic release as well. As for the MgZA31 samples, neither treatment show a meaningful change that could be attributed to obtaining a material that is more resistant against corrosion.

**Keywords:** Anodized, biomaterials, ceria, rutile, surface preparation.

# INTRODUCCIÓN

---

La investigación en el área de los biomateriales se inició hace ya muchos siglos, esto se ha planteado debido a que se han encontrado trazas de prótesis implantadas en momias egipcias. Sin embargo, es a partir de la segunda guerra mundial que en el intento de resolver los problemas cotidianos asociados al tratamiento masivo de pacientes, aparece un vasto campo asociado a la Tecnología Médica y en concreto va tomando cuerpo la Ciencia de los Biomateriales[1], el paradigma en la naturaleza de los biomateriales ha sido intensamente refinado dentro de las últimas décadas.[2]

Es por esto que el campo de los biomateriales se ha convertido en un área vital, pues han sido diseñados para aumentar la calidad y longevidad de la vida humana [3, 4], debido a sus propiedades químicas, físicas y biológicas que les permiten mantenerse en un medio extremadamente hostil hacia ellos. Inicialmente, puede definirse a un biomaterial como: *“Un dispositivo no natural diseñado para cumplir una función específica del cuerpo humano sustituyendo ya sea un órgano, tejido o hueso, interactuando armónicamente con los medios fisiológicos”*[2, 5] sin llegar a confundirlo con un material biológico el cual es producido por un sistema igualmente biológico, como por ejemplo el hueso.

Actualmente, la industria de los biomateriales tiene un valor aproximado a los 28 billones de dólares, con una tasa de crecimiento anual del 15% que se espera para los próximos años y el mercado se espera que sea de \$58.1 mil millones para el año 2014 [4].



La aplicación de los primeros implantes consistían de placas metálicas las cuales ayudaban a la fisuración del hueso. Los metales usados, como por ejemplo el acero, cumplían con las características mecánicas requeridas, estos materiales se corroían rápidamente implicando la rotura prematura del implante y la necesidad de una segunda operación.

El modo de interacción de la superficie de los biomateriales con el sistema biológico se puede encontrar de dos distintas formas: la primera en estado estacionario, en donde se sabe que el biomaterial estará en cierto lugar sin ninguna interacción que no sea más que con los fluidos biológicos y los tejidos; la segunda en estado de transitorio, es decir, en donde el implante va a interactuar con el hueso, provocando una fricción entre estos dos, un ejemplo serían en general las articulaciones. Esta interacción podría generar, debido a la fricción y a la carga suministrada al biomaterial, el desprendimiento de partículas del implante, liberando iones agresivos al sistema biológico, lo que podría traer consigo alergias o padecimientos indeseables en el cuerpo humano. Este problema principalmente se debe a que se rompe la película de óxidos que se forma en la superficie, iniciando el proceso antes mencionado. Una forma de solucionar dicha problemática, es haciendo una superficie más dura y resistente a la fricción cuando está en contacto con el hueso.

El medio biológico, rico en sales, carbonatos y compuestos orgánicos, con valor de pH de alrededor de 6 a 7.4 en condiciones normales y a una temperatura promedio de 37 °C, puede iniciar el proceso de corrosión del biomaterial, primeramente rompiendo alguna capa pasiva presente en este, hasta llegar a generar productos de corrosión cuando esté en contacto con el sustrato base del biomaterial.

Este proceso corrosivo, al igual que el desgaste, también puede provocar la liberación de iones al cuerpo humano; cada metal tiene su propia toxicidad intrínseca con las células, pero la corrosión es quien controla la concentración existente. De modo que la biocompatibilidad de las aleaciones metálicas está determinada por ambos, la resistencia a la corrosión y la toxicidad de los metales individuales.

Actualmente, la necesidad de producir materiales más confiables para su uso como biomaterial, ha llevado a la utilización de metales y aleaciones con una excelente biocompatibilidad, estabilidad química y propiedades adecuadas para un buen desempeño a largo plazo. Dentro de estos materiales los más utilizados son los aceros inoxidables, las aleaciones de Co-Cr, algunas aleaciones de magnesio y de titanio, destacando entre ellas la aleación Ti6Al4V y MgAZ31 [6]

La aleación Ti6Al4V al compararse con el acero inoxidable, presenta una mejora considerable en las propiedades de resistencia a temperaturas elevadas, buena conformabilidad y una combinación de propiedades físico-químicas como resistencia a la corrosión y estabilidad metalúrgica, siendo estas razones por las cuales ha surgido un interés especial en dicha aleación.

En el caso de la aleaciones de magnesio, específicamente AZ31, el hecho de encontrar el magnesio aleado es ya un intento que se está aplicando para potenciar la posibilidad de ampliar la gama de aplicaciones principalmente en el campo de los biomateriales, pues entre las propiedades del magnesio se encuentran su alta biocompatibilidad, es un elemento importante para la incorporación del calcio en los huesos, además de que estimula el crecimiento de nuevo tejido óseo.

En este trabajo se estudiaron estas aleaciones metálicas modificándolas superficialmente mediante pretratamientos que aumenten la resistencia al desgaste (en el caso de la aleación Ti6Al4V) y reduzcan su reactividad (para la aleación MgAZ31), además de que se propone la obtención de una película de  $CeO_2$  a partir de tratamientos de conversión química como recubrimiento final, el cual además de proporcionarle una mayor resistencia a la corrosión será el que esté en contacto con el sistema biológico.

# 1. MARCO TEÓRICO

---

Los biomateriales son considerados como la mayor revolución terapéutica médica de los últimos treinta años y aunque en principio se utilizaron para situaciones críticas de los pacientes, en la actualidad su uso concierne a campos tan amplios en su utilización clínica que pueden ir desde la rehabilitación y el bienestar, hasta la conveniencia sanitaria y la estética.

La implantación de estos materiales dentro de la medicina ha sido impresionante, principalmente debido al gran número de aplicaciones que pueden tener, ya que el diseño, el proceso de manufactura y las propiedades mecánicas que se requieren varían de acuerdo a la aplicación final del biomaterial.

Tan importante ha sido el progreso que ya casi no hay ninguna parte del organismo que no sea objeto de implantación, ya sea natural o artificial, como por ejemplo, se puede hablar tanto de corazones artificiales, prótesis mamarias, lentes intraoculares, sustituciones parciales y totales de rodilla o cadera.

Se hablado de que los biomateriales deben tener “buenas propiedades mecánicas”, resumiéndose generalmente en una: el módulo de Young, que es básicamente el esfuerzo longitudinal en relación con la deformación longitudinal; el valor de esta propiedad para el hueso es de alrededor de 3-20 GPa [7] dependiendo del tipo del hueso que se esté evaluando; la importancia de esta propiedad radica en el hecho de que si el material implantado en el hueso tiene un módulo de Young muy superior a este, será el que absorba en mayor proporción los esfuerzos a los cuales se somete el biomaterial, debilitando al hueso, ya que provoca que éste no trabaje como debe de ser lo que implicaría un problema más grave.

## 1.1 REQUERIMIENTOS DE LOS BIOMATERIALES

El diseño y selección de un biomaterial depende de la aplicación médica final demandada. El desarrollo de nuevos biomateriales es un esfuerzo interdisciplinario y a menudo requiere la colaboración entre los científicos e ingenieros en materiales, ingenieros biomédicos, médicos y patólogos. En la Figura 1, se muestran algunos de los factores importantes para el diseño apropiado de nuevos materiales. Con el fin de servir por un periodo más largo sin rechazo, el implante debe poseer ciertas características para cumplir con las especificaciones y funciones para el cual fue diseñado, estas características incluyen, entre otras, las propiedades mecánicas, biodegradabilidad y biocompatibilidad, así como también una alta osteointegración con el hueso; a continuación se detallan las características antes mencionadas [3].

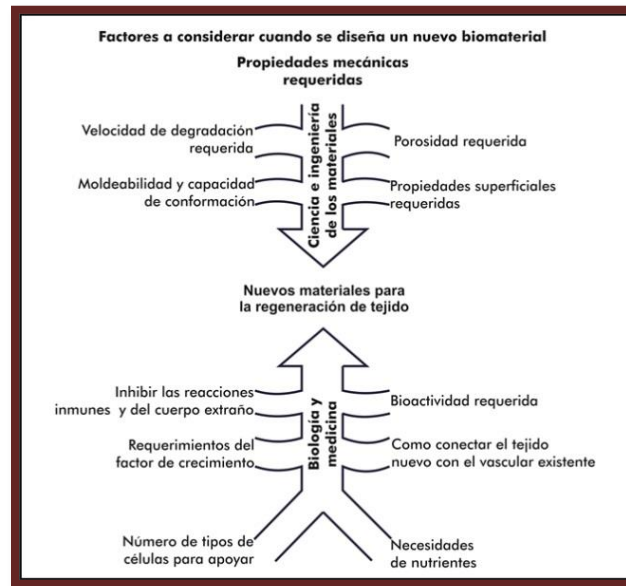


Figura 1. Factores a considerar cuando se diseña un nuevo biomaterial

### 1.1.1 Propiedades mecánicas

Los biomateriales son dispositivos que tienen requisitos mecánicos específicos y el rendimiento necesario que se origina a partir de las propiedades físicas del material. A continuación se muestran tres categorías de tales requerimientos:

- Desempeño mecánico
- Durabilidad mecánica
- Propiedades físicas.

Las propiedades mecánicas deciden el tipo de material que será seleccionado para una aplicación específica. Algunas de las propiedades más importantes son la dureza, esfuerzo de tensión, el módulo elástico y la elongación [3].

La falla de los implantes metálicos ocurre, cuando se interrumpe el equilibrio del sistema implante-organismo. Este equilibrio se basa sobre la estabilidad mecánica y biológica. La estabilidad mecánica se interrumpe si el material del implante utilizado presenta insuficiencia en sus propiedades mecánicas como tener una carga de rotura baja, bajo módulo de elasticidad, etc., estos son factores decisivos para determinar la exclusión de este material. No todos los materiales son aptos para ser empleados en todo tipo de implante. El titanio por ejemplo, presenta una ductilidad totalmente inestable en las placas de osteosíntesis. Algunas aleaciones de cobalto no admiten la ductilidad necesaria y ciertos aceros no alcanzan la rigidez necesaria en una prótesis femoral[8].

Se espera que el material que reemplaza al hueso tenga un módulo similar o equivalente al hueso, es decir, que se encuentre dentro del intervalo de los 4 a los 30 GPa dependiendo del tipo de hueso que sustituirá, evitando el aflojamiento de los implantes y posibilitando un período de servicio más largo.

### 1.1.2 Biocompatibilidad

La biocompatibilidad es la característica primaria que un material debe tener en cualquier aplicación médica; esto es, no debería afectar adversamente el ambiente local de interacción (por ejemplo, el hueso, tejido suave, la composición y las propiedades de los componentes de la sangre glóbulos rojos y blancos, proteínas, lípidos, etcétera)[5] y tampoco coagular la sangre y así evitar la trombosis. La compatibilidad biológica está vinculada con la respuesta tisular tolerante o intolerante, desencadenada por la

alteración química que supone la inclusión y permanencia en el interior del organismo del implante y/o los productos corrosión[8].

El enfoque que inicialmente se le dio al concepto de biocompatibilidad fue el que se acostumbra a dar cuando se está buscando algo que en realidad no se sabe lo que es: se dice lo que no se quiere que sea, es decir un biomaterial [1]:

- No debía producir respuesta del sistema inmunitario,
- No debía ser tóxico, ni por sí mismo ni por los productos de su degradación,
- No debía ser carcinógeno, ni a corto ni a largo plazo, ya fuese por sí mismo o por los productos de su degradación,
- No debía ser incompatible, médicamente hablando,
- No debía ser hemodinámicamente incompatible.

Las características de la superficie del implante, por ejemplo, la rugosidad, el grado de pulido, la porosidad, el potencial eléctrico, la humectación y el comportamiento hidrofóbico o hidrófilo, son factores decisivos que afectan su compatibilidad y determinarán la interacción del implante con las bacterias y su capacidad de colonizar su superficie, puesto que éste es el primer contacto con el cuerpo humano que va a determinar el proceso de asimilación o rechazo del implante, así como la velocidad del proceso curativo y, finalmente, la falla o éxito de la implantación. La falta de biocompatibilidad induce a una reacción negativa entre el implante y su entorno biológico creando, en forma progresiva, irritación, inflamación o infección, a tal grado crítico que se debe remover el implante para evitar la destrucción de los tejidos o perjudicar la función de los órganos cercanos con graves consecuencias en la salud del paciente. En realidad ningún implante disponible hoy día es entera y perfectamente admisible por los tejidos, por tanto, todos tienen un cierto carácter de cuerpo extraño[8].

La clasificación de los materiales de acuerdo a la respuesta producida por el cuerpo humano está dada en la Tabla 1[3]. Los materiales bioactivos son los altamente más preferidos ya que aumentan la integración del implante con el hueso circundante, aunque, los materiales biotolerantes también son aceptados.

**Tabla 1.** Clasificación de los biomateriales de acuerdo a su interacción con el tejido circundante.

Clasificación	Respuesta	Ejemplos	Efectos
Materiales biotolerantes	Formación de cápsulas delgadas de tejido conectivo (0.1-10 $\mu\text{m}$ ) en donde esta no se adhiere a la superficie del implante.	Politetrafluoroetileno, polimetilmetacrilato, Ti, Co-Cr.	Rechazo del implante, provocando una falla en el mismo.
Materiales bioactivos	Formación de tejido óseo alrededor del implante y fuertemente integrado con la superficie del mismo.	Biovidrio, fosfato de calcio sintético incluyendo la hidroxiapatita	Aceptación del implante, logrando un éxito en la implantación.
Materiales bioabsorbibles	Reemplazo por el tejido autólogo.	Ácido poliláctico, polímeros poliglicólicos e injertos de hueso procesados, compósitos de todos los extractos de tejido y sistema de soporte estructural.	Aceptación del implante, logrando un éxito en la implantación.

Como aspectos de la biocompatibilidad de un material, en cuanto a los fenómenos que suceden, se pueden describir: procesos iniciales en la superficie del biomaterial, corrosión y degradación sufrida, respuesta local, respuesta sistémica. Además la interacción debe considerarse tanto del implante hacia el tejido como a la inversa. Cualquier riesgo biológico que pueda ser consecuencia de la utilización de biomateriales, depende de una serie de factores incluyendo el uso, frecuencia, duración de la exposición, cantidad o identidad de sustancias migradas al cuerpo humano así como la actividad biológica de dicha sustancia[1].

### 1.1.3 Biodegradabilidad

Se entiende por biodegradación a la destrucción gradual de un material mediada por un sistema biológico, en el sentido que el sistema biológico no es necesariamente la causa del proceso degradativo sino el medio en que se produce. Los materiales biodegradables o bioabsorbibles, se diseñan para degradarse gradualmente y de esta manera poder ser reemplazados por el tejido huésped. Los constituyentes de estos materiales

degradados deben ser aceptados por el organismo y es necesario un ajuste de la razón de biodegradación del material con la razón de formación del nuevo tejido.

Los implantes biodegradables no necesitan ser eliminados quirúrgicamente cuando finaliza la regeneración tisular, por lo que son muy útiles en aplicaciones a medio y corto plazo. Entre sus aplicaciones está su uso como soporte o andamiaje temporal, así se aplican como suturas, injertos vasculares y dispositivos de fijación ósea en forma de clavos, placas, tornillos o grapas. De todas estas aplicaciones, las suturas son las que más éxito han tenido. Las suturas sintéticas degradables, inicialmente, estuvieron constituidas por poliácido glicólico, sutura que mantiene sus propiedades mecánicas entre 2 y 4 semanas, posteriormente se fabricaron de copolímeros de poliácido láctico y poliácido glicólico. De igual forma existen materiales metálicos tales como aleaciones de magnesio que se han implementado como material de soporte temporal las cuales presentan una alta biodegradabilidad, sin producir daños adversos al cuerpo humano.

### 1.1.4 Resistencia a la corrosión y al desgaste

La corrosión que se produce dentro del cuerpo humano es similar a la del agua de mar tibia y causa muchas veces corrosión localizada en implantes metálicos, incluyendo picaduras, hendiduras y corrosión por esfuerzos. La baja resistencia al desgaste y a la corrosión de los implantes dentro de los fluidos del cuerpo resulta en la liberación de iones metálicos no compatibles con el mismo. .

La corrosión es un fenómeno complejo que depende de varios parámetros del sistema implante–bioambiente, como son la geometría de diseño, metalúrgica, mecánica y química. La respuesta del material al ciclo de cargas a la cual es sometido se determina por el esfuerzo de fatiga del material y esta propiedad determina el éxito a largo plazo del implante. Si un implante se fractura debido a la inadecuada fuerza o desajuste en las propiedades mecánicas entre el hueso y el implante hace referencia a una incompatibilidad biomecánica.



Con el fin de mejorar estas propiedades, hoy en día tiene mucha importancia la tecnología de los tratamientos superficiales y recubrimientos de capa fina, reconociendo el valor del estudio de las superficies y el entendimientos de los mecanismos generados, ya que de estos se derivan la mayoría de las fallas que ocurren por desgaste, corrosión, etc. Dado lo anterior, resulta imprescindible caracterizar mecánica y tribológicamente los recubrimientos con el fin de mejorar sus propiedades y consecuentemente su desempeño cuando esté en funcionamiento. Por lo que para optimizar determinadas propiedades de los recubrimientos, es necesario diseñar adecuadamente el proceso de depósito, seleccionando parámetros indicados y llevarlo a cabo con eficiencia y conocer las propiedades de los recubrimientos obtenidos.

### 1.1.5 Osteointegración

El proceso de osteointegración, se define como una conexión directa estructural y funcional entre el hueso vivo y la superficie del implante. Sea de la naturaleza que sea, la superficie del implante osteointegrado que establece contacto íntimo con el hueso debe ser máximo para que la posterior distribución de cargas sea equitativa.

La incapacidad de la superficie del implante de integrarse con el hueso adyacente y con otros tejidos debido a los movimientos, resulta en la pérdida del implante[9]. Al no estar bien integrado el implante con el hueso inicia la formación de un tejido fibroso. Por lo tanto, los materiales con una apropiada superficie son altamente esenciales para que el implante se integre bien con el hueso adyacente, jugando un papel importante la química, rugosidad y topografía de la superficie en el desarrollo de una buena osteointegración[3].

La osteointegración no solo depende de las propiedades del biomaterial implantado sino también de las características regenerativas del hueso huésped. Por esta razón, los investigadores que trabajan en la evaluación del biomaterial dan gran importancia a las

diferentes patologías que están frecuentemente presentes en pacientes que pueden afectar negativamente el éxito del implante.

### 1.2 EFECTO DE LOS PROCESOS DE CORROSIÓN EN LOS BIOMATERIALES

La corrosión de un implante se define generalmente como el proceso de degradación sufrido por un biomaterial debido a la presencia de un medio agresivo [10]. Por lo tanto, todos los materiales implantados son susceptibles de sufrir un proceso corrosivo, bien sea una aleación metálica, un cerámico o un polímero.

Específicamente la corrosión metálica es un fenómeno químico bien estudiado el cual se lleva a cabo cuando un metal o aleación metálica sometida a la acción de un medio electrolítico, como pueden ser los fluidos orgánicos, sufre un proceso de desintegración, lento y paulatino liberando iones metálicos al sistema biológico[10], provocando reacciones alérgicas y tóxicas [3] y afectando los procesos biológicos, por ejemplo la actividad de los órganos y las enzimas.

Por ello, la resistencia a la corrosión es un requisito fundamental, no solo para evitar el deterioro de la pieza implantada sino también por los productos de corrosión que se incorporan al torrente circulatorio y aunque esto es inevitable, es muy importante que dichos productos carezcan de efectos tóxicos y cancerígenos. De este modo, los efectos biológicos de la corrosión en el cuerpo humano pueden ser de índole muy diversa, pudiéndose agrupar en cuatro tipos diferentes [10].

- I. Metabólicos: cuando los iones metálicos pueden alterar los sistemas enzimáticos de determinados tipos celulares.
- II. Bacteriológicos: cuando un cuerpo extraño puede favorecer la colonización por bacterias patógenas al establecerse una competición en éstas y las células del cuerpo en condiciones desfavorables para éste.

- III. Inmunológicos: cuando los iones metálicos puedan modificar las cadenas proteicas hasta transformarlas en verdaderos antígenos capaces de desarrollar una respuesta inmunitaria.
- IV. Oncogénicos: cuando determinados iones metálicos son desencadenantes de tumores que puedan ser el principio de cáncer.

El proceso corrosivo se puede agravar si va acompañado de sollicitaciones mecánicas como fricción y/o cargas cíclicas. Tal es el caso de las prótesis totales articulares, la presencia del medio corrosivo junto con la existencia de esfuerzos a veces considerables sobre los implantes, favorecerá el desarrollo de procesos corrosivos combinados con factores mecánicos, como desgaste, fatiga o tensión [11].

El ámbito de la cirugía osteoarticular manifiesta, una creciente preocupación por los problemas de desgaste y corrosión de los materiales utilizados en las endoprótesis. Es evidente que estos fenómenos de desgaste y corrosión están íntimamente ligados entre sí, condicionando claramente la biocompatibilidad y la vida útil del implante [10].

Resumiendo lo anterior, se podría decir que los requisitos que debe cumplir un implante, de biofuncionalidad, biocompatibilidad y resistencia frente a la corrosión, están relacionados entre sí, condicionando conjuntamente la selección de un buen material.

### 1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS BIOMATERIALES

Los biomateriales se clasifican tomando en cuenta un doble punto de vista, considerando propiedades intrínsecas según el enlace atómico (iónico, covalente, metálico, Van der Waals, etc.) también como consecuencia del uso y su naturaleza química se pueden dividir en: metálicos, polímeros, cerámicos y materiales modificados superficialmente, resultantes de la combinación entre ellos.

Los biomateriales son empleados en distintos contextos y cada uno de ellos asociado a algún tipo de aplicación particular, por ejemplo en la Tabla 2 se puede observar la

clasificación de los diferentes tipos de materiales usados como implantes, sus aplicaciones y propiedades que corresponden de acuerdo específicamente al tipo de implante seleccionado.

**Tabla 2.** Clasificación de los materiales usados como implantes

Biomaterial	Aplicación	Propiedades
<b>Metales y aleaciones metálicas</b>		
Aceros Inoxidables, aleaciones de titanio y de cobalto.	Implantes y fijaciones ortopédicas con tornillos, placas, alambres, varillas, clavos, implantes dentales	Alta densidad, resistencia mecánica al desgaste, impacto, tensión y compresión, baja biocompatibilidad, resistencia a la corrosión
<b>Polímeros</b>		
Hule (goma) sintético Polietileno, polipropileno, acrílicos, teflón	Suturas, sustitución de arterias y venas, restauración maxilofacial: nariz, oreja, mandíbula, dientes; tendón artificial.	Baja densidad y resistencia mecánica, facilidad de fabricación, formación de biopelículas
<b>Cerámicos</b>		
Óxidos metálicos, alúmina ( $Al_2O_3$ ), zirconia ( $ZrO_2$ ), Titania ( $TiO_2$ ), fibra de carbono, apatita artificial.	Caderas protésicas, dientes, cerámicos, cementos.	Buena biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, inertes, alta resistencia a la compresión, alta densidad y dureza, dificultad de maquinado y fabricación
<b>Compuestos</b>		
Ti con hidroxiapatita porosa	Implantes ortopédicos, válvula artificial cardiaca, restauración de articulaciones	Buena compatibilidad, inertes, alta resistencia a la corrosión y a la tensión. Falta de consistencia en la fabricación del material

### 1.3.1 Biomateriales poliméricos

Los biomateriales poliméricos se caracterizan por su gran variedad. Su origen pueden ser natural o sintético, y además pueden ser bioestables y biodegradables. Todo ello hace que tengan numerosas aplicaciones en el campo biomédico.

Una de las principales ventajas de los polímeros es su resistencia a la fricción y aunque presentan procesos de degradación lenta pero continua, dan lugar a productos de corrosión que se extienden por todo el cuerpo a través de los fluidos orgánicos, pudiendo presentar efectos tóxicos e incluso cancerígenos.

En la cirugía ortopédica se utilizan cementos acrílicos formados por polimetilmetacrilato que se emplean para unir el implante al hueso, la introducción del cemento produce un traumatismo como consecuencia del incremento de la temperatura que se produce durante la polimerización, además existe una diferencia entre las propiedades mecánicas del cemento con respecto a las del hueso, por lo que es necesario recurrir a otro de tipo de materiales que ofrezcan propiedades mecánicas similares al del hueso o en su caso a los tejidos que van a reemplazar.

### **1.3.2 Biomateriales cerámicos**

Las propiedades generales de los materiales cerámicos son consecuencia del tipo de enlace químico con que se encuentran unidos sus átomos como son los enlaces iónicos y covalente. Son materiales complejos que contienen elementos químicos tanto metálicos como no metálicos. Comúnmente los cerámicos son duros, frágiles con baja tenacidad y ductilidad, presentan altos puntos de fusión y baja conductividad eléctrica y térmica, asimismo se comportan con relativa alta estabilidad en la mayoría de los medios más agresivos, debido al equilibrio de sus fuertes enlaces.

Hay que tener presente que las biocerámicas podrían ser los biomateriales ideales, ya que poseen una buena biocompatibilidad y osteointegración y, a su vez, son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso. Es muy frecuente utilizar los tres tipos, metálicos, cerámicos y poliméricos, en la fabricación de una prótesis.

A primera vista podría pensarse que su principal ventaja es su baja reactividad química, debido a su carácter inerte, que conlleva una clara biocompatibilidad. Pero no todas las biocerámicas son inertes y, de hecho, muchos materiales cerámicos que se utilizan en

cirugía reconstructiva son bioactivos. La fragilidad de las biocerámicas restringe en gran medida su campo de aplicación, seleccionando sólo funciones que no necesitarán elevadas prestaciones mecánicas.

El comportamiento de la superficie de las biocerámicas es un factor clave en la respuesta del implante. Por eso su caracterización es imprescindible. Cuanta mayor superficie específica y porosidad, mayor reactividad y, por tanto, cinética más rápida en la respuesta. Por otro lado, las células tienen claras preferencias por la forma de la superficie y su terminación: lisa o rugosa.

### 1.3.3 Biomateriales metálicos

Aunque históricamente se han utilizado diversos materiales metálicos para implantes en el organismo, en la actualidad el número de metales y aleaciones que se utilizan comúnmente es bastante limitado [1]. Los metales son usados como biomateriales debido a sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas [12]. La mayoría de metales utilizados solos o aleados para la manufactura de implantes, tales como Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo, W y Mg los puede tolerar el organismo en pequeñas cantidades e incluso algunos son esenciales para la vida humana, por ejemplo en las células rojas de la sangre el hierro o en la síntesis de la vitamina B el cobalto, aunque no pueden tolerarse en grandes cantidades. Los materiales metálicos se corroen en un ambiente hostil como el organismo humano y como consecuencia el material se deteriora y el implante se debilita, mientras que al mismo tiempo los productos de la corrosión que se liberan a los tejidos circundantes producen efectos no deseables.[1]

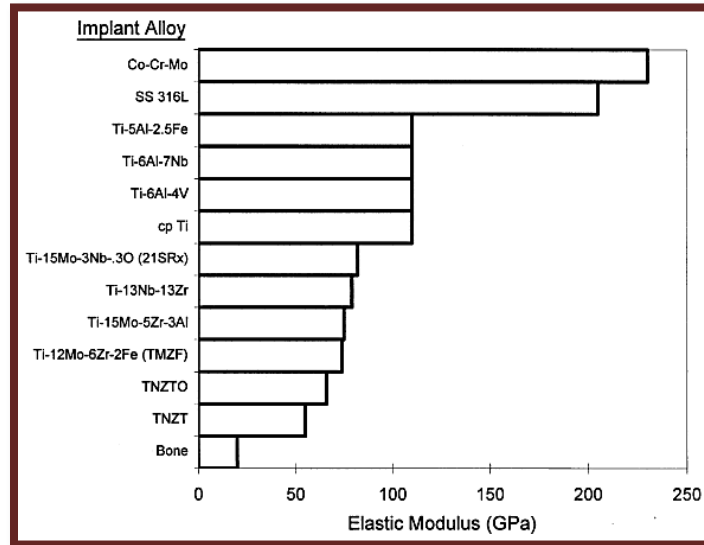
Muchos metales o aleaciones tales como el acero inoxidable 316L, el Ti y sus aleaciones (Ti y Ti6Al4V, principalmente), las aleaciones de Co-Cr, metales puros, metales preciosos, aleaciones de aluminio, aleaciones de Zr con Nb y W han sido usadas para ciertos requerimientos médicos (Tabla 3).

**Tabla 3.** Aleaciones metálicas para implantes quirúrgicos y aparatos médicos [13]

Aleaciones médicas	Productos	Aplicaciones médicas
Acero inoxidable	Tornillos, perfiles, aparatos de fijación, clavos y pasadores, articulaciones.	Instrumentos dentales y quirúrgicos, aparatos médicos.
Titanio	Cable, resortes	Implantes quirúrgicos, prótesis médicas, implantes dentales, tratamientos craneales y maxilofaciales, aparatos cardiovasculares, instrumentos quirúrgicos.
Cobalto-Cromo	Tornillos, soportes, tiras e instrumentos quirúrgicos.	Equipamiento médico.
NiTiNol	Cables, barras, tira.	Instrumentos quirúrgicos, ortodoncia, robóticos.
Metales puros	Placas, perfiles.	Aparatos para la fijación de hueso fracturado.
Aleaciones de aluminio	Sujetadores	Productos médicos de protección a la radiación.
Aleaciones Zirconio-Niobio	Piezas mecanizadas	Aparatos ortopédicos y prostéticos.

Debido a la corrosión que se presenta por estar en contacto con el ambiente fisiológico del cuerpo humano, el Ni, Cr y Co pueden ser liberados de las aleaciones de acero inoxidable y de las de Cr-Co lo que provocaría toxicidad o reacciones de hipersensibilidad tales como alergias en la piel o inducir a la carcinogénesis.

La alta resistencia de tensión y a la fatiga de los metales los hace la mejor opción para aplicaciones de soporte y de carga, sin embargo la gran diferencia entre el módulo de Young de los aceros inoxidables o de las aleaciones de Cr-Co con respecto a la del hueso puede provocar la resorción del hueso. El módulo de elasticidad de varias aleaciones biomédicas comparadas con el hueso humano se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Módulo elástico para aleaciones ortopédicas [14].

El rápido crecimiento y desarrollo de muchas especialidades de la medicina han creado una amplia industria para cubrir la gran demanda de implantes. La mayoría de los biomateriales metálicos son considerados casi inertes, su bioactividad en lo que concierne a la formación de una interfase hueso-implante es mucho menor que la de otros compuestos, tales como los fosfatos de calcio. Los metales aún son los más utilizados en implantes donde se requiere el soporte de carga (dentales o artroplastias) debido a su alta resistencia mecánica, aplicándose también en tratamientos cardiovasculares.

### 1.4 MODIFICACIONES SUPERFICIALES DE LOS BIOMATERIALES METÁLICOS

Los metales se pueden someter a una serie de tratamientos para potenciar sus propiedades tales como la dureza, la resistencia mecánica, plasticidad para facilitar su conformado, protección anticorrosiva, disminución de la reactividad superficial, entre otras, sin alterar de forma notable la composición química del metal pues, en caso contrario, no sería un tratamiento, sino otro tipo de proceso. Estos tratamientos van desde los térmicos, mecánicos y superficiales, los cuales dependen directamente del tipo



de material y sus características. A continuación se detallan cada uno de estos tratamientos.

#### **1.4.1 Tratamientos térmicos**

Son conocidos como operaciones de calentamiento y enfriamiento de los metales o aleaciones a temperaturas y velocidades variables, mediante los cuales se persigue fundamentalmente modificar su estructura cristalina (en especial, el tamaño del grano), transformaciones de fases, ya sea en su número o proporción y/o distribución, sin alterar la composición química, permaneciendo inalterable [15]. Los tipos de tratamientos térmicos que se pueden aplicar son los siguientes:

##### **1.4.1.1 Recocido**

Es un tratamiento térmico que consiste en calentar un material metálico a temperatura elevada durante un largo tiempo, con el objetivo de bajar la densidad de dislocaciones, y de esta manera, distribuir la ductilidad.

Principalmente es usado para:

- Alterar la estructura del material para obtener las propiedades mecánicas deseadas, ablandando el metal y mejorando su maquinabilidad.
- Recristalizar los granos.
- Para aliviar los esfuerzos residuales.

Las operaciones de recocido se ejecutan algunas veces con el único propósito de aliviar los esfuerzos residuales en la pieza de trabajo causadas por los procesos de conformado previo.

Los pasos operacionales de este tipo de tratamiento térmico son: calentar el metal durante cierto tiempo a una temperatura determinada y a continuación enfriar

lentamente. Con esto se consigue una mayor plasticidad para que pueda ser trabajado con facilidad. La temperatura y la duración de este tratamiento dependerán del grado de plasticidad que se quiere comunicar al metal.

### 1.4.1.2 Temple

El temple es un tratamiento térmico que tiene por objetivo aumentar la dureza y resistencia mecánica de, principalmente, aleaciones ferrosas. En el temple, es muy importante la fase de enfriamiento y la alta velocidad del mismo, además, la temperatura para el calentamiento óptimo debe ser superior a la crítica y así obtener el cambio de fase requerido. En algunos casos el proceso consiste en calentar el metal, seguido de un posterior enfriamiento realizado de forma brusca. Con esto se consigue obtener un metal muy duro y resistente mecánicamente. El endurecimiento adquirido por medio del temple se puede comparar con el que se consigue por deformación en frío.

### 1.4.1.3 Revenido

Este tratamiento se aplica exclusivamente a los metales templados, pudiendo considerarse como un tratamiento complementario al temple. Con este tratamiento se pretende mejorar la tenacidad del metal templado, a costa de disminuir un poco su dureza y la fragilidad excesiva, sin perder demasiada tenacidad ni eliminar los efectos del temple.

### 1.4.1.4 Normalizado

El tratamiento térmico de normalización del metal se lleva a cabo al calentar aproximadamente a 20 °C por encima de la línea de temperatura crítica superior seguida de un enfriamiento al aire hasta la temperatura ambiente. El propósito de la

normalización es producir un metal más duro y más fuerte que con el recocido, de manera que para algunas aplicaciones éste sea el tratamiento térmico final. La normalización puede utilizarse para mejorar la maquinabilidad, modificar y refinar las estructuras dendríticas de piezas de fundición, refinar el grano y homogeneizar la microestructura para mejorar la respuesta en las operaciones de endurecimiento.

#### 1.4.1.5 Diagramas TTT (Tiempo-Temperatura-Transformación)

Los diagramas TTT son una herramienta que permite estudiar los tratamientos térmicos como el temple. Este tipo de diagrama muestra como la velocidad de enfriamiento afecta la transformación de fases, la naturaleza de la transformación isotérmica, atérmica o mixta. En la Figura 3 se muestra el diagrama TTT para la aleación de Ti6Al4V de acuerdo a su porcentaje de los elementos aleantes.

De igual forma es posible medir la velocidad de la transformación a una temperatura constante. Los diagramas de fases representan estados y transformaciones en condiciones de equilibrio.

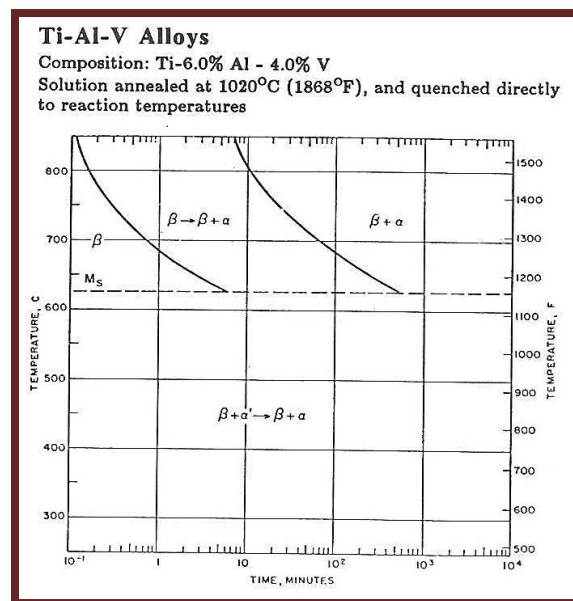


Figura 3. Diagrama de TTT para la aleación de Ti6Al4V [16]

### 1.4.2 Tratamientos de modificación superficial – Recubrimientos

Los tratamientos superficiales están diseñados para mejorar las propiedades de protección de las superficies metálicas, aportar nuevas características funcionales para favorecer tratamientos posteriores o proporcionar un acabado decorativo.

Las modificaciones superficiales propuestas pueden dividirse básicamente en tres clases:

- Modificaciones topográficas: tamaño y distribución de poros, rugosidad, etc.,
- Modificación de las propiedades químicas de la superficie: liberación, adsorción o reacción de especies químicas.
- Modificación de las propiedades micro-mecánicas de la superficie.

Cada una de las modificaciones anteriormente mencionadas tiene como objetivo intrínseco la formación de un recubrimiento que va a proteger y a impedir que elementos extraños entren en contacto con la superficie.

Este recubrimiento debe cumplir con tres principales características:

- a) La composición, esta debe ser compatible con el sustrato a proteger.
- b) Durabilidad, es decir, debe ser resistente al medio corrosivo con la facultad de permanecer adherida al sustrato metálico.
- c) La eficiencia que es, más que nada, considerar los factores antes descritos junto con la habilidad del recubrimiento para impedir el acceso de agentes corrosivos al sustrato.

En los siguientes apartados se explican algunas de las técnicas por las cuales es posible obtener recubrimientos.

#### 1.4.2.1 Anodizado

Es un proceso para modificar la superficie de un material a través de reacciones de oxidación de la parte anódica del sistema, por ello también llamada como oxidación

anódica. Se le conoce como anodizado a la capa de protección artificial que se genera sobre un metal mediante el óxido protector del metal. Esta capa que se consigue por medio de procedimientos electroquímicos proporciona una mayor resistencia y durabilidad al material protegido.

Esta técnica se lleva a cabo pasando cierta corriente eléctrica a través de un electrolito (ya sea ácido o básico) en el cual el metal se encuentra inmerso produciendo, mediante reacciones del metal con los iones del electrolito, un recubrimiento por lo regular de gran volumen. Los diferentes electrolitos usados pueden producir recubrimientos con diferente espesor y además producir diferentes niveles de corrosión o durabilidad. En la Figura 4 se puede observar el esquema típico para la aplicación del anodizado.

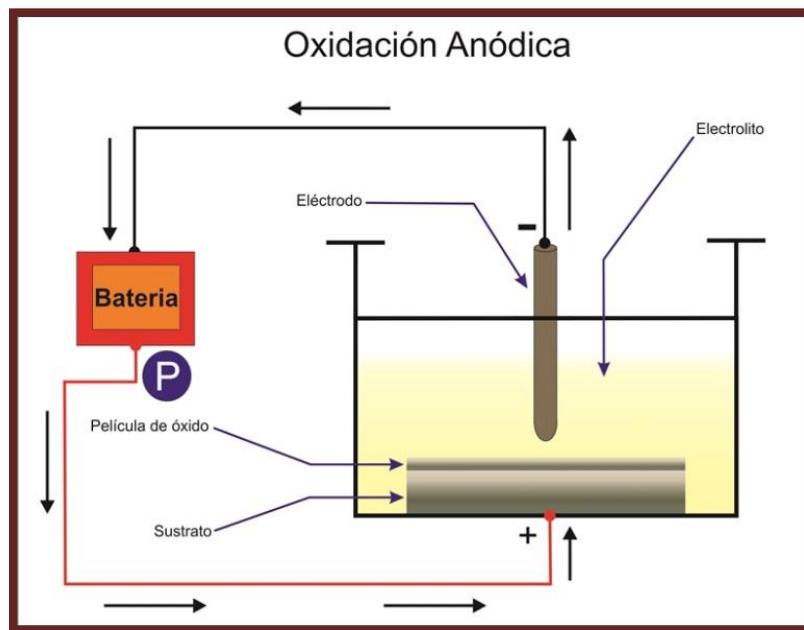


Figura 4. Esquema del proceso de oxidación anódica.

## 1.5 TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA

En las últimas décadas, la investigación en el campo de los nuevos materiales se ha incrementado de manera rápida, surgiendo una nueva rama científica conocida como

Ingeniería de Superficies, teniendo como objetivo mejorar el comportamiento general de los materiales estructurales, especialmente de los metálicos [17].

El principal objetivo de los tratamientos de conversión química es crear una superficie rugosa, sirviendo como preparación superficial que permita una buena adherencia de un recubrimiento posterior, proveyendo una protección extra anticorrosiva, mejorando el desempeño del sistema recubrimiento/metal [17, 18].

En los procesos de conversión el sustrato a proteger es inmerso en una solución que reacciona con la superficie, alterando la concentración de los iones metálicos y el pH de la solución en la interface metal-solución. La carga localizada en la composición causa la precipitación desde la solución sobre la superficie del sustrato, formando el recubrimiento. Algunos factores que influyen en la calidad del recubrimiento de conversión son [19]:

- La composición del metal o de la aleación.
- El proceso de pre-tratamiento.
- La composición de los precursores.
- Los post tratamientos.
- Los parámetros operaciones tales como, la temperatura, el pH, el tiempo de inmersión y el grado de agitación.

Todos ellos pueden influir en la estructura, composición y desempeño del recubrimiento de conversión. Como resultado se puede obtener un recubrimiento no uniforme con poros, grietas, o algunos defectos, cuyo rol protector de este será la capacidad que tendrá al no permitir que el medio corrosivo penetre tan fácilmente hasta llegar a la superficie del metal a través de estos defectos [19].

Las operaciones de tratamiento de superficie por conversión química son procesos donde las piezas metálicas se sumergen en baños en donde se encuentra la solución o el baño de conversión. Los procesos de los tratamientos de la superficie por conversión química consisten en tres pasos: el primero, es la preparación superficial, en donde algunas veces

es necesaria la activación superficial; el segundo, implica la modificación superficial cambiando las propiedades de la superficie (obtención de la película de conversión). Finalmente el tercer paso consiste en el enjuague de la pieza de trabajo para quitar los residuos contenidos sobre el metal [17].

Existen varios recubrimientos que se obtienen a partir de tratamientos de conversión a continuación se mencionan algunos de ellos.

### 1.5.1 Tratamientos de conversión a partir de sales de Cerio

El cerio es un elemento de la serie de los lantánidos más abundantes, de estas tierras raras, presentándose cerca de 66 ppm en la corteza terrestre. El Cerio puede existir ya sea como metal libre o en forma de óxido con estados de oxidación como cerio III y IV [20]. La estructura del óxido de cerio al ser capaz de absorber los rayos UV lo conduce a ser usado en la industria cosmética, sin ser tóxico [21, 22].

Los recubrimientos obtenidos por sales de tierras raras, especialmente las de Ce y La, sobre acero y aluminio, están aprobados como inhibidores de corrosión amigables con el medio ambiente. Estos conducen a la formación de recubrimientos casi uniformes. Esta protección se atribuye al óxido hidratado de estas sales que bloquea los sitios catódicos en la superficie del metal [19, 23, 24].

Las películas de conversión de tierras raras se obtienen mediante inmersión del sustrato metálico en una solución de sales de tierras raras. Este procedimiento muestra como un se produce una película superficial protectora, la cual provee protección anticorrosiva a sustratos metálicos como acero galvanizado o aluminio [24].

El  $\text{CeO}_2$  (óxido de Cerio IV) es considerado como el óxido de tierras raras más importante, debido a su extraordinaria estabilidad térmica y química, lo que hace que el sistema sea prometedor para muchas aplicaciones [25]. Recientemente, nanopartículas

de  $\text{CeO}_2$  tienen un gran potencial como agentes antioxidantes y radioprotectivas para aplicaciones en terapias contra el cáncer [26].

Hinton [23] fue uno de los primeros en investigar el uso del cerio como tratamiento de conversión, proponiendo un mecanismo de protección que consiste en lo siguiente: las reacciones catódicas (reducción del oxígeno y evolución del hidrógeno) generan un ambiente alcalino, provocando la precipitación de óxidos de cerio cerca de estas zonas, lo que favorece la formación de la capa protectora (película de óxido o hidróxidos de cerio). Bloqueando las zonas catódicas del sustrato metálico, reduciendo la velocidad de las reacciones catódicas y por consiguiente las zonas anódicas que están asociadas al proceso de corrosión.[17]

De igual forma el papel que juega el tipo de anión del compuesto de Cerio es determinante en el grado de protección que se proporciona al sustrato metálico, siendo de igual importancia la concentración de cerio presente en la solución. En este sentido, las sales que propician menor pérdida de material en el tratamiento de conversión son las sales de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  y las  $\text{CeCl}_3$ , siendo esta última la que brinda una mayor protección corrosiva.[17, 23]

### 1.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Implementar nuevas alternativas para la generación de recubrimientos puede ser una tarea fácil, sin embargo, la parte más importante es la evaluación de estos mismos bajo ciertos parámetros de comportamiento principalmente electroquímico, ya que con la respuesta obtenida de esta evaluación se puede predecir el tiempo de vida útil del implante, los productos de la corrosión que se generan al estar expuestos a ciertos medios y sobre todo el carácter protector de los recubrimientos.

Entre las técnicas electroquímicas convencionales utilizadas en la actualidad que pueden servir para evaluar el desempeño electroquímico de los recubrimientos se encuentran clasificadas de la siguiente forma:



- a) Potencial a circuito abierto.
- b) Técnicas de alto campo: Curvas de polarización, extrapolación de Tafel.
- c) Técnicas de bajo campo: Resistencia a la polarización, y espectroscopia de impedancia electroquímica.
- d) Técnicas de campo próximo: Sonda Kelvin de barrido, microscopio electroquímico de barrido e impedancia electroquímica localizada.

### 1.6.1 Potencial a circuito abierto

El potencial a circuito abierto consiste en la medida del potencial del electrodo de trabajo o material en estudio con respecto a un electrodo de referencia de potencial conocido. Esta medida se obtiene cuando ambos electrodos se encuentran sumergidos en un medio electrolítico, en condiciones de equilibrio del sistema, es decir sin alguna perturbación externa; como por ejemplo, la aplicación de un potencial conocido en donde se requiere observar su respuesta al cambio del potencial. Las medidas del potencial de corrosión suministran información acerca de la tendencia termodinámica del material a corroerse o pasivarse, basándose en la respuesta que se obtenga, ya sea en caídas de potencial o en dirección hacia valores más positivos de este mismo. Este tipo de medidas son muy útiles como complemento de otras técnicas electroquímicas.

### 1.6.2 Curvas de polarización

Los métodos de polarización tales como la polarización potenciodinámica o voltametría cíclica son a menudo usados en los laboratorios de pruebas de corrosión. Estas técnicas proveen información útil acerca de los mecanismos de corrosión, velocidad de corrosión y la susceptibilidad a la corrosión en materiales expuestos a ciertos ambientes diseñados [27].

Los métodos de polarización involucran el cambio de potencial del electrodo de trabajo y monitoreando la corriente la cual se produce en función del tiempo o del potencial. Para la polarización anódica, el potencial cambia en dirección anódica (o más positiva), lo que provoca que el electrodo de trabajo se convierta en ánodo, haciendo que los electrones se desprendan del material en estudio. Para la polarización catódica, el electrodo de trabajo se hace más negativo por lo que los electrones se adhieren a la superficie, en algunos casos provocando la electrodeposición. En la polarización cíclica, se llevan a cabo las polarizaciones anódica y catódica de manera cíclica [27].

En un fenómeno de corrosión, tiene lugar la disolución metálica en ciertos puntos de la superficie llamados ánodos, con producción de cationes metálicos,  $Me^{n+}$ , que transportan las cargas eléctricas positivas, fluyendo una corriente anódica positiva que es responsable de la corrosión metálica y la representa electroquímicamente [28]:

$$I_a > 0 \quad [1.1]$$

Normalmente no fluye corriente externa y la electroneutralidad de la materia exige que, junto a la semirreacción anódica, tenga lugar, al menos, otra semirreacción catódica que consuma los electrones liberados en la primera. Se produce así una corriente catódica negativa:

$$I_c < 0 \quad [1.2]$$

Cumpléndose para el proceso global de corrosión:

$$I_a = |I_c| \quad [1.3]$$

$$I_t = I_a + I_c = 0 \quad [1.4]$$

En donde:

$I_a$  = Corriente anódica

$I_c$  = Corriente catódica

$I_t$  = Corriente total del sistema

La suma de la disolución metálica en ausencia de influencias externas sobre el sistema,  $I_a$ , es también una medida de la corrosión, pero, dado que es exactamente compensada por otra corriente de signo contrario, es inaccesible a una medida directa, cumpliéndose, de acuerdo a las ecuaciones [1.3] y [1.4], que en el potencial de corrosión:

$$I_a = |I_c| = I_{\text{corr}} \quad [1.5]$$

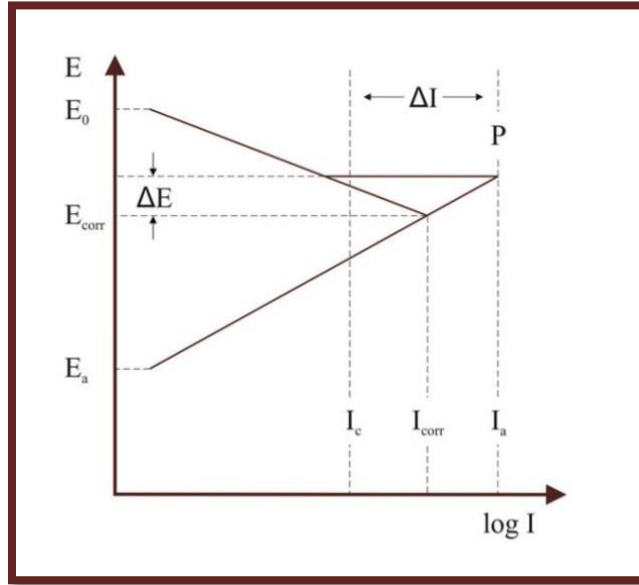
Por lo que se tiene que recurrir a experiencias de polarización para poder estimar la  $I_{\text{corr}}$  (densidad de corriente de corrosión) por vía electroquímica.

La polarización, o movimiento del potencial con respecto a  $E_{\text{corr}}$ , se consigue con un potencióstato que impone al electrodo de trabajo (metal en estudio) el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente.

Este experimento se lleva a cabo en una celda electroquímica, la cual utiliza un electrodo auxiliar o contraelectrodo para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente neta entre los dos. Este electrodo auxiliar suele ser de platino, grafito o cualquier otro material inerte, para no influir en el sistema estudiado metal/electrolito [28].

Cuando se impone cualquier polarización  $\Delta E$ , se rompe el equilibrio expresado en la ecuación [1.3] desplazándose el potencial a un valor tal como el del punto P en la Figura 5, al que corresponde una velocidad de oxidación o corrosión  $I_a$ , y otra en la semirreacción de reducción  $I_c$ . La diferencia entre ambas es suministrada por el circuito externo causante de la polarización y se aprecia instrumentalmente como una corriente total, la cual es diferente de cero:

$$I_t = I_{\text{oxid}} + I_{\text{red}} = I_{\text{oxid}} - |I_{\text{red}}| = \Delta I \quad [1.6]$$



**Figura 5.** La aplicación de una pequeña polarización rompe el equilibrio existente entre  $I_a$  e  $I_c$  en el  $E_{corr}$ , permitiendo medir un  $\Delta I$ , a partir del cual se estima  $I_{corr}$  [28]

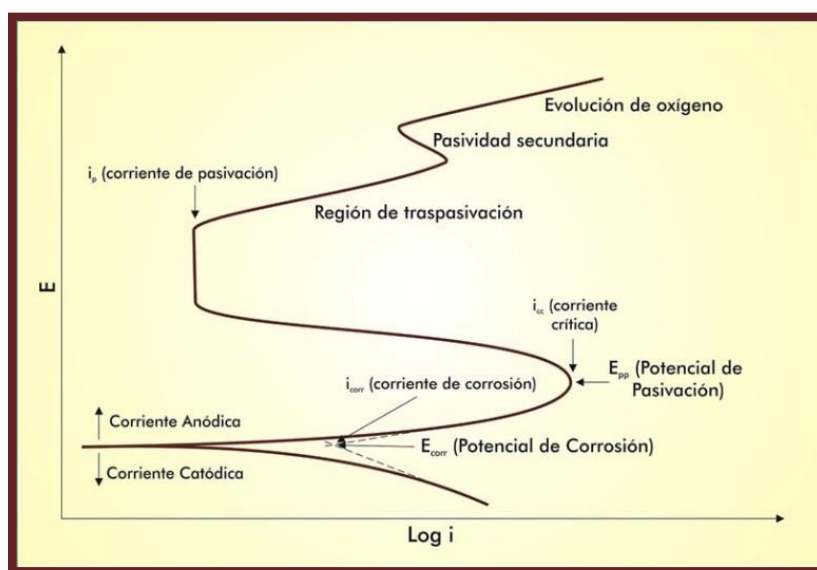
En el potencial de corrosión libre,  $E_{corr}$  se anula  $I_t$  que cambia de signo al cruzarlo. Por esta razón, a menudo se refiere a  $E_{corr}$  como al “potencial de corriente cero”. Si se fuerza al potencial por debajo del potencial estándar correspondiente al metal,  $E_a$ , deja de producirse la oxidación metálica, pues el equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Solo se verifica entonces la reacción catódica, por ejemplo, la reducción del oxígeno, e  $I_t = I_{red}$ .



De igual forma, por encima del potencial de equilibrio correspondiente a la semirreacción catódica no podrá producirse la reducción del oxígeno (o de la sustancia que intervenga en el proceso) e instrumentalmente se medirá una  $I_t$  equivalente a la disolución metálica  $I_{oxid}$ .

Entre  $E_a$  y  $E_c$  las semirreacciones anódica y catódica se influyen mutuamente, pero la curva experimental no se corresponde con ninguna de ellas, sino con la suma algebraica

de ambas (ecuación [1.6]). Por lo consiguiente la "curva aparente", resultante de representar al intensidad medida  $I_t$ , frente al potencial, es distinta de las curvas representativas de los procesos reales de disolución metálica y de reducción de oxígeno, que son los que reflejan verdaderamente el fenómeno de corrosión [28]. En la Figura 6 se muestra una curva hipotética para un comportamiento activo-pasivo, dicho comportamiento se rige estrictamente bajo las características del material en estudio, por lo que este esquema es solo una representación global de los procesos que pueden llegar a ocurrir en un momento determinado.



**Figura 6.** Esquema de la curva de polarización con la identificación de las zonas presentes [28].

### 1.6.3 Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización ( $R_p$ ) o Polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizadas en la actualidad. Esta técnica se basa en la medida de la relación existente entre el potencial y la densidad de corriente, perturbando al sistema mediante señales de corriente continua. El procedimiento tiene su fundamento en que las curvas de polarización son prácticamente rectas en un entorno muy cercano al potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y su pendiente está relacionada con la velocidad de corrosión.

Tomando como base que el  $E_{\text{corr}}$ , a causa de la electroneutralidad de la materia, los procesos de oxidación y reducción se compensan, de tal forma que la densidad de corriente de corrosión se expresa como en la ecuación [1.5]

Sin embargo, externamente no es posible apreciar ninguna corriente porque al ser de signo distinto tanto  $I_a$  e  $I_c$  se anulan y por lo tanto la  $I_{\text{corr}}$  no se puede medir directamente.

Al romperse este equilibrio a través de la perturbación del sistema, imponiendo un potencial distinto al de la corrosión, se obtiene una intensidad externa global (ver ecuación 1.5)

Ambas magnitudes, tanto la  $I_t$  y el potencial aplicado ( $\eta$ ) se encuentran relacionados entre sí por la ley de cinética de Butler-Volmer.

$$i_T = i_{\text{corr}} \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \right] \quad [1.8]$$

Para polarizaciones lo suficientemente grandes y dependiendo del signo de  $\eta$  anula una u otra exponencial y la ecuación general se reduce a las ecuaciones:

$$i_T \approx i_a = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right) \quad [1.9]$$

$$i_T \approx i_c = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{-\beta n F}{RT} \eta\right) \quad [1.10]$$

En donde:

$\alpha, \beta$  = Fracción de campo de las reacciones anódica y catódica.

R = Constante de los gases.

T = Temperatura ( $^{\circ}$  K).

F = Constante de Faraday.

n = Electrones transferidos.

Esto permite, una vez que las ecuaciones [1.8] y [1.9] estén expresadas en forma logarítmica, calcular la velocidad de corrosión por el método de intersección, el cual se basa en la extrapolación de la zona lineal o de Tafel de un diagrama experimental E vs  $\log |i|$ .

La resistencia a la polarización de un material se define como la pendiente de la curva entre potencial y la densidad de corriente ( $\Delta E/\Delta I$ ), la cual está relacionada con la corriente de corrosión con ayuda de la ecuación siguiente:

$$R_p = \frac{B}{i_{\text{corr}}} = \frac{(\Delta E)}{(\Delta I)} \quad [1.11]$$

En donde:

$R_p$  = Resistencia a la polarización

$i_{\text{corr}}$  = corriente de corrosión

B = constante de la  $R_p$ , la cual está relacionada con las pendientes de Tafel anódica ( $b_a$ ) y catódica ( $b_c$ ) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$B = \frac{b_a b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad [1.12]$$

Las pendientes de Tafel se pueden evaluar experimentalmente usando graficas de polarización similares a los que representan en la Figura 7.

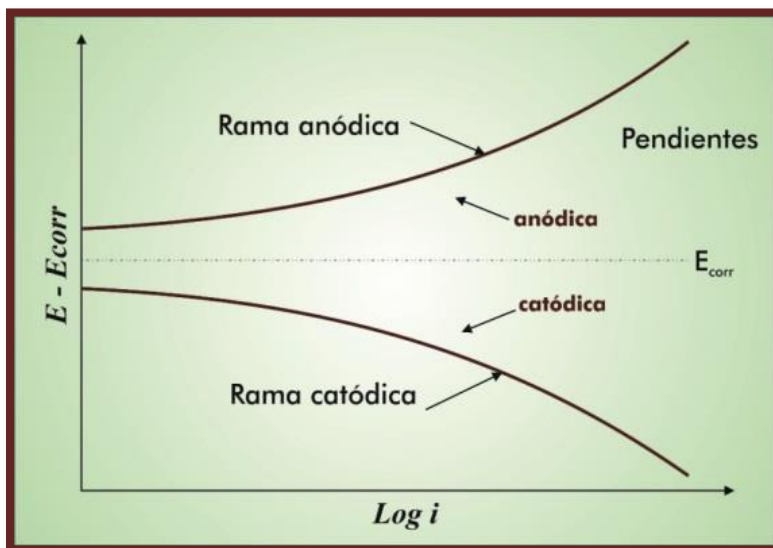


Figura 7. Ramas anódica y catódica de la aplicación del método de intersección [28].

### 1.6.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica

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

La técnica consiste en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos. Por consiguiente, si se hace una medida de impedancias en un



rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos.

A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado ( $Z'$ ). La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase.

$$Z' = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} = Z_0 \cdot \frac{\text{sen}(\omega \cdot t)}{\text{sen}(\omega \cdot t + \phi)} \quad [1.13]$$

Donde  $E_0$  es el potencial,  $I_0$  es la intensidad,  $\omega$  es la frecuencia y  $\phi$  es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de la magnitud  $Z_0$  y un desfase de  $\phi$ .

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

$$Z^* = a \cdot \cos(\phi) + b \cdot \text{sen}(\phi)i = Z' + Z'' \cdot i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega \cdot C} \cdot i \quad [1.14]$$

$$|Z| = \sqrt{a^2 + b^2} \quad [1.15]$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad [1.16]$$

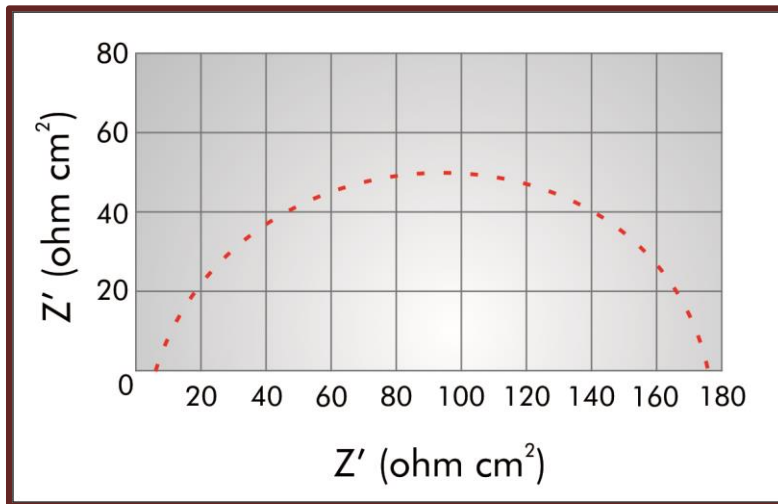
La admitancia, que es la inversa de la impedancia, es la función de transferencia del sistema cuando la perturbación senoidal se superpone al potencial aplicado en modo potencioestático, mientras que la impedancia representa la función de transferencia del sistema en modo galvanostático, es decir, cuando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

Para obtener información acerca de la evolución de la interfase metal/líquido, se utilizan diferentes gráficas del espectro de impedancia. Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un ensayo de EIS.

### 1.6.4.1 Diagrama de Nyquist.

Se representa la parte imaginaria multiplicada por  $-1$  ( $-Z''$ ), frente a la parte real ( $Z'$ ). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros, tal como se muestra en la Figura 8 a una frecuencia determinada.

Para obtener la magnitud de los valores de  $Z''$  (impedancia imaginaria) vs  $Z'$  (impedancia real), se utiliza un potencióstato y la celda clásica compuesta por un electrodo de referencia, un contraelectrodo y el electrodo de trabajo. Cada punto representa un valor de impedancia real e imaginaria a una frecuencia dada; es decir, la frecuencia está implícita en el diagrama.



**Figura 8** Diagrama de Nyquist para un sistema controlado por transferencia de carga simple.

En el gráfico de la Figura 8, se observa que el valor de impedancia imaginaria es negativo y esto es debido a que existen comúnmente procesos capacitivos; en el eje real la magnitud de  $Z'$ , se deben a procesos resistivos, ambos fenómenos en la interfase metal/líquido.

Para un análisis más detallado, se realizan dos diagramas para saber la magnitud del módulo  $Z$  y en ángulo de fase contra la frecuencia. Estos diagramas se le conocen en electroquímica como diagramas de *Bode*. Los dos en su conjunto, dan información de los fenómenos globales que ocurren en la interfase.

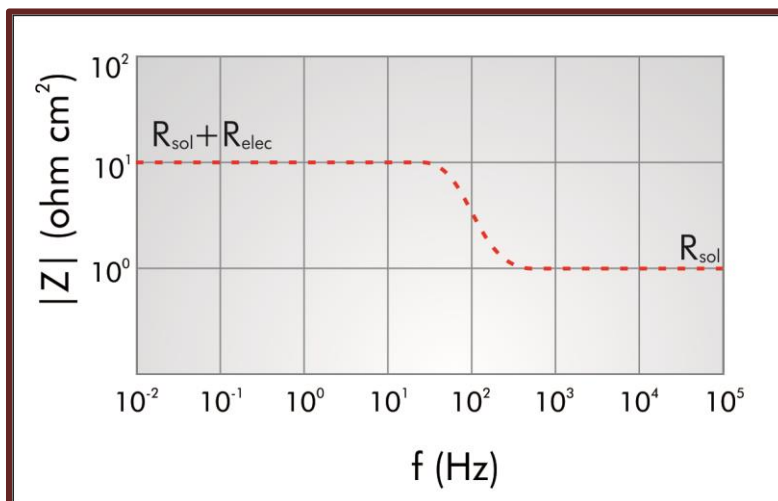
#### 1.6.4.2 Diagramas de Bode.

Los gráficos de *Bode* son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes variantes. Los gráficos de *Bode* más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia ( $|Z|$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).
- b) Ángulo de fase ( $\phi$ ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia ( $f$ ).

A diferencia de los gráficos de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la disolución o electrolito, la resistencia de polarización y la capacitancia de la doble capa. La resistencia de la disolución se obtiene a frecuencias altas y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. La Figura 9 corresponde al gráfico de *Bode* que corresponde a los datos mostrados en la Figura 8.



**Figura 9.** Diagrama de Bode para un sistema controlado por transferencia de carga simple.

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

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

### 1.6.5 Sonda Kelvin de barrido

Esta técnica permite realizar un mapeo de potenciales a nivel microscópico sobre muestras metálicas en ausencia de electrolito en una cámara con control de humedad y temperatura, permitiendo que sobre la muestra se forme una monocapa de agua (HR

mayor al 90%) que favorezca la continuidad eléctrica e iónica entre la punta del equipo y el sustrato. El resultado es un mapa de potenciales sobre un área que puede variar de acuerdo a las necesidades de la investigación. Esta se representa a través de una Figura tridimensional que permite determinar rápidamente el potencial electroquímico de sustratos e identificar sobre estas muestras la formación de sitios anódicos o catódicos en ausencia de iones agresivos. Esta técnica constituye una herramienta indispensable para la caracterización de superficies metálicas desnudas y/o en presencia de recubrimientos o películas delgadas.

De forma particular esta técnica permite medir la función trabajo de una muestra en un punto en específico. La función de trabajo ( $w_f$ ) está definida como el trabajo mínimo requerido para extraer un electrón del nivel de Fermi (término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones) de la superficie de un conductor. La función de trabajo puede estar asociada al potencial de electrodo y es posible medir el potencial de corrosión local en una superficie.

Las partes funcionales de una sonda Kelvin son: un electrodo de referencia (Ni-Cr). La muestra y el electrodo de referencia están conectados eléctricamente por medio de un circuito externo. De acuerdo con esto, en la Figura 10 se encuentra esquematizado el funcionamiento de la sonda Kelvin.

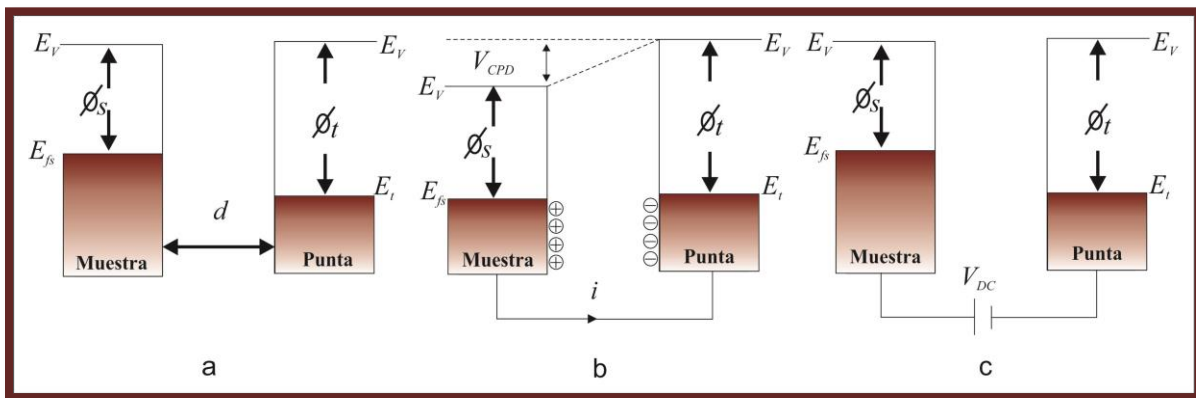


Figura 10. Esquema del funcionamiento de la Sonda Kelvin.

En la Figura 10a, se puede observar que tanto la superficie de la muestra como la de la punta tienen niveles de *Fermi* diferentes, es decir,  $E_{fs}$  y  $E_{ft}$ , y las funciones de trabajo de cada una de las superficies entonces serían  $\phi_s$  y  $\phi_t$ . Al estar ya en contacto eléctrico (Figura 10b) los niveles de *Fermi* tanto de la muestra como de la punta se igualan, con una diferencia de  $V_{CPD}$  de una con respecto con la otra, el cual es el valor que se desea medir, observándose la carga correspondiente para cada una, y es aquí en donde empieza a circular una corriente  $i$  entre ambas superficies (Figura 10c).

Al aplicar un potencial exterior  $V_{DC}$  hasta que el valor de  $i$  sea cero, entonces el valor del potencial será igual pero en sentido contrario. Una vez obtenido el valor de la función de trabajo de la muestra con respecto a la de la referencia ( $V_{CPD}$ ) se puede obtener el valor del electrodo y por lo tanto el potencial de corrosión.

### 1.6.6 Microscopio electroquímico de barrido

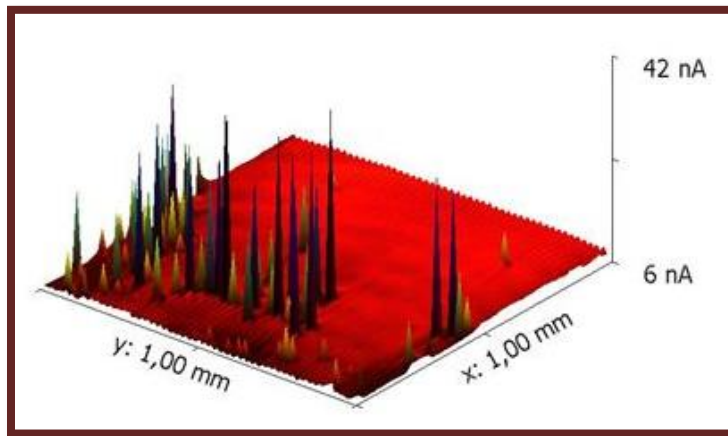
Esta técnica permite realizar un mapeo de intensidades de corriente a nivel microscópico sobre muestras metálicas en presencia de un electrolito mediador (ferrocianuro de potasio), el cual garantiza que las reacciones de óxido-reducción sean completamente reversibles; de esta manera el sistema estará controlado por la difusión de estas especies hacia la punta que contiene el microelectrodo que va barriendo la superficie de la muestra.

Los cambios registrados en intensidad de corriente (corriente Farádica) solo podrán atribuirse al sistema y/o sustrato de estudio, arrojando como resultado un mapa tridimensional de intensidades de corriente sobre un área controlada que permite determinar la actividad electroquímica de un sustrato e identificar sobre las muestras los puntos activos susceptibles de formación de picaduras o la presencia de defectos.

Este equipo, por sus características, ofrece amplias posibilidades de investigación. Por ejemplo, se puede utilizar la punta del microelectrodo como ánodo para favorecer la oxidación del mismo provocando que se liberen iones metálicos en solución, que pueden

ser reducidos sobre el sustrato de interés y por lo tanto obtener películas delgadas homogéneas en una escala micrométrica. El inconveniente en este sentido es que la punta del microelectrodo se consume a una velocidad muy elevada, por lo que dicho proceso es relativamente limitado.

Otra opción es forzar a que la punta funcione como cátodo, por lo tanto se invierte el proceso descrito anteriormente y entonces se obtienen las películas sobre la punta. De esta forma el microscopio electroquímico es considerado una herramienta indispensable no sólo para caracterizar superficies metálicas sino para obtener recubrimientos o películas delgadas a nivel microscópico.



**Figura 11.** Mapa de intensidades de corriente de una muestra de acero

## 1.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Se han desarrollado técnicas para el análisis tanto físico como químico de los recubrimientos y/o películas facilitando la caracterización de las mismas. Dentro del marco de éstas técnicas, las más utilizadas son las siguientes:

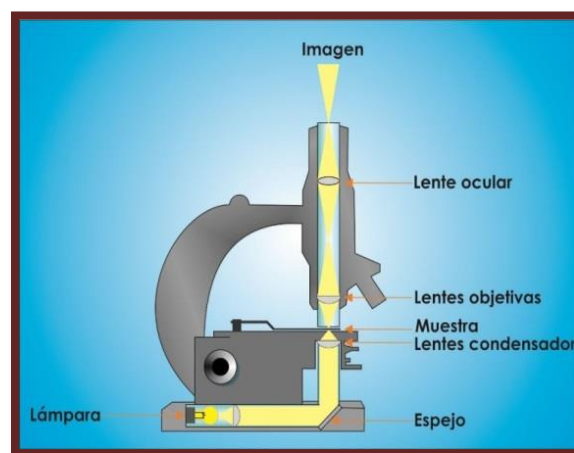
### 1.7.1 Microscopía Óptica

El microscopio es un instrumento óptico que amplifica la imagen de un objeto pequeño. Mediante un sistema de lentes y fuentes de iluminación se puede hacer visible un objeto microscópico. El aumento del tamaño original va a depender de la calidad de los lentes del microscopio. En este microscopio el aumento del objeto se consigue usando un sistema de lentes que manipula el paso de los rayos de luz entre el objeto y los ojos.

Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen mayores aumentos. Algunos microscopios pueden aumentar un objeto por encima de las 2000 veces.

El microscopio compuesto consiste en dos sistemas de lentes, el objetivo y el ocular, en extremos de un tubo cerrado. El objetivo está compuesto de varias lentes que crean una imagen real aumentada del objeto examinado. Las lentes de los microscopios están dispuestas de formas que el objetivo se encuentre en el punto focal del ocular.

Cuando se observa a través del ocular se ve una imagen virtual aumentada de la imagen real. El aumento total del microscopio depende de las longitudes focales de los dos sistemas de lentes. Los microscopios actuales tienen un poder resolutivo de  $0.2 \mu\text{m}$ , unas mil veces la del ojo humano. En la Figura 12 se puede observar un esquema del microscopio óptico.

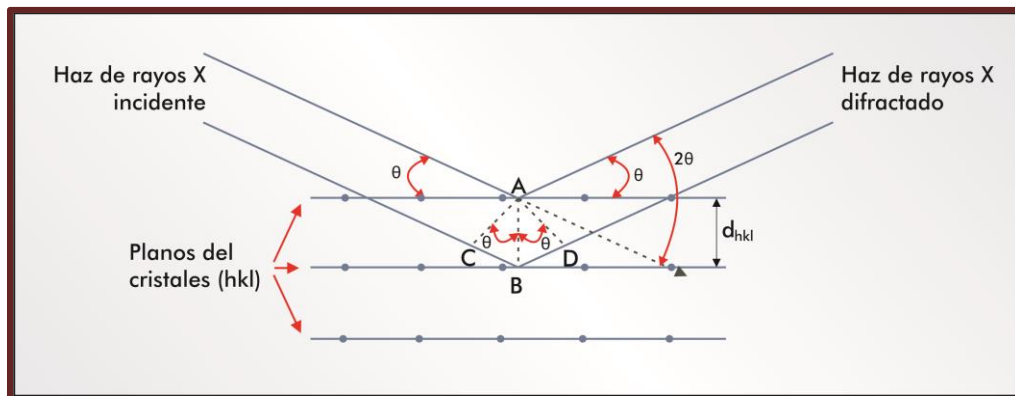


**Figura 12.** Esquema del microscopio óptico y sus principales componentes.



### 1.7.2 Difracción de Rayos X

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado (Figura 13). Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.



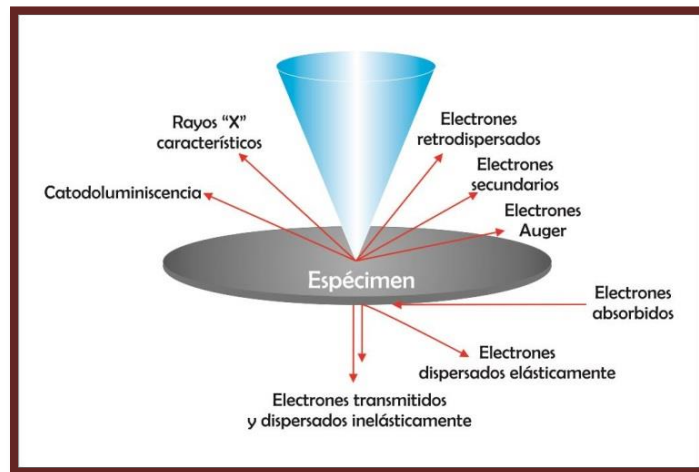
**Figura 13.** Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo del haz de incidencia.

La técnica de difracción de rayos X consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra a analizar; este haz interacciona con los electrones existentes en ella y se dispersa, la señal que registran las líneas de difracción se imprimen sobre un gráfico que se observa en picos que corresponden a un plano cristalino determinado, que se compara a su vez con patrones estándar existentes en las cartas cristalográficas.

La aplicación fundamental de la difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición de las fases cristalinas de una muestra. La difracción está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación mono-cromática atraviesa una rendija de anchura comparable a la longitud de onda de la radiación.

### 1.7.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy) es una técnica que se basa en un barrido de la superficie de un espécimen. Este barrido se lleva a cabo mediante un haz de electrones, cuyo diámetro es disminuido (entre 4nm y 200nm) por lentes electromagnéticas formadas por el paso de corriente a través de bobinas. Después de que el haz de electrones interactúa con la muestra, se generan varios tipos de señales, las cuales son colectadas por un detector específico para cada una de ellas. Finalmente, se produce una imagen digital.



**Figura 14.** Generación de varios tipos de señales al interactuar los electrones del haz primario con el espécimen.

Si se comparan los límites de resolución del SEM con el MO, el primero tiene la ventaja de permitir observar estructuras dentro del rango y mucho más pequeñas que el MO. El límite de resolución depende de parámetros como:

- La longitud de onda ( $\lambda$ ): Al tener un valor de  $\lambda$  sea más pequeño, el SEM tendrá una mayor resolución e indicará que el instrumento óptico tendrá una mayor capacidad para revelar estructuras más pequeñas en la superficie del espécimen.
- Voltaje de aceleración: Es decir, la velocidad con la cual son acelerados los electrones dentro de la columna electrón-óptica. A mayor voltaje de aceleración, la longitud de onda de los electrones es menor e incrementa la resolución.
- *Spot Size*: También conocido como el diámetro de la punta del haz influye en la resolución y depende de la capacidad que tenga el sistema óptico-electromagnético (lentes) para disminuir el diámetro del haz. Entre más pequeño sea el diámetro de la punta del haz con la que se barre la superficie de la muestra, éste tendrá mayor sensibilidad para detectar todos sus rasgos topográficos. Sin embargo, al tener un diámetro más pequeño serán pocos los electrones que interaccionan con la muestra, y la señal de los electrones secundarios o retrodispersados necesarios para formar la imagen también serán pocos.
- Profundidad de campo: Es la distancia entre los planos en relación con el objeto que pueden observarse en foco en el plano imagen. Con el SEM se pueden obtener grandes profundidades de campo en comparación con el MO; por ejemplo, a 1000X en el primero, la profundidad de campo es de 30 $\mu$ m, mientras que en el MO es de 0.1  $\mu$ m. Ésta característica es la que le da el aspecto tridimensional a las imágenes obtenidas con el SEM.

#### 1.7.4 Microscopía de Fuerza Atómica

La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés de Atomic Force Microscopy) se utiliza principalmente para estudiar superficies tanto en aire como en líquidos. Las imágenes obtenidas mediante AFM no dependen de la naturaleza

electrónica del sustrato, por lo tanto, dichas imágenes son mucho más cercanas a la topografía del material estudiado. El aporte principal de ésta técnica se basa en mantener constante la distancia entre la punta y la muestra, basándose en las fuerzas de atracción y repulsión entre la punta y la muestra, lo que le confiere una alta precisión, del orden de angstroms. Para mantener la fuerza entre punta y muestra constante y medir las variaciones de ésta, se monta la punta en el extremo de un micro-palanca flexible, cuya deflexión es proporcional al desplazamiento entre punta y muestra. Esta deflexión que se mide mediante la reflexión de un láser en el extremo de la micro-palanca, es la que experimentalmente se mantiene constante durante la imagen (el altímetro). Debido a su resolución máxima, 10 nm, se usa en la caracterización de superficies metálicas desnudas y/o en presencia de recubrimientos o películas delgadas, de la cual se puede obtener un perfil de rugosidad así como la morfología de la superficie del sustrato.

### 1.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

Las propiedades mecánicas de los materiales nos permiten diferenciar un material de otro ya sea por su composición, estructura o comportamiento ante algún efecto físico o químico, estas propiedades son usadas en dichos materiales de acuerdo a algunas necesidades creadas a medida que ha pasado la historia, dependiendo de la necesidad en donde se enfoca el material para que este solucione la exigencia requerida.

#### 1.8.1 Desgaste

El desgaste se define como el daño superficial sufrido por los materiales después de determinadas condiciones de trabajo a los que son sometidos. Este fenómeno se manifiesta por lo general en las superficies de los materiales, llegando a afectar la sub-superficie. El resultado del desgaste es la pérdida de material y la subsiguiente disminución de las dimensiones y por tanto la pérdida de sus propiedades mecánicas.

Es el proceso de remoción de material debido al movimiento relativo de esta superficie respecto a otra en contacto. En dicho proceso el material puede ser removido de la superficie y expulsado fuera de la región de contacto. También puede ser transferido a la otra superficie y quedarse adherido a ella o romperse y generar debris que puede quedar, en parte, atrapado en el contacto. En el caso de que se produzca una transferencia de material la pérdida de masa neta de la interfase es cero, siendo una o ambas superficies desgastadas. La evolución de la fricción está vinculada al desgaste.

Con la evaluación del desgaste que sufre un material al estar en contacto con otro, se puede predecir el tiempo de vida útil, así como también, la liberación de elementos activos en forma de iones y el empobrecimiento de las propiedades mecánicas al iniciarse procesos de corrosión o la misma fragilización del material.

La medición de la resistencia al desgaste consiste en la aplicación de una carga, la cual se apoya en un material diferente a la del sustrato evaluar. La muestra a analizar está colocada en un disco giratorio con una velocidad conocida; los parámetros de velocidad, carga y distancia ensayada dependerán de la información que se requiera. Un esquema de esta caracterización se muestra en la Figura 15.

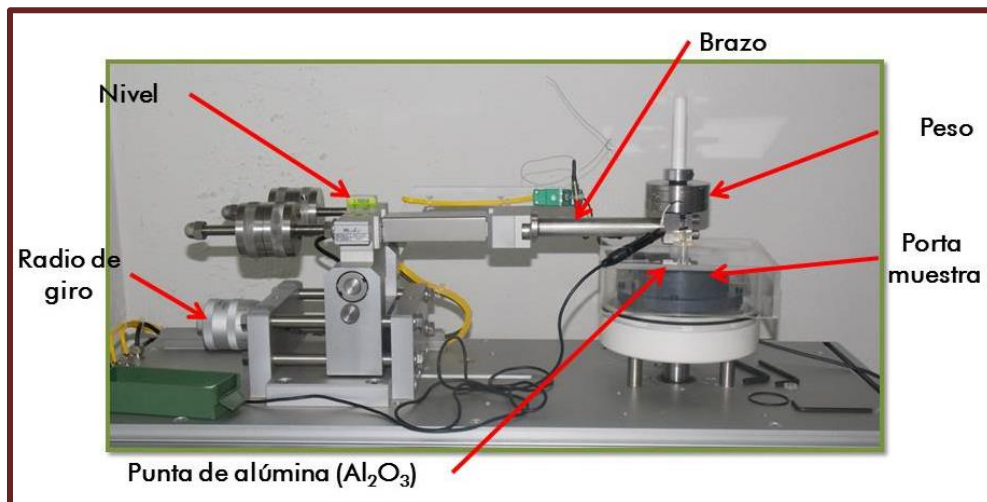


Figura 15 Esquema del sistema de caracterización del desgaste.

Uno de los puntos importantes que se obtienen con la evaluación mediante esta técnica es el coeficiente de fricción, este se obtiene a partir de la fuerza aplicada y la fuerza de oposición al desgaste, es decir, que si se obtiene un coeficiente de fricción muy cercano a 1, la fuerza de oposición al desgaste será muy parecida a la fuerza aplicada, concluyendo que la superficie evaluada opone resistencia al desgaste.

## 2. MATERIALES EN ESTUDIO

---

Este trabajo contempla dos de los biomateriales metálicos más usados en la actualidad: las aleaciones Ti6Al4V y MgAZ31, cuyas características y principales aplicaciones varían de manera significativa debido a la gran diferencia de propiedades físicas, químicas y electroquímicas. En este apartado se podrán diferenciar las aplicaciones como biomateriales y la respuesta obtenida después de haber sido sometidas a varios análisis físicos, químicos y mecánicos, la interpretación de los resultados y dar una perspectiva de cuál es su comportamiento dado situaciones en específico.

### 2.1 GENERALIDADES DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

Las aleaciones de titanio se comenzaron a utilizar en la década de los sesenta en aplicaciones de implantes articulares, debido a la elevada resistencia a la corrosión, buenas propiedades mecánicas y excelente biocompatibilidad que presentan estos materiales dentro del cuerpo humano [8, 29-32].

La aleación Ti6Al4V desarrollada antes del año de 1955, es la más conocida y empleada, y se le dedica la mitad de la producción de titanio en forma metálica [8, 33, 34]. Esta aleación es un biomaterial con buenas propiedades de biocompatibilidad y resistencia a la corrosión comparado con otros materiales metálicos [32]. Dicha aleación está constituida por una estructura bifásica  $\alpha+\beta$ , siendo el aluminio uno de los elementos aleantes estabilizadores de la fase alfa, el cual genera una reducción de la densidad de la aleación y el vanadio uno de los estabilizadores de la fase beta, que le proporciona una mayor ductilidad a la aleación [35].

## 2. MATERIALES EN ESTUDIO

---

Su adecuada respuesta *in vivo* se debe a la compleja película de óxidos de titanio que se forma de manera espontánea sobre la superficie del material cuando está en contacto con el medio ambiente, esta capa es de un espesor de 5mm y consiste en una mezcla de óxidos de titanio ( $\text{TiO}_2$  rutilo y/o anatasa,  $\text{TiO}$  y  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) [29, 36-38].

La utilización del Ti y sus aleaciones en la aplicación de implantes tomó un mayor empuje inicialmente en Europa y en concreto en el Reino Unido. Posteriormente, al convertirse los metales que constituyen las aleaciones Co-Cr en altamente estratégicos, también en Estados Unidos Americano se dio el salto hacia este metal. Su baja densidad,  $4.7 \text{ g/cm}^3$ , comparada con  $7.9 \text{ g/cm}^3$  del acero inoxidable,  $8.3 \text{ g/cm}^3$  de la aleación Co-Cr-Mo y  $9.2 \text{ g/cm}^3$  de la Co-Ni-Cr-Mo [12], junto a sus buenas propiedades mecánicas y su excelente resistencia a la corrosión, dan a este metal un excelente potencial como material para implantes.

Las normas ASTM e ISO dan cuatro grados de Ti no aleado para implantes quirúrgicos. Las diferencias entre ellos están en los contenidos de gases en solución, N, H, y O, y el C intersticial, así como el Fe residual en solución sólida [12]. La aleación de Ti más utilizada es la Ti6Al4V (ver Tabla 4 correspondiente a la composición química de esta aleación), perfectamente definida en las normas y de muy amplia utilización en la industria aeroespacial en todo tipo de aplicaciones estructurales.

**Tabla 4.** Composición química de la aleación de Ti6Al4V [12].

Aleación	Aluminio	Vanadio	Hierro	Oxígeno	Nitrógeno	Hidrógeno	Carbón	Titanio
Ti6Al4V	5.5- 6.5%	3.5- 4.5%	< 0.3%	<0.2%	<0.05%	<0.01%	<0.1%	Balance

Sus propiedades mecánicas presentan valores de límite elástico y resistencia a la tracción inferiores a los del acero inoxidable y las aleaciones de Co-Cr. En relación a su peso, las aleaciones de Ti son superiores a todas las demás. En la Tabla 5, se



pueden observar algunas de las propiedades mecánicas más importantes de acuerdo a las normas especificadas en ella también.

**Tabla 5.** Propiedades mecánicas de aleación de Titanio de acuerdo a la norma ASTM F136-84 [12, 39]

Material	Fuerza de tensión	Limite elástico	Elongación	Módulo de Young
Ti6Al4V	860 MPa	795 MPa	10 %	110 GPa

### 2.1.1 Comportamiento frente a la corrosión y al desgaste de la aleación Ti6Al4V

Todos los metales y sus aleaciones están sujetos a la corrosión cuando se encuentran en contacto con fluidos biológicos, como el ambiente es muy agresivo debido a la presencia de iones cloruros y proteínas. Por lo tanto, se pueden presentar varias reacciones químicas en la superficie de la aleación implantada quirúrgicamente. Mientras existan muchos daños de corrosión, la velocidad de ataque de corrosión general es muy baja debido a la presencia de una película pasiva en la mayoría de los implantes metálicos.

A pesar de las atractivas propiedades que presenta esta aleación de titanio, su uso generalizado en aplicaciones de ingeniería se ha visto impedido por el tipo de corrosión por picaduras que originan por discontinuidades en la capa de óxido, que se genera al entrar en contacto con el aire y como resultado de las interacciones con otro material originando fricción y desgaste al ser utilizada principalmente como implantes de articulaciones [31, 40].

La aleación no es tan resistente al desgaste como las aleaciones de acero inoxidable o las de Co-Cr-Mo pero sí ofrece la mejor resistencia a la corrosión comparado con las demás aleaciones metálicas. Esta aleación al utilizarse como un componente articular se debe mejorar, puesto que su resistencia al desgaste es baja provocando la rotura de las capas pasivas cuando el metal entra en fricción, generando pequeñas trazas de titanio como resultado del desgaste y de la fricción acelerando la liberación de iones

de aluminio o vanadio los cuales podrían causar enfermedades como neuropatía periférica, osteomalacia y Alzheimer cuando la concentración de iones superan el límite máximo permisible [6, 32, 39, 41]. Es por esta razón que estas aleaciones se deben tratar superficialmente para aumentar la dureza superficial y ser más resistentes al desgaste.

Las propiedades fisicoquímicas y electroquímicas de la película de óxido y su gran estabilidad térmica en ambientes biológicos son factores decisivos para la compatibilidad del titanio. Además, de las fases que presenta el  $\text{TiO}_2$  (rutilo, anatasa, brokita y una de alta presión del tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$ ), las fases rutilo y la de alta presión son las más estables de este tipo de óxido, por lo que muchos compuestos cristalizan presentando estos dos tipos de estructuras [38, 42].

Existen diferentes procedimientos para aumentar la dureza superficial de las aleaciones de Ti [29, 32]. Entre ellos se encuentran los tratamientos de anodizado clásico y térmicos, sin embargo, es la técnica de oxidación térmica la que muestra mejores propiedades que otras, debido a que produce una película de óxido delgada y cristalina de  $\text{TiO}_2$  – Rutilo [29, 37].

### 2.2 GENERALIDADES DE LA ALEACIÓN MgAZ31

El magnesio es el octavo elemento más abundante en la corteza terrestre, es decir el 1.93% de la corteza terrestre y 0.13% dentro de los océanos [43]. Es un material excepcionalmente ligero, con una densidad de  $1.74 \text{ g/cm}^3$ , siendo 1.6 y 4.5 veces menos denso que el aluminio y el acero, respectivamente [44, 45]. Sus propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tracción, alta conductividad térmica, alta estabilidad dimensional, alta amortiguación, excelente maquinabilidad y fácilmente reciclable, hacen que las aplicaciones de este material sean muy diversas, entre las que se encuentran: partes automotrices, informáticas, aeroespaciales, teléfonos móviles, herramientas de mano y especialmente en implantes debido a su buena

biocompatibilidad, biodegradabilidad y osteoconductividad, características que hacen de estos materiales atractivos candidatos de implantes temporales para la regeneración del hueso [7, 43, 46-48].

El magnesio y sus aleaciones son materiales biodegradables potenciales debido a su atractivo comportamiento biológico[7, 44, 46, 49]:

- Se degrada en los fluidos biológicos corporales por corrosión.
- No es tóxico y su exceso puede fácilmente ser excretado en la orina.
- Puede estimular el crecimiento de nuevo tejido en el hueso, haciéndolo particularmente apropiado para aplicaciones ortopédicas.
- Es necesario para la incorporación del calcio en el hueso.

Más allá de esto, la densidad, el módulo elástico y la fuerza de compresión del magnesio son más similares al hueso que otros materiales metálicos o poliméricos actualmente usados en aplicaciones endoprotésicas y reparaciones óseas [49].

Dentro de las propiedades mecánicas, las aleaciones base magnesio tiene el módulo de Young más cercano al del hueso (40-45 GPa comparado con el del hueso 10-40 GPa) que otras comúnmente usadas como implantes [7].

Otra de las ventajas de las aleaciones de Mg en relación con otros implantes metálicos es la degradabilidad de estas mismas las cuales ofrecen la posibilidad de una mejor reparación fisiológica y reconstrucción vascular con la mínima respuesta antiinflamatoria ya que evitan una segunda intervención quirúrgica para remover el implante y minimizar los efectos del estrés debido a su módulo elástico [7, 50, 51].

Los elementos de aleación los podemos agrupar en dos categorías, los que influyen activamente en la masa fundida por ejemplo el Mn y el Be que ambos actúan disminuyendo la velocidad de corrosión y los elementos que modifican la microestructura de la aleación como Al, Ag, Zr, Zn, Mn, etc. Las aleaciones Mg-Al son las más importantes y mejoran las propiedades de dureza, el añadir Mn tiene como efecto el aumento de la resistencia a la corrosión. Las aleaciones con Zr mejoran la

ductilidad y la tenacidad. Las aleaciones Mg-Zr-Zn tierras raras, mejoran las propiedades mecánicas en general. La aleación Mg-Zr-Ag-tierras raras, presentan una alta resistencia mecánica y buenas propiedades de fluencia. La reciente aleación tipo Mg-Zr-Y tierras raras, aumenta considerablemente la resistencia a la fluencia.

El forjado de aleaciones MgAlZn, tal como el AZ31, ha encontrado aplicaciones en la industria automotriz, principalmente en la producción de componentes estructurales [24]. La aleación MgAZ31 contiene elementos que mejoran sus propiedades mecánicas y químicas, en la Tabla 6 se encuentra la composición química de esta aleación.

**Tabla 6.** Composición química de la aleación de Mg AZ31

Aleación	Al	Zn	Mn	Ti
MgAZ31	2.8- 3.0 %	0.8-1.0 %	0.2-0.37	Balance

### 2.2.1 Comportamiento corrosivo de la aleación MgAZ31

Siempre es interesante investigar el comportamiento corrosivo de los materiales en varios medios y condiciones en los cuales estén expuestos [52]. La rápida velocidad de corrosión del magnesio en un ambiente electrolítico fisiológico es una de las más grandes limitaciones para sus aplicaciones ortopédicas. Debido a que el Mg es el elemento base de esta aleación, es evidente que deben hacerse notar sus propiedades químicas, ya que es de los elementos más reactivos dentro del sistema periódico, por lo que su tendencia a la oxidación es muy elevada, y a pesar de que sus propiedades mecánicas hacen de estas aleaciones idóneas para un sinnúmero de propósitos, estas características limitan demasiado sus aplicaciones. Las propiedades mecánicas juegan un papel importante en el desempeño de las aleaciones base magnesio. En la Tabla 7 se presentan las propiedades mecánicas de la aleación en estudio comparadas con las del hueso [7, 51, 53], como se puede observar las propiedades mecánicas del

hueso son muy similares a las de la aleación de magnesio. Esta es la razón por la cual esta aleación es usada como biomaterial.

**Tabla 7.** Propiedades mecánicas del hueso y de la aleación MgAZ31

Material	Fuerza de compresión	Fuerza de tensión	Elongación	Módulo de Young
Hueso	164-240 MPa	35-283 MPa	1.07 – 2.10	10 – 40 GPa
MgAZ31	83-97 MPa	241-260 MPa	12-16	40 – 45 GPa

En el contexto del mejoramiento de las propiedades anticorrosivas, la resistencia a la corrosión de estas aleaciones se puede mejorar mediante la modificación química de su superficie, tales procedimientos requieren estudios detallados y su evaluación. El método más efectivo para proteger la superficie de las aleaciones de magnesio es un pre-tratamiento de conversión. La adición de tierras raras ha demostrado ser efectiva en el aumento de la resistencia a la corrosión de aleaciones comerciales de magnesio de la familia de las AZ o AM. En el caso de las aleaciones AZ, tal mejora se ha asociado con la disminución de la fracción de los compuestos de MgAl y la formación de fases más activas de Al-RE (*rare earth*) [54].

## 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

### 3.1 MATERIALES

La presente investigación está centrada en la investigación de las siguientes aleaciones metálicas: Ti6Al4V y MgAZ31 de forma circular cuyas medidas para las muestras de titanio tienen un espesor de 3 mm y un diámetro de 20 mm, mientras que las muestras de magnesio tienen un espesor de 3 mm y un diámetro de 13 mm. Ambas aleaciones cumplen con las especificaciones de la norma ASTM F136 para materiales metálicos grado quirúrgico.

### 3.2 PREPARACIÓN SUPERFICIAL

Para asegurar la reproducibilidad de los experimentos posteriores, es necesario que todas las muestras sean lo más semejantes posible y esto se logra obteniendo primeramente un mismo acabado superficial bajo las mismas condiciones; para lograr este objetivo las muestras fueron sometidas a un proceso de embutido: para el caso de las muestras de Ti6Al4V este proceso se llevó a cabo en una prensa de montaje marca *BUEHLER* modelo *SIMPLIMET 2*, utilizando bakelita como medio de embutido y resina epóxica de dos componentes para las muestras de MgAZ31.

El procedimiento de embutido con bakelita consiste en calentar la prensa durante aproximadamente 5 minutos, después de lo cual se levanta el pistón interno y se coloca la muestra sobre el mismo; a continuación se agrega la bakelita en polvo (aproximadamente 20 g) y se baja el pistón hasta la base de este mismo. Se coloca el tornillo superior para cerrar la prensa. Después se vuelve a subir el pistón y por consiguiente la presión empezará a aumentar. Cuando la presión haya llegado a 26 Pa se deja de subir el pistón. Una vez que se haya alcanzado dicha presión se

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

mantiene durante 12 minutos la muestra. Al término del tiempo estipulado, se baja de nuevo el pistón (para liberar la presión) y se retira el tornillo. Para sacar la muestra, es necesario subir el pistón nuevamente.



**Figura 16.** Prensa embutidora de muestras.

El procedimiento de embutido en resina epóxica es el siguiente: se coloca la muestra en el molde previamente engrasado en todas las paredes para que sea más fácil extraer la muestra. La resina epóxica es de dos componentes, es decir, el polímero y el catalizador endurecedor; la relación de esta mezcla es de 2 gotas de catalizador por cada 10 g de polímero. Se vierte la solución al molde en donde se encuentra la muestra y se espera un tiempo de curado aproximadamente de 5 h para después retirar la muestra y comenzar con el desbaste de las mismas.

Las muestras de titanio partieron del desbaste con hoja de SiC de diferente grado de granulometría (600, 1200 y 2000) hasta llegar a un pulido espejo, el cual se consiguió utilizando una pulidora automática metalográfica marca *STRUERS* modelo *ROTO SYSTEM (ROTOPOL-25/ROTOFORCE-4)* la cual se encuentra en las instalaciones del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) de Madrid, España. Los parámetros a controlar en este equipo fueron los siguientes:

- Fuerza de los pistones: 25 N.
- Tiempo: de 5 a 10 minutos.



Figura 17. Pulidora automática metalográfica marca *STREURS*

En el disco de la pulidora se colocó pasta de diamante de  $9\ \mu\text{m}$  distribuida de manera uniforme sobre un paño de tamaño de partícula también de  $9\ \mu\text{m}$ . Durante el pulido en este disco se utilizó una solución con lubricante y etanol para evitar la fricción entre el paño y las muestras, y que no fuera posible la eliminación de las líneas de desbaste provocadas por las hojas de SiC. Posteriormente todas las muestras se limpiaron con detergente, agua destilada y al final se secaron con aire caliente. Después se pasa a un disco de pulido fino con un paño empapado de una solución de sílice coloidal de  $3\ \mu\text{m}$  durante 3 minutos aplicando la misma fuerza, de igual forma se aplica un lavado final con detergente, agua destilada y secado con aire caliente.

Para asegurarse que se hayan eliminado todas las líneas residuales de los acabados es importante observar las muestras en el microscopio óptico y corroborar la ausencia de éstas, en caso contrario es posible regresar al último paño y dar el mismo tratamiento a estas muestras para su eliminación.



### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

Las muestras de magnesio fueron desbastadas, de igual forma, con hojas de SiC de granulometría de forma ascendente partiendo de 600, 1200 y a final de 2000. Después fueron enjuagadas con agua destilada, etanol y secadas con aire caliente.

#### 3.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL – METALOGRAFÍA ÓPTICA

La caracterización microestructural de las aleaciones en estudio se realizó en el CENIM, utilizando el Microscopio Óptico digital marca *NIKON* modelo *EIPHOT 300*. La metalografía óptica se utilizó para examinar la microestructura de las muestras, el tamaño de grano de las mismas, la posible existencia de elementos que aceleren el proceso de corrosión así como también el cumplimiento de la norma para las aleaciones, entre otros.



**Figura 18.** Microscopio Óptico *NIKON EIPHOT 300*.

Para esto fue necesario realizar un ataque químico a las muestras previamente pulidas para revelar la microestructura. Este ataque se llevó a cabo utilizando los siguientes reactivos:

- Ti6Al4V: 10 mL HF + 5 mL HNO<sub>3</sub> + 85 mL H<sub>2</sub>O
- MgAZ31: 5 mL Ac. Acético + 6 g Ac. Pícrico + 100 mL etanol

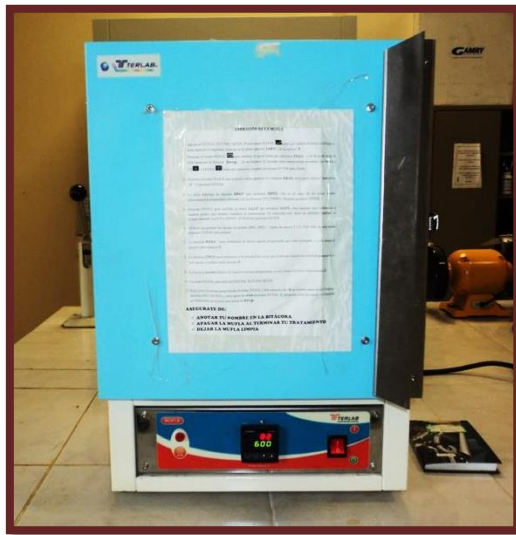
Para ambos casos el tiempo de inmersión de la muestra en la solución reveladora, puede variar entre los 10 y 30 segundos. Una vez aplicado el ataque químico se enjuaga la muestra con agua destilada y se seca con aire caliente para su posterior observación en el microscopio óptico. Las imágenes obtenidas fueron tratadas mediante el sistema de análisis de imagen, marca CLARA VISIÓN modelo GRANI GOLD.

### 3.4 PRE-TRATAMIENTOS

Antes de la aplicación de los tratamientos de conversión química, las muestras de las aleaciones en estudio fueron modificadas previamente mediante la aplicación de un tratamiento térmico para la muestra de titanio y una oxidación anódica a las muestras de magnesio.

#### 3.4.1 Tratamiento térmico

El tratamiento previo realizado a la aleación de titanio tiene como principal objetivo formar una capa de  $\text{TiO}_2$ -Rutilo, el cual aumentará las propiedades de resistencia al desgaste con respecto a la muestra en estado de recepción. El tratamiento térmico aplicado es un recocido, el cual se llevó a cabo en un horno convencional marca *Terlab* (Figura 19), utilizando rampas de temperatura, la cual consiste en 3 etapas: la primera en donde se inicia a temperatura ambiente hasta  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora, la segunda en donde se mantiene dicha temperatura durante una hora y la tercera en la cual la temperatura desciende hasta temperatura ambiente. El tiempo del último paso puede variar de acuerdo a la capacidad de enfriamiento del horno. El tiempo del tratamiento se determinó a partir del diagrama TTT para aleaciones de TiAlV (Figura 3) Al término del tratamiento las muestras son retiradas del horno y almacenadas para el tratamiento posterior.



**Figura 19.** Horno marca *Terlab* con el que se aplicaron los tratamientos térmicos.

#### 3.4.2 Oxidación anódica

Como se mencionó anteriormente, las aleaciones de magnesio tienden a ser muy reactivas, incluso con el simple hecho de estar expuestas a la intemperie, de acuerdo a esto, una alternativa que se propone para disminuir este comportamiento es la aplicación de un tratamiento de anodizado superficial (u oxidación anódica) con la finalidad de crear una película de  $Mg(OH)_2$  para disminuir dicha reactividad. Este tratamiento consiste en colocar en una celda la muestra a tratar (en este caso sería el electrodo de trabajo), exponiéndola a una solución de NaOH de concentración 6 M, y una barra de acero inoxidable o grafito que funciona como contraelectrodo, ambos electrodos se encuentran conectados a una fuente de poder con la cual se suministra 1.5 V de corriente al electrodo de trabajo durante 1 hora. En la Figura 20 se observa el arreglo con el equipo usado para la realización del tratamiento.

Al terminar el procedimiento de anodizado, las muestras se deben enjuagar con agua destilada (para eliminar el exceso de la solución de NaOH) y a continuación con acetona para eliminar el exceso de agua. Las muestras ya completamente secas se

almacenan para el tratamiento posterior. Cabe hacer mención que el anodizado se realiza un día antes del tratamiento posterior (conversión química) con la finalidad de permitir la estabilización superficial del tratamiento realizado.

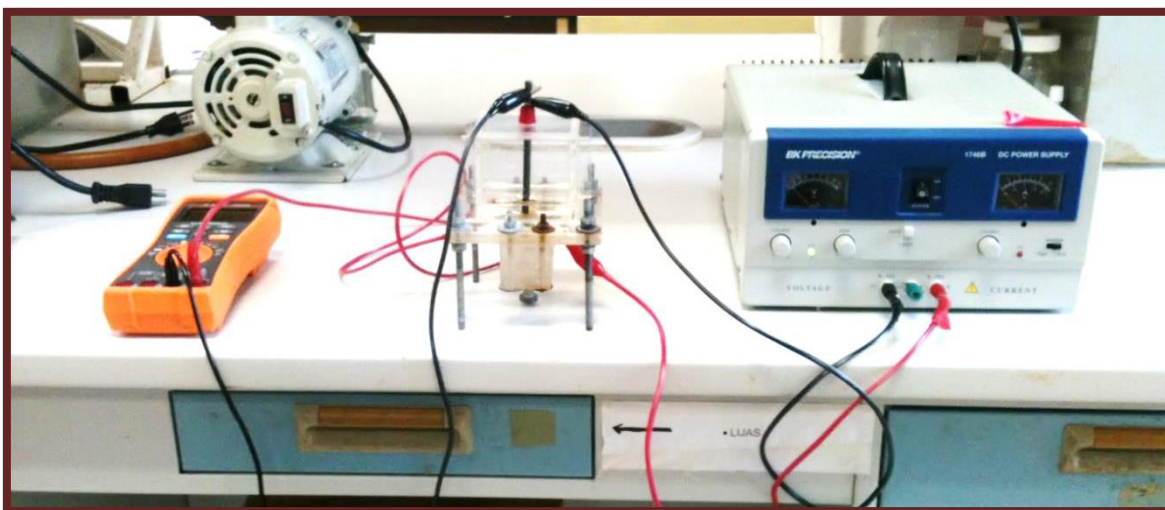


Figura 20. Proceso de anodizado a las muestras de MgAZ31.

### 3.5 TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA

La parte principal de este trabajo se centra en la aplicación de los tratamientos de conversión química, pues con ellos se pretende mejorar el comportamiento electroquímico de los materiales en estudio, además de que se proponen como una alternativa viable para la generación de recubrimientos, ya que no es necesario el uso de equipos de alto costo para la obtención de los mismos.

El procedimiento para la aplicación de los tratamientos de conversión consiste en colocar la muestra de cualquier aleación dentro de un vaso de precipitado, el cual contendrá la solución de  $\text{CeCl}_3$  (ésta solución se preparó con  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y agua destilada) para después adicionar 3 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por litro del baño de conversión. El  $\text{H}_2\text{O}_2$  servirá como agente oxidante, favoreciendo la precipitación de  $\text{CeO}_2$  sobre la superficie del material [55]. Inicialmente fueron preparadas tres concentraciones de solución de  $\text{CeCl}_3$  (0.1 M, 0.01 M y 0.001 M) determinando mediante el monitoreo

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

del potencial a circuito abierto el mejor comportamiento de cada una de las concentraciones y por consiguiente el tiempo de inmersión.

Una vez concluido el tiempo de inmersión, las muestras son retiradas para ser enjuagadas con agua destilada para eliminar el exceso de óxido que no se haya adherido bien a la superficie de la muestra y después con acetona para eliminar la humedad de la superficie.

En la Figura 21 se observa el esquema de la aplicación de los tratamientos de conversión química.



**Figura 21.** Esquema de las etapas de la aplicación de los tratamientos de conversión.

## 3.6 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

### 3.6.1 Microscopía Óptica

Para determinar las modificaciones superficiales que se realizaron ya sea con los pre-tratamientos o con el tratamiento de conversión química a las muestras de las aleaciones en estudio se inició la caracterización superficial a través de la microscopía óptica; para esto se utilizó un microscopio marca *Óptimus* (Figura 22) con aumentos disponibles de 5x, 10x, 50x y 100x. Usando el software *Qllab* fue posible la obtención de las imágenes de las muestras de las aleaciones en estudio. Las muestras analizadas bajo esta técnica fueron para ambas aleaciones:

- Muestras únicamente con la preparación superficial.

- Muestras con pre-tratamiento (térmico y/o anodizado).
- Muestras con el tratamiento de conversión química.
- Muestras con pre-tratamiento y de conversión.



Figura 22. Microscopio Óptico marca *Optimus*.

### 3.6.2 Difracción de Rayos X

Con el fin de identificar las fases del  $TiO_2$  obtenidas con el tratamiento térmico se llevó a cabo el análisis estructural a partir de Difracción de Rayos X utilizando un difractómetro marca *Bruker* modelo *D8 Advance* (Figura 23) el cual se encuentra en las instalaciones del CICATA-UA. Con el uso del software *DIFFRACplus* fue posible definir los parámetros para el análisis correspondiente de las muestras, los cuales se mencionan en la Tabla 8:

Tabla 8. Parámetros de análisis de XRD

Parámetro	
Angulo de inicio	20
Angulo final	80
Tamaño de paso	0.025
Numero de pasos	2386
Tiempo/paso	1 segundo
Total de tiempo	41:48 (mm:ss)



La configuración del equipo utilizada fue *Bragg Brentano*, usando la línea  $\text{Cu K}\alpha$  con una longitud de onda de  $1.5406 \text{ \AA}$ .



**Figura 23.** Difractómetro de Rayos X

Para el análisis de los difractogramas obtenidos se utilizó el software *EVApplus* con el cual fue posible identificar las fases del  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a las cartas cristalográficas disponibles en la base de datos.

#### 3.6.3 Microscopía de Fuerza Atómica

Conocer la topografía y rugosidad que se obtiene como resultado de los tratamientos aplicados a los materiales en estudio, resultan ser las características principales que se pueden obtener a partir de la microscopía de fuerza atómica. Dicha caracterización se realizó en las instalaciones del CENIM (para el caso de las muestras de la aleación de titanio) y de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) (para el caso de las muestras de magnesio). El equipo utilizado para obtener la

topografía de la superficie de estas muestras fue el microscopio *Agilent 5100* y el *Nanosurf Easyscan 2*, respectivamente.

Para las muestras de  $Ti_6Al_4V$  la caracterización se llevó a cabo usando el modo de "tapping" en un área de  $20 \times 20 \mu m$ , manteniendo una altura constante de  $10 \mu m$  con respecto a la superficie.

- Muestra en estado de recepción.
- Muestra con tratamiento térmico a  $750 \text{ }^\circ C$ .
- Muestra con tratamiento de conversión ( $CeO_2$ ).
- Muestra con tratamiento térmico y de conversión.

Para la caracterización de las muestras de magnesio se utilizó el modo de contacto, en áreas desde  $50 \times 50 \mu m$ ,  $20 \times 20 \mu m$ ,  $10 \times 20 \mu m$  y  $5 \times 5 \mu m$ , analizando los siguientes tipos de muestras:

- Muestra en estado de recepción
- Muestra con anodizado superficial
- Muestra con tratamiento de conversión ( $CeO_2$ )

Las características de las superficies fueron estudiadas a través de la topografía, las imágenes en 3D y el perfil de altura. Con ayuda del programa WSxM 4.0 se aplicó un filtro "de aplanado" topográfico a la imagen y después se realizó un perfil lineal en la imagen para determinar la altura de las zonas y así como también la rugosidad obtenida. La altura promedio es el valor absoluto basado en las diferencias de altura entre el pico más alto y los valles de la superficie de la muestra obtenida con el perfil lineal de altura. En la Figura 24 se muestra el AFM el cual se encuentra en el centro, y con el que se realizó la caracterización superficial.



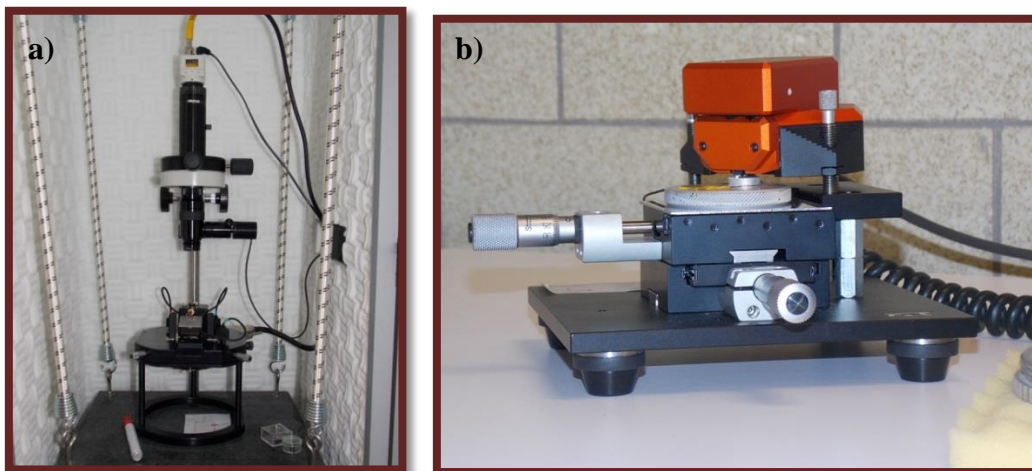
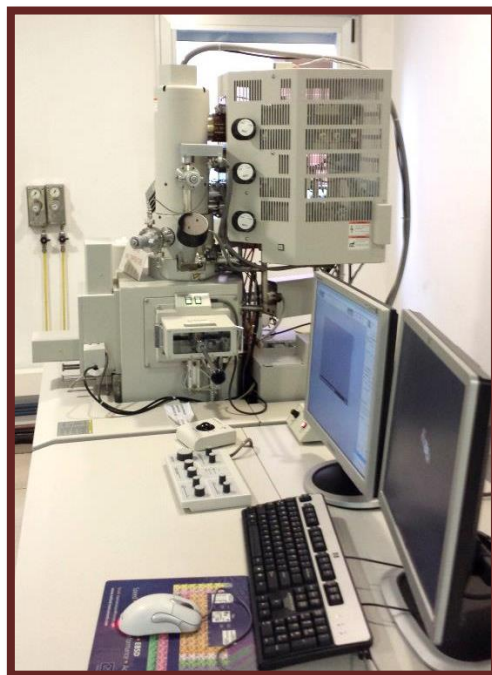


Figura 24. Microscopio de Fuerza Atómica a) *Agilent 5100*, b) *Nanosurf Easyscan 2*

#### 3.6.4 Microscopio Electrónico de Barrido – Espectroscopia de Energía Dispersiva

El microscopio electrónico de barrido se utilizó principalmente para observar la morfología de las películas formadas de  $\text{TiO}_2$ , de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y de  $\text{CeO}_2$  sobre las muestras de las aleaciones en estudio, y si éstas están distribuidas sobre toda la superficie de la muestra. En esta técnica uno de los principales parámetros es el voltaje de aceleración aplicado, para esta investigación éste fue de 15-20 kV. Los aumentos en los cuales se deseaba ver la superficie de la muestra fueron variando dependiendo de la información que brindaba cada uno y también al área observada. Así, se observaron las muestras desde 5 hasta 40k de aumentos. Esta caracterización se llevó a cabo utilizando los siguientes microscopios (ver Figura 25): *HITACHI S-4800* (CENIM), el *JEOL JSM-6300* y c) *JOEL JSM 670 1F* (ambos pertenecientes a la ESIQIE).

Una de las funciones extras que ofrece la microscopía de barrido, es el análisis químico mediante la Espectroscopía de Energía Dispersiva la cual sirve para identificar los elementos químicos presentes en la superficie así como también su distribución. Este análisis se llevó a cabo a las muestras en estudio para identificar la presencia del Ce principalmente.

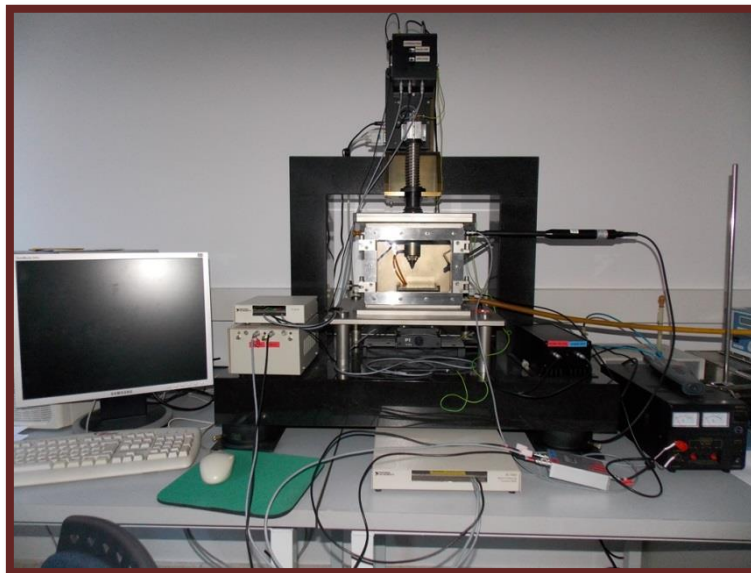


**Figura 25.** Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-4800

### 3.7 TÉCNICAS DE CAMPO PRÓXIMO

#### 3.7.1 Sonda Kelvin de Barrido (SKP)

Esta técnica es una herramienta que sirve para obtener mapas de potencial superficial de las muestras analizadas en ausencia de un electrolito corrosivo. Los análisis mediante la sonda Kelvin de barrido se llevaron a cabo en el CENIM. Los parámetros de funcionamiento de la sonda Kelvin establecidos fueron: humedad relativa por arriba del 99%, a 25 °C de temperatura, de esta forma se asegura la presencia de la monocapa de agua desionizada sobre la superficie de la muestras. Para determinar el buen funcionamiento del equipo se utilizó un electrodo de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  saturado llevando así un calibrado del equipo. El electrodo de referencia, el cual actúa como la sonda, tiene un diámetro de 50  $\mu\text{m}$ . En la Figura 26 se puede observar la sonda Kelvin que fue utilizada para la realización de esta caracterización.



**Figura 26.** Sonda Kelvin de barrido

#### 3.7.1.1 Muestras de Ti6Al4V

Se realizaron mediciones a cuatro muestras de la aleación Ti6Al4V:

- Muestra en estado de recepción
- Muestra con tratamiento térmico a 750 °C
- Muestra con tratamiento de conversión (CeO<sub>2</sub>)
- Muestra con tratamiento térmico y tratamiento de conversión (CeO<sub>2</sub>)

El área de barrido fue de 4000 x 4000  $\mu\text{m}$ , con esto se asegura obtener potenciales representativos de la superficie de las muestras; de manera paralela se obtienen mapas topográficos de la superficie analizada, a consecuencia de la regulación de la altura del electrodo de referencia con respecto a la superficie de la muestra, manteniéndose, de forma casi constante.

#### 3.7.1.2 Muestras de MgAZ31

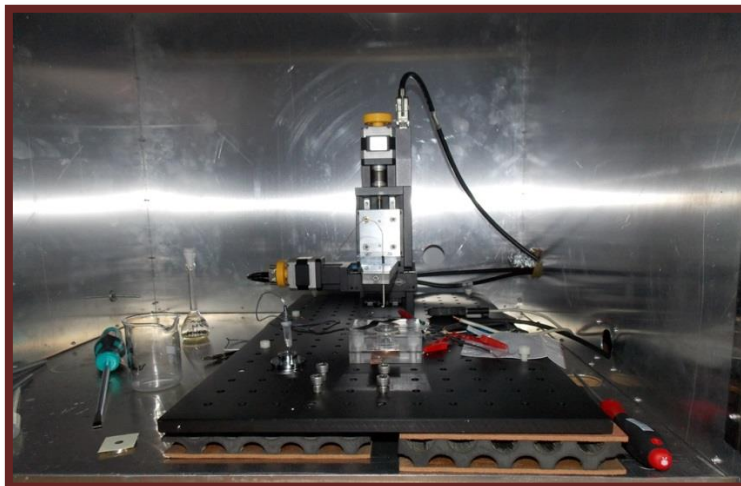
Se realizaron mediciones a 3 muestras de la aleación MgAZ31, estas muestras son:

- Muestra desnuda
- Muestra con Tratamiento de anodizado de superficie
- Muestra con anodizado y tratamiento de conversión ( $\text{CeO}_2$ )

El área de barrido fue de  $3000 \times 3000 \mu\text{m}$ , con esto se asegura obtener potenciales representativos de la superficie de las muestras; de manera paralela se obtienen mapas topográficos de la superficie analizada, esto es a consecuencia de la regulación de la altura del electrodo de referencia con respecto a la superficie de la muestra, manteniéndose, de forma casi constante.

### 3.7.2 Microscopio electroquímico de barrido

Poder predecir las zonas en donde se puede iniciar el proceso de corrosión es uno de los principales objetivos que se plantean con esta técnica, la cual mediante mapas de intensidad de corriente de un área determinada de la muestra se puede obtener dicha información. La caracterización con esta técnica se llevó a cabo usando un microscopio electroquímico de barrido marca *Sensolytics*, el cual se encuentra en las instalaciones del CENIM. La punta con la cual se realizaron las mediciones es un microelectrodo de Pt de  $25 \mu\text{m}$  de diámetro el cual fue fabricado con alambre de platino. Para la interfaz electroquímica se usó un bipotenciostato en el cual la punta funciona como electrodo de trabajo, en la Figura 27 se muestra el SECM utilizado para esta caracterización. El electrolito utilizado en esta experimentación fue una solución salina amortiguadora de fosfatos (PBS, por sus siglas en inglés) a la cual se le añadió ferrocianuro potásico 5 mM el cual actúa como un mediador electroquímico en la punta.



**Figura 27.** Microscopio electroquímico de barrido

La oxidación del ferrocianuro potásico en el microelectrodo de Pt fue usada para obtener la corriente límite de difusión; para esto fue necesario realizar un voltamograma cíclico a partir de 0.0 V hasta 0.6 V con respecto a un electrodo de Ag/AgCl para saber que potencial alcanzado a la corriente máxima es el que debe ser aplicado a la punta. Para todos los experimentos con esta técnica, el potencial fue de 0.4 V vs Ag/AgCl.

La punta del microelectrodo debe estar a 10  $\mu\text{m}$  de la superficie metálica, ésta aproximación se puede hacer bajo control automático, es decir, en donde el programa toma el valor de la corriente límite como el 100% y hasta que ésta haya disminuido un 75%, el eje Z (que es el de la altura) se detiene, dejando la altura necesaria para la medición; la otra forma de realizar este acercamiento es manualmente, controlando con pequeños descensos de este eje, hasta que la punta alcance las 10  $\mu\text{m}$  de separación. El barrido de la superficie de la muestra se llevó a cabo manteniendo la altura (Z) constante y moviendo la punta del microelectrodo a lo largo de los ejes X y Y para registrar los mapas de corriente en el área seleccionada.

Con esta técnica solamente se caracterizaron las siguientes muestras de titanio:

- Muestra en estado de recepción.
- Muestra con tratamiento térmico a 750 °C.

- Muestra con tratamiento de conversión ( $\text{CeO}_2$ ).
- Muestra con tratamiento térmico y tratamiento de conversión ( $\text{CeO}_2$ ).

La punta con la cual se realizaron las mediciones es un microelectrodo de Pt de  $25\ \mu\text{m}$  de diámetro el cual fue fabricado con alambre de platino. La velocidad de barrido fue de  $5\ \mu\text{m/s}$  y el área de estudio fue de  $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ , con un paso de  $5\ \mu\text{m}$ .

Los mapas de corriente obtenidos fueron normalizados, dividiendo el valor de la intensidad de corriente registrada entre la corriente límite (cuando la punta se encuentra alejada de la superficie).

## 3.8 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

### 3.8.1 Medio electrolítico

La elección del medio electrolítico se basa principalmente en el fundamento de tener los resultados más cercanos al sistema verdadero. Debido a esto y a que las aleaciones en estudio se aplican como biomateriales es imprescindible simular los fluidos biológicos del cuerpo humano. La evaluación de la resistencia a la corrosión se realizó de las posibles soluciones que se pueden encontrar dentro de la literatura actual se eligió la solución de Hank's, cuya composición aparece en la Tabla 9.

En esta Tabla se observa que la sal que se encuentra en mayor proporción es el NaCl acompañado de pequeñas concentraciones de otras sales inorgánicas y un compuesto orgánico, la glucosa. Las cantidades mencionadas en la Tabla son necesarias para 1 litro de disolución. El pH es de  $7.4 \pm 0.01$ .

**Tabla 9.** Reactivos necesarios para la preparación de la solución de Hank's [22, 38].

Reactivo	Cantidad
NaCl	8 g
CaCl <sub>2</sub>	0.14 g
KCl	0.40 g
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0.10 g
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	0.06 g
NaHCO <sub>3</sub>	0.35 g
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.10 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O	0.06 g
Glucosa	1 g

#### 3.8.2 Celda de ensayo electroquímico

La celda de ensayo utilizada para estudiar la resistencia a la corrosión consta de un electrodo de trabajo (aleaciones de titanio y de magnesio) cuya área de exposición es de 1.13 cm<sup>2</sup>, un contraelectrodo de platino y un electrodo de referencia de Calomel saturado, todo ello inmerso en el medio electrolítico. En la Figura 3.15 aparece un esquema de dicha celda. El electrodo de trabajo es un disco de 3 mm de espesor de las aleaciones antes mencionadas, en la cual la parte de abajo es uno de los extremos se utiliza para establecer el contacto eléctrico.

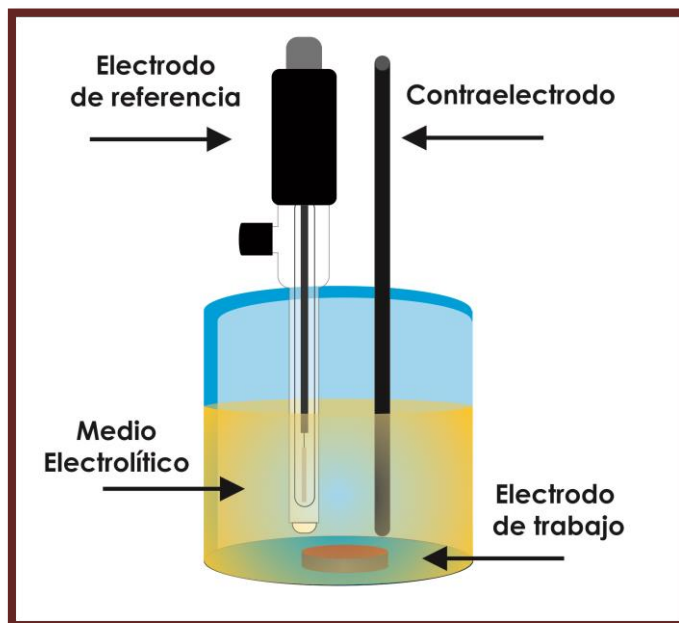


Figura 28. Esquema de la celda de ensayos electroquímicos.

### 3.8.3 Inmersión Continua

Uno de los métodos más certeros para la evaluación de las propiedades electroquímicas de los materiales es a partir de la respuesta eléctrica que se les aplica. Para esto es importante que la evaluación de estos materiales sea contante, de tal forma que el resultado obtenido será comparable con el que se presenta una vez implantado el material, ya que éste estará expuesto el tiempo necesario para que se lleven a cabo reacciones de oxidación y de reducción y se presenten los problemas anteriormente ya mencionados.

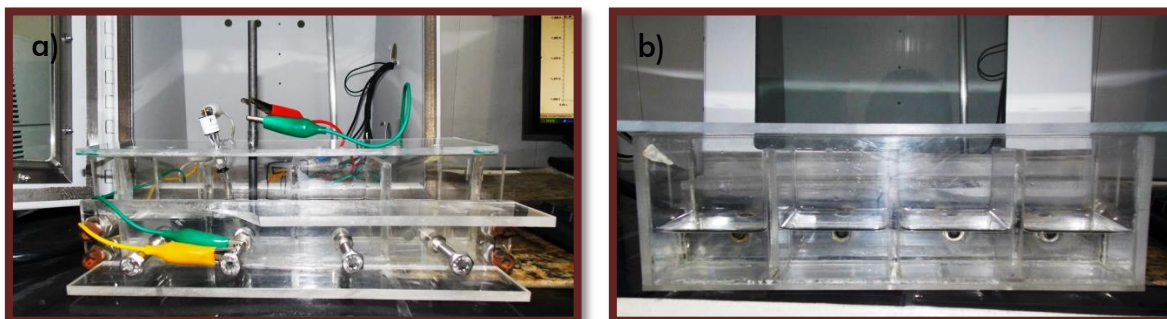
Debido a esto, las muestras de las aleaciones de titanio y de magnesio fueron inmersas en un frasco con 60 mL de la solución de Hank's, tapados de tal manera que la pérdida de la solución por evaporación fuera mínima. La Figura 29 muestra el esquema de las celdas en donde estuvieron inmersas las aleaciones en estudio. El tiempo total de exposición de las muestras fue de 1 mes; los ensayos electroquímicos se llevaron a cabo los días 1-5, 8, 12, 15, 18, 23 y 28 días de inmersión, con la



### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

finalidad de obtener datos significativos y observar la evolución con respecto al tiempo de las muestras expuestas.



**Figura 29.** Celda electroquímica para ensayos por inmersión continua a) Parte frontal, b) Parte trasera.

Las técnicas electroquímicas que se llevaron a cabo cada día de ensayo fueron: Potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés de *open circuit potencial*), Resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE); la técnica de Curvas de polarización se realizó al término del tiempo de exposición.

#### 3.8.4 Potencial a circuito abierto (OCP)

Esta prueba fue realizada utilizando un Potenciostato-Galvanostato *Gamry ZRA Reference 600* (Figura 30), el tiempo total de la prueba fue de 1 h para observar la estabilidad del potencial, tomando lecturas de este mismo cada 0.5 s. Para determinar el tiempo óptimo de inmersión en el baño de conversión fue necesario el monitoreo del OCP, es decir, localizar a que tiempo el potencial se estabiliza debido a la formación de  $CeO_2$  sobre la superficie del material, utilizando como electrolito la solución de  $CeCl_3$  y como agente oxidante  $H_2O_2$ .



**Figura 30.** Equipo Gamry ZRA Reference 600

De igual forma se midió el potencial a circuito abierto antes de realizar cualquier otra prueba electroquímica, utilizando como electrolito la solución de Hank's para todas las muestras de Ti6Al4V y de MgAZ31.

### 3.8.5 Curvas de resistencia a la polarización

Para determinar las propiedades anticorrosivas de las películas obtenidas con los pre-tratamientos y con el tratamiento de conversión química, fue necesario la realización de las curvas de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) en el Potenciostato-Galvanostato Gamry, utilizando como electrolito la solución de Hank's; el ensayo se llevó a cabo a temperatura ambiente. Los parámetros de esta técnica fueron: una polarización de  $\pm 50$  mV a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s. El área de exposición de la muestra fue de 1.13 cm<sup>2</sup>.

### 3.8.6 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica fueron realizadas en un Potenciostato-Galvanostato PGSTAT100 Autolab (Figura 31) para el caso de las

### 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

---

muestras de titanio y un *Gamry* para las muestras de magnesio, utilizando como electrolito la solución de Hank's. En esta prueba se aplicó un barrido de frecuencia de 10 KHz a 1 mHz, con una amplitud de señal de 10 mV, obteniendo 10 puntos por década de frecuencia; el ensayo se realizó a temperatura ambiente. Se obtuvieron el diagrama de Nyquist así como también el de Modulo de impedancia y el ángulo de fase.



Figura 31. Potenciostato/Galvanostato PGSTAT100 Autolab

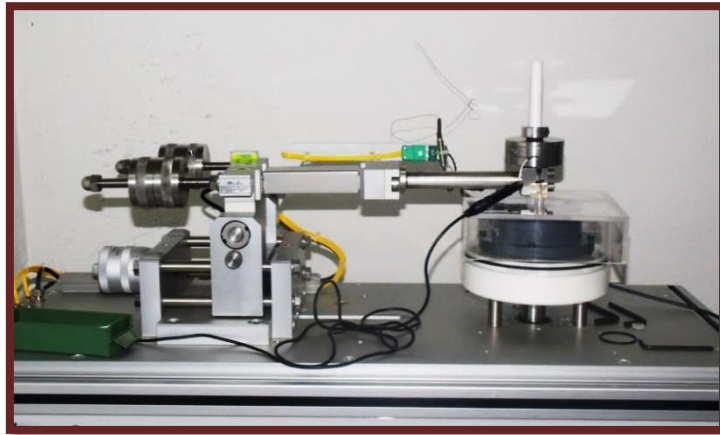
#### 3.8.7 Curvas de polarización

Las curvas de polarización potenciodinámica se obtuvieron en un Potenciostato/Galvanostato *Gamry*. Para la evaluación de las muestras de titanio se realizaron curvas de polarización cíclicas, en donde se trabajó con una velocidad de barrido de 0.1667 mV/s desde -0.200V hasta +2 V a partir del potencial a circuito abierto. Para la evaluación de las muestras de magnesio, este experimento se llevó a cabo con una velocidad de barrido de 5 mV/s desde -100 mV hasta 700 mV con respecto al potencial a circuito abierto. El electrolito usado en ambos ensayos fue la solución de Hank's.

### 3.9 TÉCNICAS MECÁNICAS.

#### 3.9.1 Resistencia al desgaste

Para este experimento se utilizó un simulador que se encuentra conectado a una máquina de carga que permite aplicar el perfil de carga con respecto al tiempo, simulando el andar de las personas (Figura 32).



**Figura 32.** Equipo simulador de carga con el que se realizó la prueba de desgaste.

Para llevar a cabo la simulación se utilizó una esfera de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 6 mm de diámetro y la carga suministrada fue de 5 N. La muestra es colocada sobre un rotor, con el que simulan los ciclos a 120 rpm. El simulador funciona a través de un software el cual está instalado en el ordenador, en éste se programa el ensayo a realizarse, especificando la velocidad de giro, la carga aplicada, tipo de muestra, etc. Antes de empezar el experimento se debe asegurar que la muestra se encuentre nivelada para que toda la carga se distribuya de manera uniforme y no solo en una misma área.

Una vez empezado el ensayo el software registra el coeficiente de fricción de la muestra, el cual corresponde a una relación de la fuerza de resistencia al desgaste entre la fuerza aplicada. Este coeficiente es adimensional.

#### 3.9.1.1 Evaluación electroquímica durante el desgaste

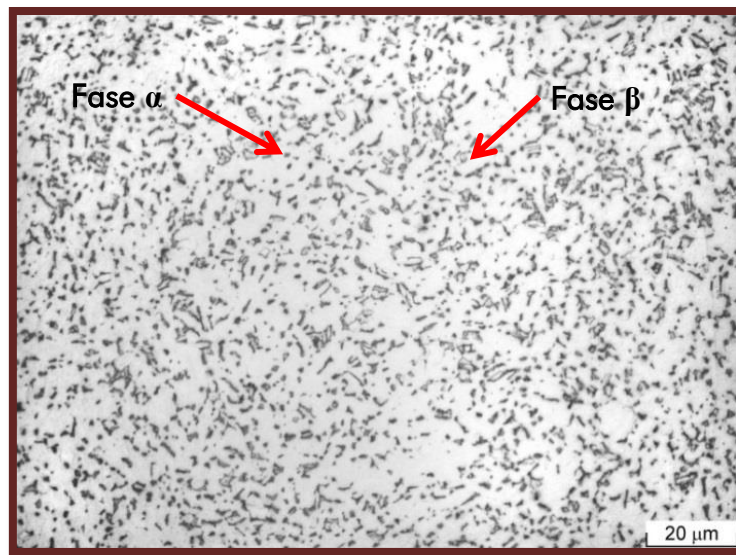
Durante estos experimentos también se analizó el comportamiento electroquímico de las muestras, usando como electrolito una solución de Hank's y un electrodo de referencia de calomelanos. Para esta parte se programó una secuencia de los experimentos a realizar, estos son:

- Medición del OCP durante 1 h para la estabilización del potencial.
- Medición de EIS de 100 kHz hasta 10 mHz.
- Medición del OCP de transición durante 30 min. (Medición durante 15 min sin la aplicación del desgaste y 15 min aplicando el desgaste).
- Medición de EIS de 100 kHz hasta 10 mHz durante el desgaste.
- Medición del OCP durante 1 h después del desgaste (15 minutos aplicando la fuerza de desgaste y después retirar el peso para medir el potencial el tiempo restante).
- Medición de EIS después del desgaste de 100 kHz hasta 10 mHz

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Caracterización metalográfica

El revelado de la microestructura de la aleación Ti6Al4V se muestra en la Figura 33, la cual corresponde con un tipo de microestructura de recocido (*mill-annealed*) [56], en ella es posible observar los granos equiaxiales de fase  $\alpha$  (fase en donde el Ti se encuentra aleado con Al, zona clara) e intragranulares (fase en donde el Ti se encuentra aleado con V, zona oscura) [35].



**Figura 33.** Microestructura de recocido del Ti6Al4V

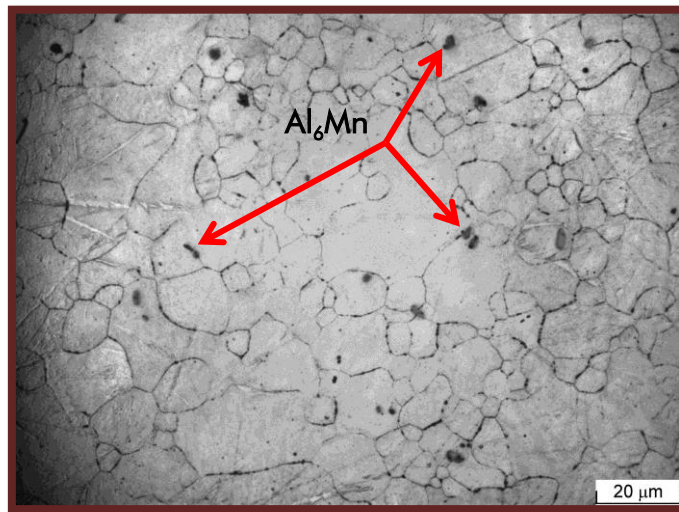
Este tipo de microestructura se obtiene cuando el método de obtención es a través de un forjado, el cual consiste en aplicar un recocido a una temperatura de 600 °C durante 2 horas. Además, cumple con la norma ASTM F136-84 para el Ti6Al4V forjado para aplicaciones quirúrgicas [36].

En la microestructura se pueden apreciar claramente las dos fases que se presentan en las aleaciones base titanio: la fase  $\alpha$  y  $\beta$ , distribuidas de manera uniforme.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

Por otra parte, en la microestructura revelada para la aleación MgAZ31 (Figura 34), es posible observar perfectamente la distribución de los granos equiaxiales; con un alto contenido de manganeso que provoca precipitaciones intermetálicas en forma de partículas principalmente de  $Al_6Mn$  [7, 57-59]. Este tipo de contaminación puede iniciar en estos puntos procesos de corrosión; la presencia del manganeso forma parte de la aleación debido a que funciona como estabilizador del hierro [60].



**Figura 34.** Microestructura de la aleación MgAZ31

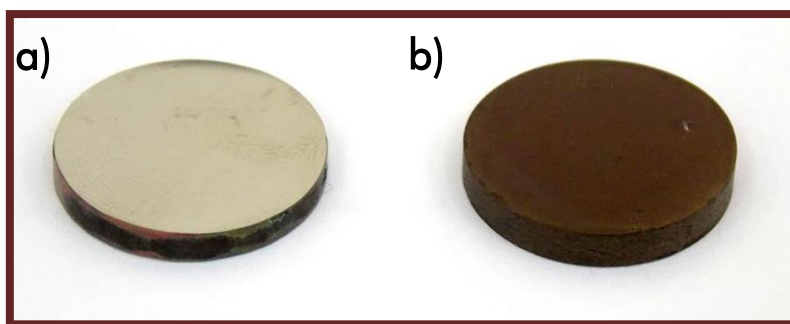
Las microestructuras presentadas para ambas muestras corresponden a las reportadas en la literatura [61], asegurando que los materiales con los que se trabajó son los correctos. Además es importante hacer mención que al conocer la microestructura de cualquier material se puede predecir su comportamiento mecánico, pues ésta varía, por ejemplo, con respecto al método de fabricación de dicha aleación [56].

#### 4.2 APLICACIÓN DE LOS PRE-TRATAMIENTOS

Como parte de la metodología experimental planteada se encuentra la realización de modificaciones superficiales a las muestras en estudio antes de la aplicación de los tratamientos de conversión química.

#### 4.2.1 Obtención del $\text{TiO}_2$ -Rutilo a partir del tratamiento térmico

Con el tratamiento térmico aplicado a las muestras de la aleación Ti6Al4V se obtuvo una capa de  $\text{TiO}_2$ . Las muestras sometidas a dicho procedimiento partieron de la misma preparación superficial planteada en el punto 3.2. El primer cambio observado en las muestras una vez terminado el tratamiento es el color de la película de los óxidos, tal y como se muestra en la Figura 35.



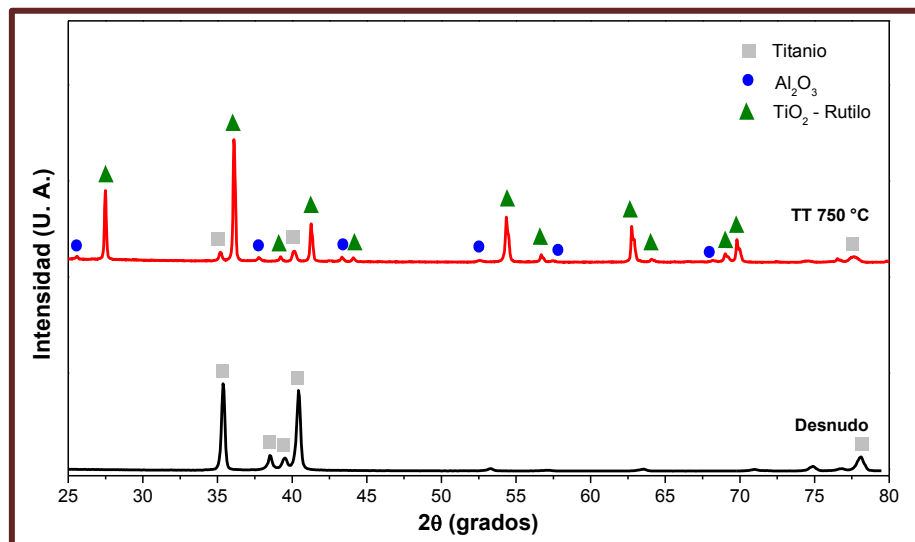
**Figura 35.** Muestra de Ti6Al4V a) en estado de recepción y b) con tratamiento térmico.

Este cambio de coloración se debe al crecimiento del óxido sobre el sustrato, el cual como se puede observar es uniforme, Wang et al [62] atribuyen este cambio al espesor y a la composición del recubrimiento, de hecho, los tratamientos realizados a diferentes temperaturas provocarían una diferencia en la coloración del mismo.

##### 4.2.1.1 Difracción de rayos X

En la Figura 36 se muestran los difractogramas correspondientes a la aleación de Ti6Al4V con y sin tratamiento térmico, en donde se pueden observar las reflexiones típicas de la aleación en estado de recepción [63] y las reflexiones típicas del  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a la carta cristalográfica (01-086-0147) [37].



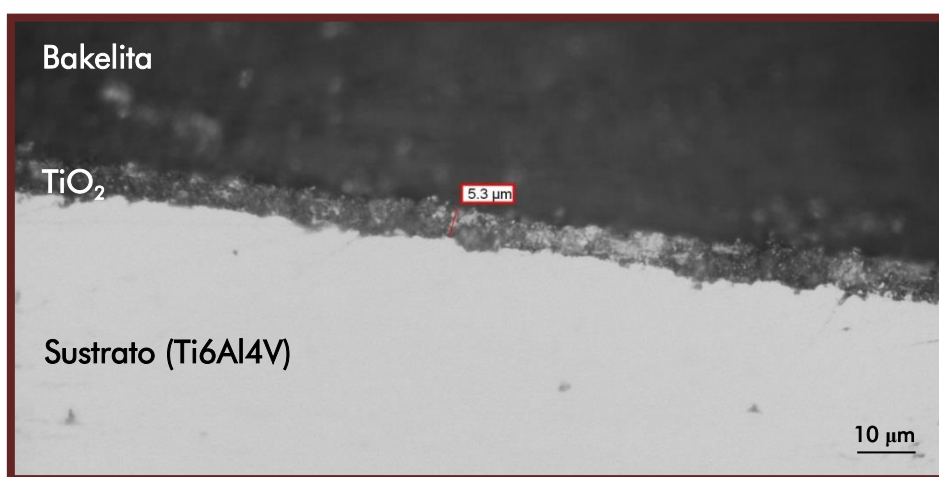


**Figura 36.** Difractogramas de la aleación Ti6Al4V en estado de recepción y con tratamiento térmico a 750 °C.

Los picos pertenecientes a la fase de rutilo son dominantes con respecto a los de la alúmina ( $Al_2O_3$ ) y al titanio cuando la muestra es sometida al tratamiento térmico. Estas observaciones también fueron hechas por otros investigadores [15, 62], en donde realizan tratamientos térmicos a 600 °C, 700 °C y 800 °C a esta misma aleación. Como se puede apreciar en esta misma Figura, no existe una mezcla de fases del  $TiO_2$ , y aunque aún se observan algunas reflexiones que corresponden al titanio e incluso alúmina predominan las correspondientes al  $TiO_2$ -Rutilo. Cabe mencionar que tampoco fue posible determinar en general, a través de esta técnica, la presencia de algún otro compuesto obtenido mediante este tratamiento, como por ejemplo algunos óxidos de aluminio o vanadio que se pudieron haber generado durante el proceso de oxidación y que en cierto momento puedan intervenir de manera desfavorable en el comportamiento tanto físico como químico de la película de  $TiO_2$ .

#### 4.2.1.2 Microscopía óptica

Para determinar el espesor de la película de óxidos, se realizó un corte transversal a la muestra expuesta al tratamiento térmico para observarla a través del microscopio óptico. Cabe hacer mención que una vez realizado el corte, la muestra fue preparada superficialmente, con la finalidad de eliminar cualquier defecto provocado por este mismo. La Figura 37 muestra el corte transversal realizado a la muestra de Ti6Al4V observado a 50X en el microscopio óptico.

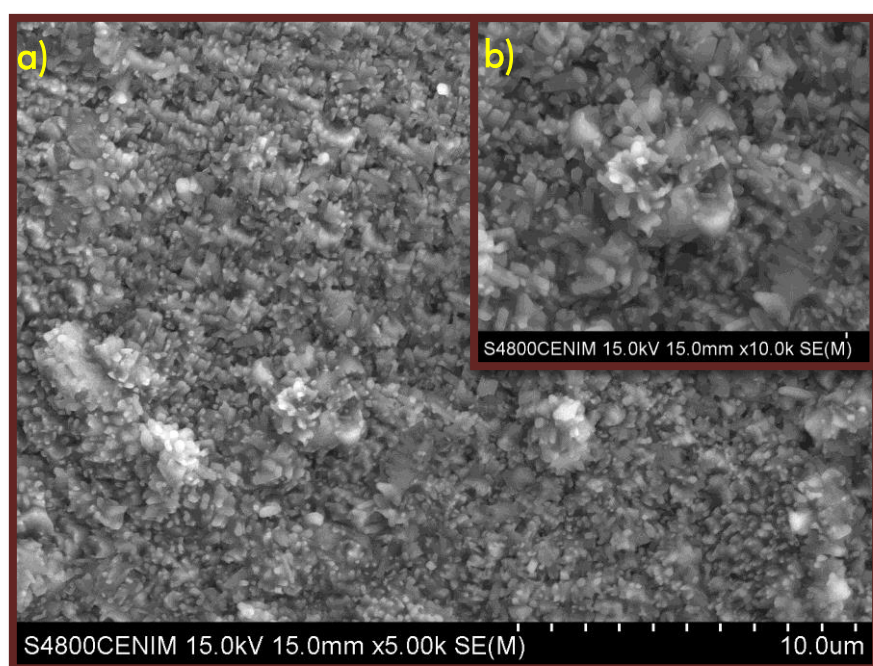


**Figura 37.** Corte transversal de la muestra de Ti6Al4V con tratamiento térmico.

En esta Figura se observa tanto el sustrato (Ti6Al4V), el TiO<sub>2</sub> y la bakelita, que es el material que se utilizó para embutir la muestra. La medición del espesor de la película de TiO<sub>2</sub> se realizó a través del software del microscopio (ver punto 3.3) dando como resultado un espesor de aproximadamente 5.3 μm, variando en ciertas zonas sin mostrar discontinuidades muy pronunciadas. Con esta información es posible comprobar que la película de óxido se formó sobre toda la superficie de la muestra ya que en otros estudios realizados en donde hace un corte transversal para observar el crecimiento del TiO<sub>2</sub> sobre el Ti6Al4V han encontrado un espesor uniforme de aproximadamente 7 μm [62].

##### 4.2.1.3 Microscopia electrónica de barrido

La morfología de la película de  $\text{TiO}_2$  se analizó mediante microscopía electrónica de barrido y el resultado se presenta en la Figura 38. Las micrografías de SEM muestran un crecimiento uniforme de la película, teniendo como particularidad dos tipos de distribución: 1) pequeñas barras distribuidas de forma individual y 2) acumulaciones de estas pequeñas barras en forma de flor. Este crecimiento ya se ha observado en otros estudios en donde se obtiene el  $\text{TiO}_2$ -Rutilo [62, 64].

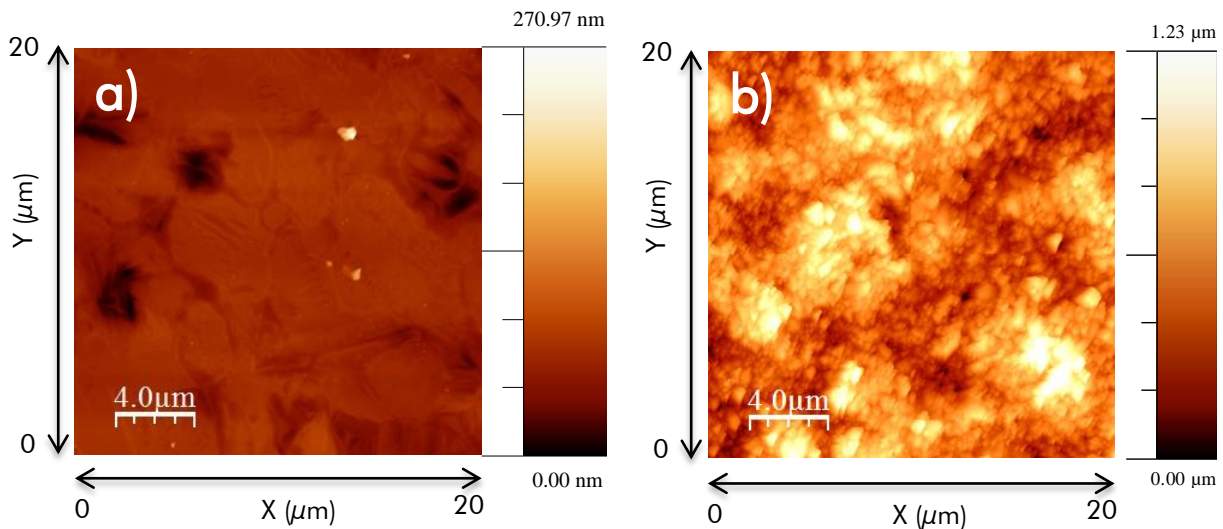


**Figura 38.** Micrografías del SEM de la película de  $\text{TiO}_2$ -Rutilo (a) 5,000 aumentos y (b) 10,000 aumentos.

Como se puede observar, la orientación del  $\text{TiO}_2$ -Rutilo no es organizada ni dirigida a una sola dirección, observándose aglomerados en algunas zonas, sin lograr ver el sustrato, ya que toda la superficie tiene esta misma morfología y no se observan partes lisas que derivan del acabado superficial tipo espejo que corresponden a la muestra sin tratamiento.

#### 4.2.1.4 Microscopía de fuerza atómica

La película de  $\text{TiO}_2$ -Rutilo se analizó mediante esta técnica para complementar los resultados obtenidos con SEM. En la Figura 39 se muestra la topografía de a) superficie sin tratamiento térmico y b) película de  $\text{TiO}_2$ . Se observa un cambio muy significativo, además de que se identifican las aglomeraciones así como también el crecimiento de los óxidos obtenidos por el tratamiento térmico.



**Figura 39.** Imágenes de AFM de a)  $\text{Ti6Al4V}$  en estado de recepción b)  $\text{TiO}_2$ -Rutilo.

La forma de los óxidos que se presenta en las imágenes es de forma globular, en otros estudios en donde pre-oxidan muestran este mismo comportamiento [32] y atribuyen a este mismo una mayor rugosidad superficial. Utilizando el software WSxM 4.0, se calcularon las rugosidades Promedio ( $R_a$ ) y cuadrática ( $R_q$ ), los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10, a partir de los cuales se puede concluir el aumento de la rugosidad de hasta 10 veces con respecto a la muestra en estado de recepción.

**Tabla 10.** Rugosidades obtenidas de las películas a partir del WSxM 4.0.

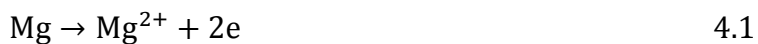
Muestra	Parámetro	
	Rugosidad promedio (Ra)	Rugosidad cuadrática (Rq)
Recepción	9.34 nm	13.56 nm
TiO <sub>2</sub>	174.4 nm	214.1 nm

Este importante cambio en la rugosidad, Wang *et al* [62] lo atribuyen a la espalación del recubrimiento, es decir, a la ruptura de la superficie debido a la fatiga interna que se presenta cuando el material es sometido a tratamientos térmicos.

La rugosidad adquirida con este tratamiento es muy importante ya que funcionará como el anclaje necesario para que se adhiera el óxido de cerio y los tratamientos posteriores que se realicen.

#### 4.2.2 Obtención del Mg(OH)<sub>2</sub> a partir del anodizado superficial

Durante el proceso de anodizado, las reacciones de disolución y de la obtención del hidróxido de magnesio tomarán lugar rápidamente sobre la superficie del sustrato, por lo que se reporta como un proceso de dos pasos [44, 65, 66]. De acuerdo a las siguientes reacciones:

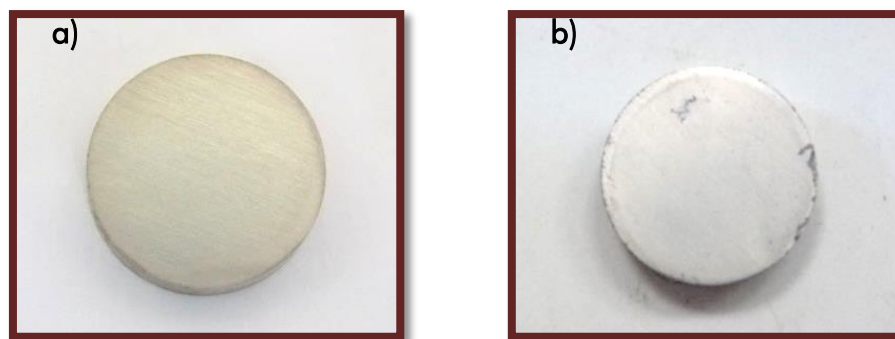


Al estar la superficie activa con la presencia del Mg<sup>2+</sup> y la disponibilidad de los iones OH, la obtención del Mg(OH)<sub>2</sub> hasta cierto punto es inevitable, el espesor y la distribución de la película dependerá de las zonas que estén más activas y las regiones en donde ocurran otros procesos indeseables.

Ambas reacciones; de disolución (Ec. 4.1) y de corrosión electroquímica (Ec. 4.2) provocarán destrucción de regiones defectuosas existentes, creación de nueva película

en donde estaba defectuosa, disolución electroquímica del magnesio, etc [66]. Por lo tanto, los defectos en la película de anodizado tienen un impacto negativo sobre la protección contra la corrosión del sustrato de magnesio.

El cambio observado en la superficie de la muestra cuando se obtiene el  $Mg(OH)_2$  es un ligero color semitransparente sobre la superficie de las muestras de magnesio, tal y como se observa en la Figura 40.



**Figura 40.** Sustrato de MgAZ31 a) en estado de recepción y b) con  $Mg(OH)_2$ .

#### 4.2.2.1 Difracción de rayos X

Las muestras con el depósito de  $Mg(OH)_2$  fueron evaluadas por difracción de rayos X para determinar la composición estructural de la película de  $Mg(OH)_2$ , los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 41.

Debido a la configuración del equipo usada (Bragg-Brentano) y a que el espesor de la película es muy pequeño, no fue posible obtener las reflexiones características del hidróxido, pues en ambos espectros muestran solamente las intensidades de las fases del magnesio y del MgZn de acuerdo a la carta 03-065-4596 [65, 67].

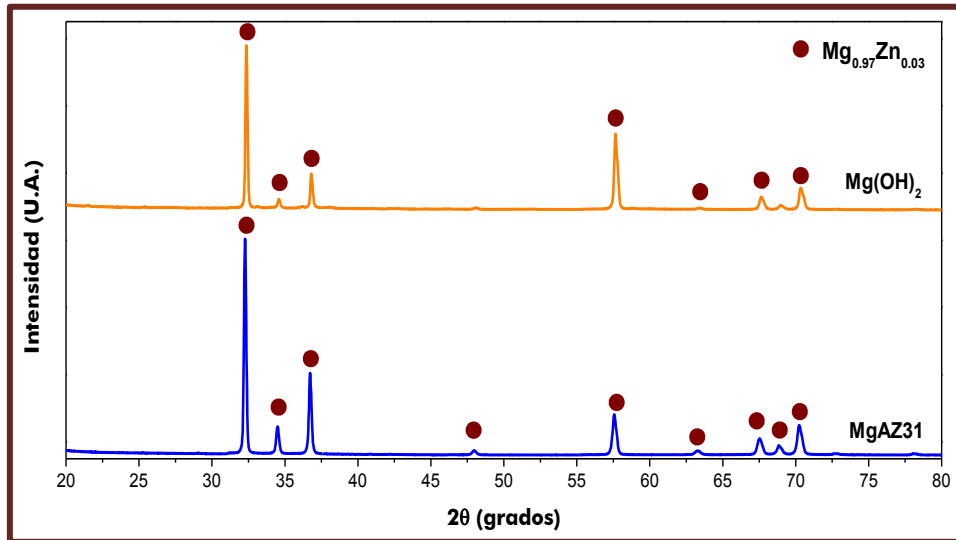


Figura 41. Patrones de difracción de las muestras con y sin anodizado.

#### 4.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido

La morfología de la superficie de la muestra de MgAZ31 sin tratamiento se muestra en la Figura 42, en donde se pueden observar las líneas del lijado, a pesar de que el tratamiento superficial consistía en llegar hasta una granulometría de 2000 de SiC, en donde el tamaño del grano es mucho más pequeño.

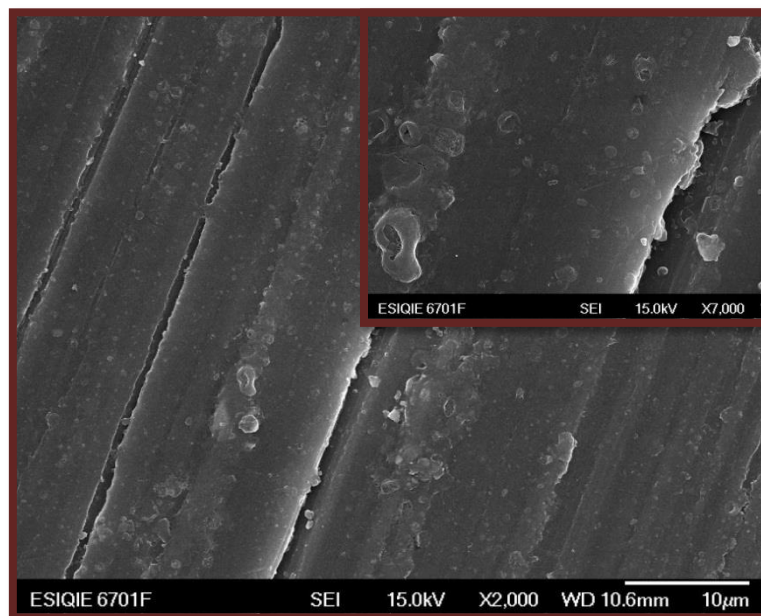
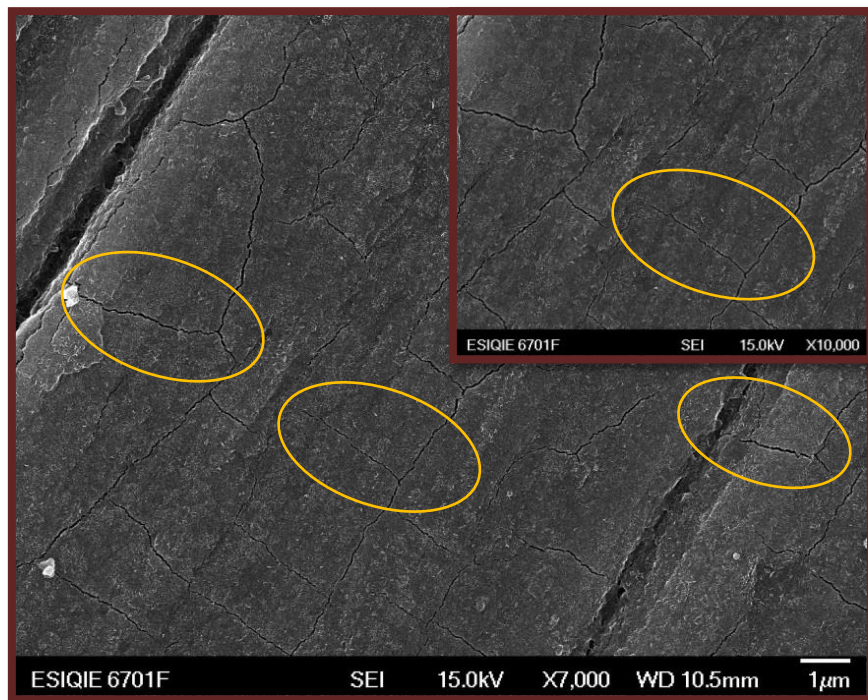


Figura 42. Micrografías de SEM de MgAZ31 desnudo, con magnificación en la parte superior derecha.



En esta misma imagen se pueden observar algunas aglomeraciones en casi toda la superficie; en principio se puede pensar que son productos de corrosión debido a la alta reactividad del magnesio, también se puede deber al mismo tratamiento de superficie.

En la Figura 43 se muestra la morfología de la película de  $Mg(OH)_2$  en donde se observan grietas en la superficie, pudiéndose distinguir las líneas del lijado, aunque tampoco se muestran las aglomeraciones presentes en el sustrato desnudo, por lo que se concluye que la película obtenida es muy delgada.



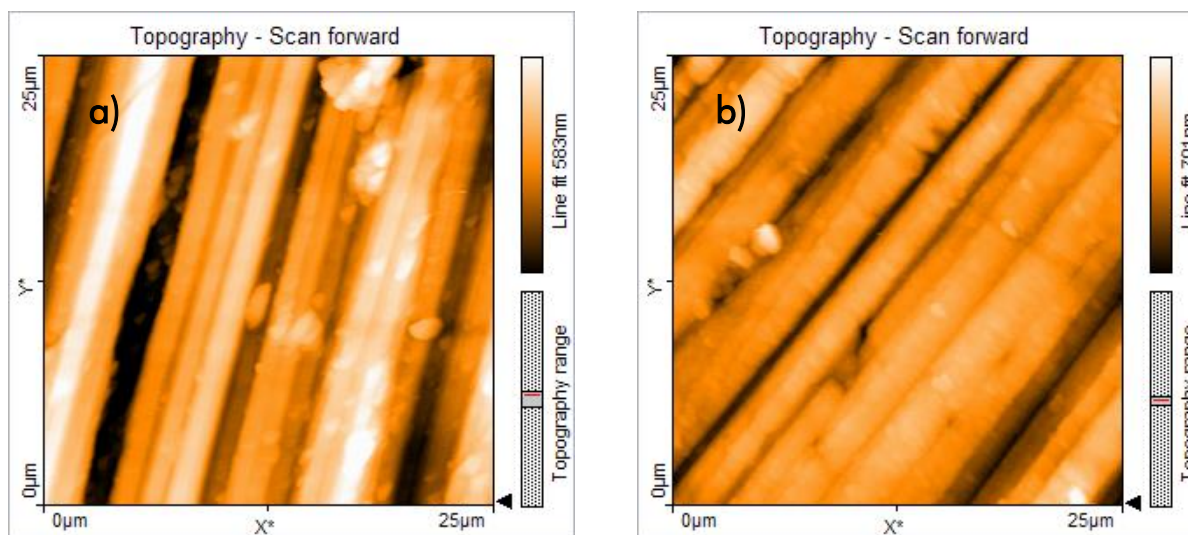
**Figura 43.** Micrografías de SEM de la película de  $Mg(OH)_2$ , con magnificación en la parte superior derecha.

En la Figura se pueden observar zonas en donde la superficie presenta grietas; de acuerdo a *Yang et al* y a *Rocca et al* [68, 69] quienes en su publicación estudian el comportamiento de aleaciones de magnesio, atribuyen la aparición de las mismas debido a la deshidratación durante la preparación de las muestras antes de ser analizadas mediante esta técnica.



### 4.2.2.3 Microscopía de fuerza atómica

En la Figura 44 se muestran las imágenes correspondientes a las muestras de MgAZ31 con y sin anodizado que fueron analizadas mediante AFM.



**Figura 44.** Imágenes de AFM para a) sustrato desnudo y b) la película de Mg(OH)<sub>2</sub>.

Como se puede observar aún aparecen los aglomerados en la muestra del sustrato desnudo así como también las líneas del lijado, de igual forma en la muestra de la película de hidróxido también es posible observar estas líneas pero no los aglomerados, tal y como se observan en las micrografías de SEM.

La medición de las rugosidades (Ra y Rq) se realizaron usando el software *Nanosurf 1.3*. Aunque el aumento de la rugosidad con respecto a la muestra de MgAZ31 en estado de recepción es de apenas de ~10 nm, se debe a que el crecimiento de la película de Mg(OH)<sub>2</sub> empieza en las zonas bajas (de las líneas del lijado), mostrando discontinuidades en las zonas más altas.

**Tabla 11.** Rugosidades obtenidas de las películas a partir del *Nanosurf 1.3*.

Muestra	Parámetro	
	Rugosidad promedio (Ra)	Rugosidad cuadrática (Rq)
Recepción	88.2 nm	110.4 nm
Mg(OH) <sub>2</sub>	95.3 nm	116.7 nm

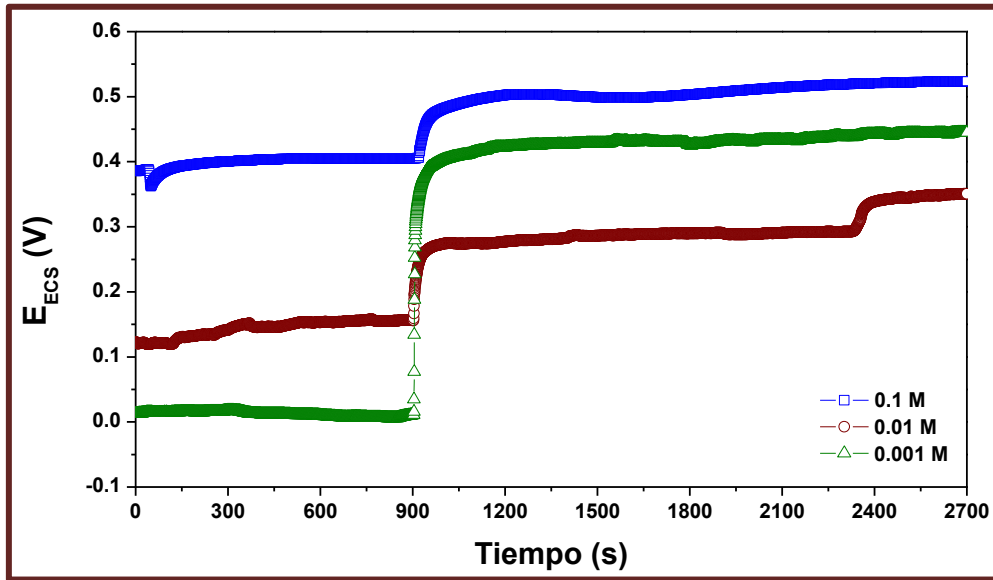
### 4.3 APLICACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS DE CONVERSIÓN QUÍMICA

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización morfológica y electroquímica de los recubrimientos obtenidos por conversión química sobre las aleaciones Ti6Al4V y MgAZ31.

#### 4.3.1 Aplicación del tratamiento de conversión química sobre el Ti6Al4V

Se determinó el tiempo de exposición mediante el monitoreo del potencial a circuito abierto de las muestras expuestas a la solución de CeCl<sub>3</sub> a diferentes concentraciones. La medición consistió en dejar que el potencial se estabilizara durante 15 minutos, para después adicionar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y nuevamente dejar estabilizar el potencial. En la Figura 45 se muestran los resultados para cada una de las concentraciones utilizadas.

Como se puede observar, en principio, existe una variación entre los potenciales iniciales de las muestras de al menos 0.4 V de una con respecto a otra aunque se trate del mismo material, esto se debe a que, inmediatamente después de que el electrolito entra en contacto con la muestra comienza la activación de la superficie. El potencial medido se encuentra en un intervalo de 600 y 300 mV mostrando para todos los casos estabilidad al momento de la aplicación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En este punto y tomando en cuenta los aspectos de la formación de la película una vez concluido el tiempo de análisis que fue de 45 minutos se determinó que la concentración a utilizar es la de 0.1 M de CeCl<sub>3</sub> durante 30 minutos. Cabe mencionar que esta concentración fue la que utilizó para realizar los tratamientos de conversión química a todas las muestras.



**Figura 45.** Determinación del tiempo de inmersión en  $\text{CeCl}_3$  a diferentes concentraciones mediante OCP de las muestras de  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ .

Esta elección se debe a dos puntos muy importantes: el primero es que esta concentración muestra una mejor estabilidad de potencial con respecto a las otras dos y la segunda es que la película formada queda completamente adherida al sustrato, a diferencia de las otras dos en donde la película no es estable y al momento de realizar el lavado posterior, estas son también eliminadas.

#### 4.3.2 Aplicación del tratamiento de conversión química sobre el MgAZ3

Al igual que con las muestras de la aleación de titanio, las muestras de magnesio tomadas como referencia corresponden únicamente al sustrato desnudo; los TCQ también fueron aplicados sobre las muestras con la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  tomando en cuenta la misma concentración y el mismo tiempo de inmersión.

En la Figura 46 se muestran los resultados del tiempo de inmersión para cada una de las concentraciones utilizadas. El aumento observado cuando se agrega el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se debe, según Montenor *et al*, a la activación superficial y al crecimiento de las primeras capas del recubrimiento después de aproximadamente 10 minutos, los potenciales a

circuito abierto alcanzan valores constantes, revelando que se logró una condición de estado estable y que se produjo un proceso de conversión bastante completo [70].

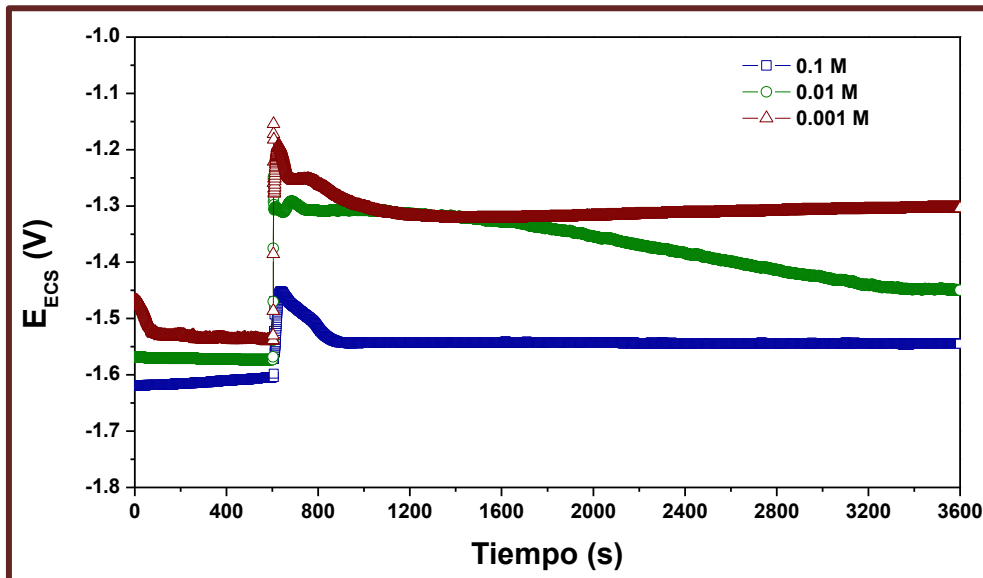


Figura 46. Determinación del tiempo de inmersión en  $CeCl_3$  a diferentes concentraciones mediante OCP de las muestras de MgAZ31.

En la Tabla 12 se muestran los resultados del tiempo de inmersión así como también el potencial observado durante todo el ensayo para las tres concentraciones de  $CeCl_3$ .

Tabla 11. Resultados del tiempo total de inmersión y el potencial observado.

Concentración de $CeCl_3$	Tiempo de inmersión	$E_{cte}$ (V)
0.001 M	10 minutos	-1.3161
0.01M	~2 minutos	-1.3058
0.1 M	~5 minutos	-1.5375

De acuerdo a los resultados observados anteriormente se determinó que la concentración a utilizar es la de 0.001 M de  $CeCl_3$  durante 10 minutos, ya que fue la que mostró un mayor desplazamiento en dirección positiva del potencial (200 mV aproximadamente) así como también mejor estabilidad que las otras dos concentraciones.

### 4.4 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE LOS RECUBRIMIENTOS OBTENIDOS POR EL TCQ

Una vez terminados los depósitos en los sustratos de las dos aleaciones, se procedió a la caracterización de los recubrimientos obtenidos. En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante las diferentes microscopías utilizadas.

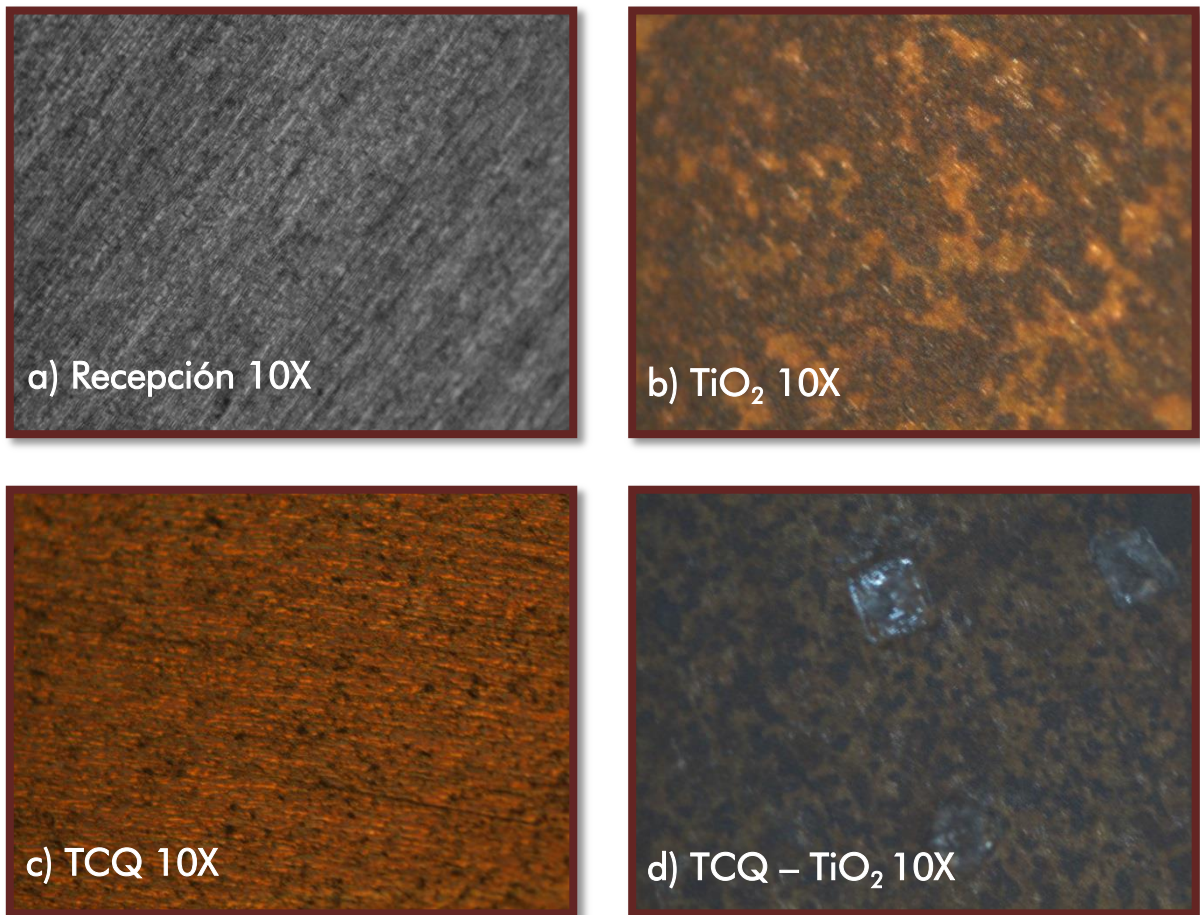
#### 4.4.1 Tratamiento de conversión química sobre Ti6Al4V

##### 4.4.1.1 Microscopia óptica

En la Figura 47 se observan las imágenes obtenidas por el microscopio óptico, en donde se comparan las superficies de las muestras de forma preliminar, a) Ti6Al4V desnudo, b) TiO<sub>2</sub>-Rutilo, c) TCQ y d) TCQ-TiO<sub>2</sub>. En esta imagen se pueden observar los cambios superficiales ocurridos a las muestra en estado de recepción.

Como se puede observar el cambio más notable de la superficie de la muestra es cuando se aplica el tratamiento térmico, es decir, cuando se obtiene el TiO<sub>2</sub> (Figura 47b) ya que la superficie principalmente cambia de color como consecuencia de la formación de esta película, apreciándose de igual forma zonas más oscuras que otras, esto se debe a que en las zonas más claras la película de TiO<sub>2</sub> no es muy gruesa [62].

Con la aplicación del TCQ sobre el TiO<sub>2</sub> la superficie vuelve a sufrir un cambio, no tan marcado como el anteriormente mencionado, pero si se puede apreciar la presencia de cristales incrustados en algunas zonas de la muestra.



**Figura 47.** Imágenes obtenidas por el microscopio óptico de los tratamientos aplicados a la muestra de Ti6Al4V.

#### 4.4.1.2 Difracción de rayos X

En la Figura 48 se muestran los difractogramas correspondientes a la aleación de Ti6Al4V desnudo, con TCQ, con TT ( $\text{TiO}_2$  – Rutilo) y con TT-TCQ. Con la aplicación del TCQ se espera obtener un recubrimiento de  $\text{CeO}_2$ ; sin embargo, la ausencia de las reflexiones de este óxido que, según Zhou et al quienes caracterizaron recubrimientos de  $\text{CeO}_2$  obtenidos por electrodeposición sobre acero inoxidable[71], deben de encontrarse en las siguientes posiciones 29, 47 y 56 en  $2\theta$ , se puede deber a que el recubrimiento es lo suficientemente delgado como para no ser detectado por el equipo, pues este necesita 5% del compuesto para su identificación, por lo que es

necesaria la caracterización con técnicas cuyo nivel de detección sea mas detallado para la identificación de cierto óxido.

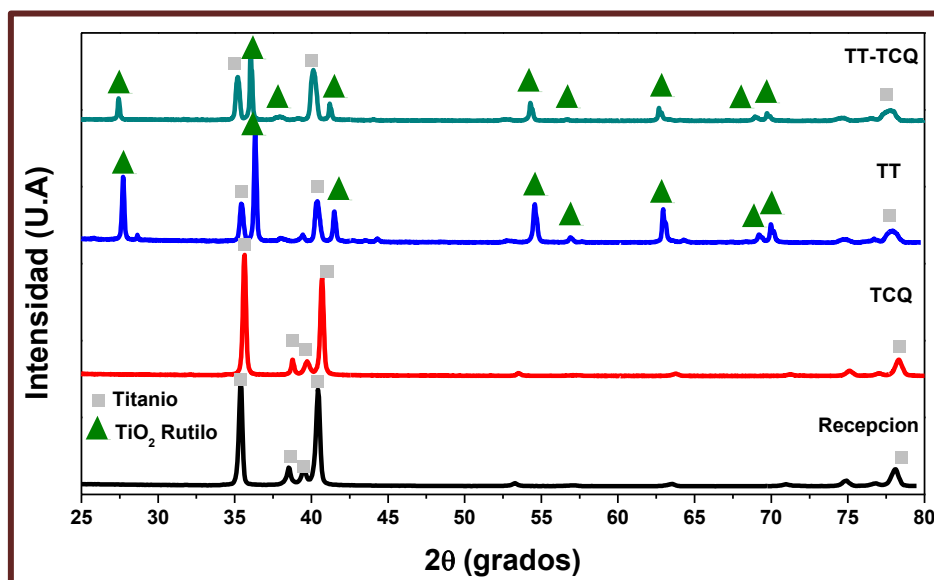


Figura 48. Patrones de difracción de la aleación de Ti6Al4V en estado de recepción y tratadas térmica y químicamente.

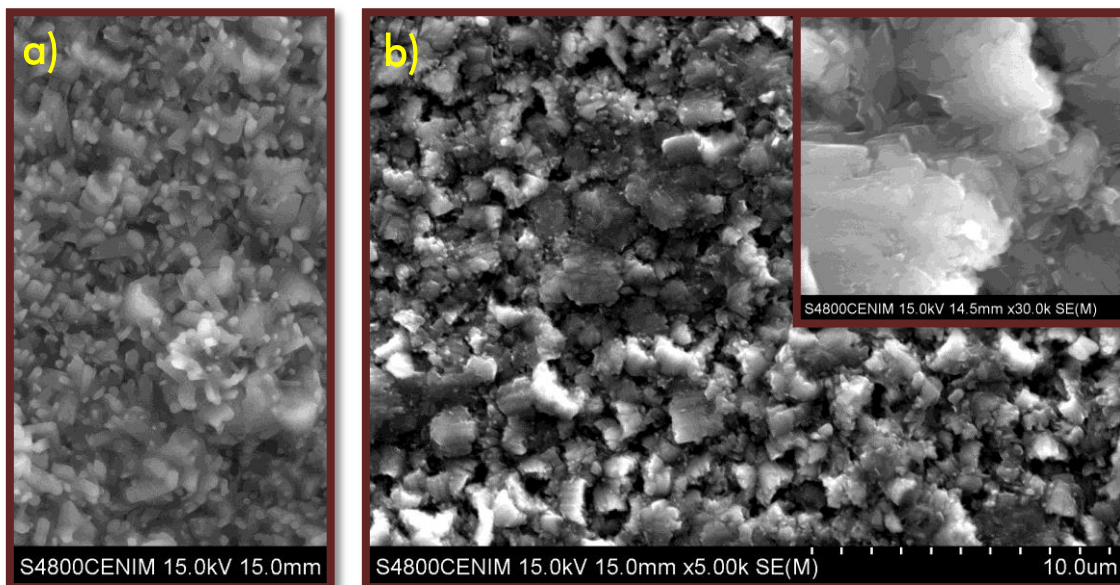
#### 4.4.1.3 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 49b se observa la micrografía obtenida mediante SEM de la muestra a la cual se le aplicó el TCQ sobre el TiO<sub>2</sub> comparadas con la obtenida para la película de este óxido, en donde se observa el cambio en la morfología de la misma, pues ya no es posible observar las varillas presentes en la película de TiO<sub>2</sub>, ya que aparecen algunas partículas en forma de “hojuelas” distribuidas sobre toda la superficie de la muestra; en la magnificación mostrada en la parte superior derecha de esta misma Figura se puede observar de una forma más detallada la superficie de la muestra, en donde se logran ver además segmentos muy planos; este cambio tan radical puede deberse a dos cosas principalmente: a) la acción del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sobre el TiO<sub>2</sub> y b) al depósito, en caso de que se haya formado, de CeO<sub>2</sub> sobre el TiO<sub>2</sub>.

Sin embargo, Wang *et al* [62] reportan que este mismo tipo de morfologías para muestras de la aleación Ti6Al4V que han sido tratadas térmicamente por encima de



los 750 °C, por lo que es posible que la muestra analizada, pudo no haber tenido un control en la temperatura o el tiempo de exposición durante el tratamiento.



**Figura 49.** Micrografías de SEM para a)  $\text{TiO}_2$  y b)  $\text{TiO}_2$  – TCQ con magnificación en la parte superior derecha.

La identificación y cuantificación de la composición elemental de las áreas en donde se presentan las “hojuelas” se realizó un análisis mediante Espectroscopía De Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés de *energy dispersive X-ray spectroscopy*); cabe mencionar que este análisis se realiza dentro de la misma cámara del equipo de SEM.

En la Figura 50 se presentan los resultados del análisis por EDS de las muestras con TT-TCQ. De acuerdo a lo obtenido y al igual que los resultados de XRD fue imposible la detección del Ce, ya que en el conteo generado los elementos identificados únicamente fueron: Ti, Al, V y O, este último con una intensidad relativamente alta debido a que la muestra analizada contiene, como ya se hizo mención anteriormente, una película de  $\text{TiO}_2$ .

El hecho de no poder identificar al Ce, se puede deber al límite de detección del equipo con el que se realizó el análisis. Para descartar que la presencia del  $\text{TiO}_2$  esté generando un problema en cuanto a la identificación del Ce, una muestra en estado



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de recepción fue tratada químicamente para analizar el recubrimiento obtenido con dicho tratamiento, sin embargo, y a pesar de observar el cambio de coloración a amarillo paja del  $\text{CeO}_2$  tal y como lo describe *Hilton et al* [72], no fue posible su identificación. Este resultado se muestra en la Figura 51 en donde se puede observar a la izquierda el área de análisis y en la derecha el espectro de EDS.

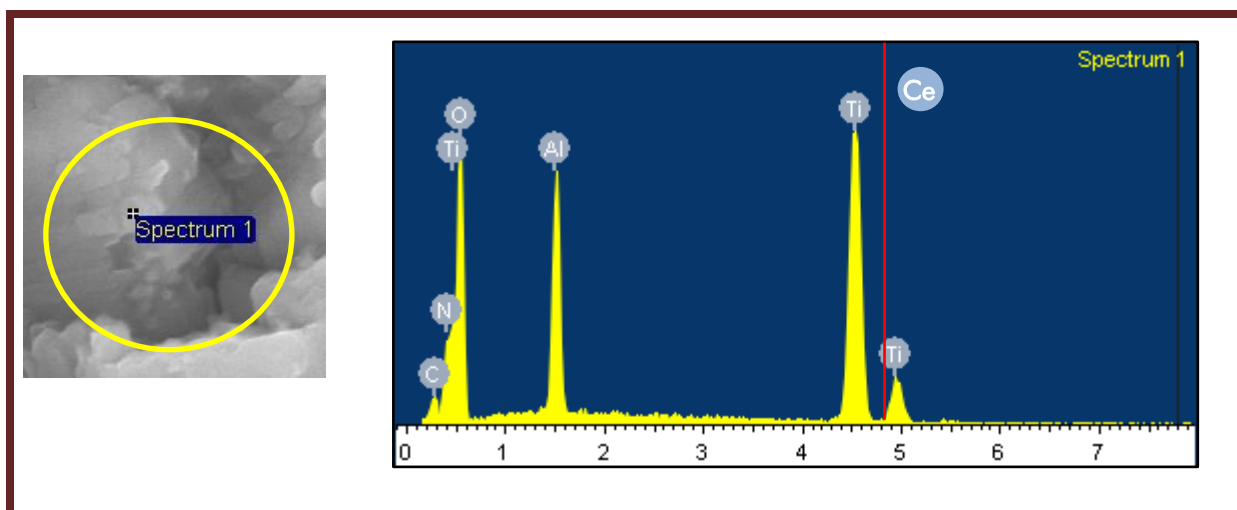


Figura 50. Análisis EDS para la muestra de TCQ –  $\text{TiO}_2$ .

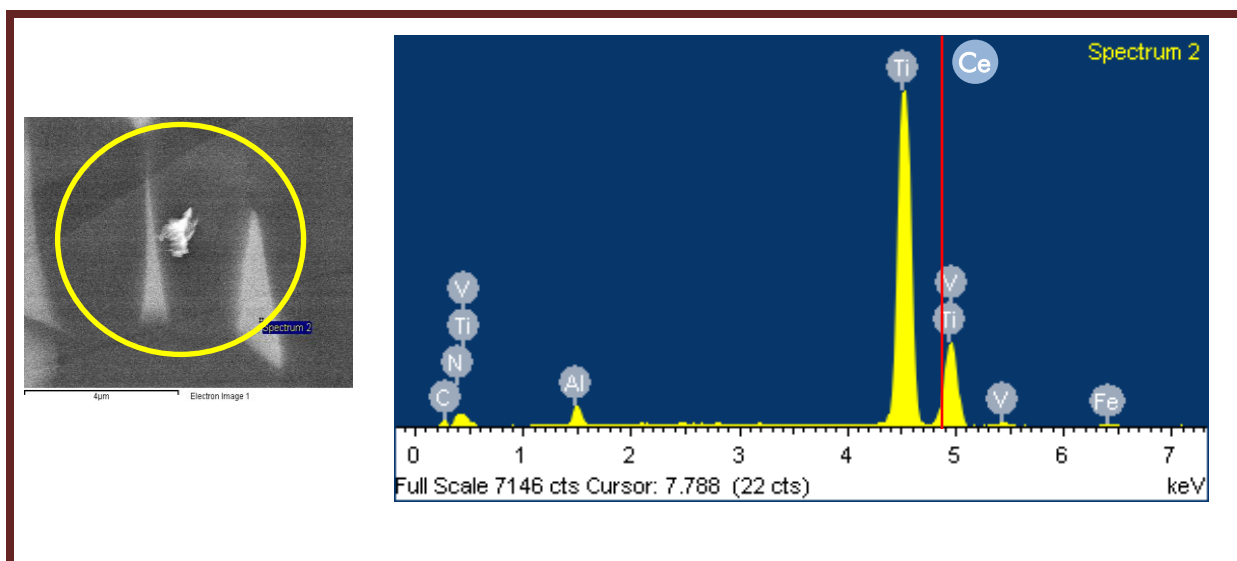
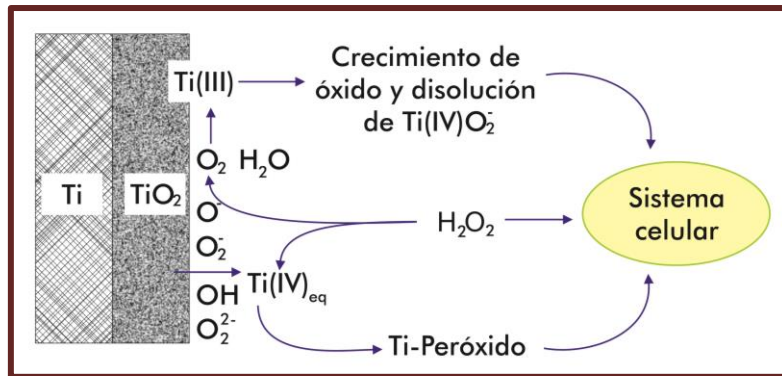


Figura 51. Análisis EDS para la muestra de TCQ –  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ .

Con los resultados obtenidos mediante estas técnicas de caracterización y sobre todo con las micrografías de SEM no se puede asegurar la existencia del  $\text{CeO}_2$  como el recubrimiento obtenido a partir de los tratamientos de conversión, debido a que no se

muestras las señales correspondientes al Ce (señaladas con una línea roja en los resultados del análisis de EDS). La modificación de la superficie de la muestra tratada químicamente (Figura 49b) se puede atribuir a la presencia del  $H_2O_2$  utilizado durante el TCQ, pues varios autores que han estudiado la influencia de este compuesto, explican que cuando el  $TiO_2$  y el  $H_2O_2$  son mezclados se observa un desprendimiento de oxígeno, como producto de la descomposición del peróxido de hidrógeno, formándose un complejo de Ti (IV) –  $H_2O_2$  [73]. Tomando en cuenta lo anterior y de acuerdo a *Hinton et al* [72] quienes mencionan que el  $CeO_2$  se deposita en zonas preferencialmente catódicas, esta sea la razón por la cual el  $CeO_2$  no se haya depositado sobre el  $TiO_2$  ya que la evolución del  $O_2$  se lleva a cabo, en este caso, en las zonas catódicas, inhibiendo así el proceso de depósito del  $CeO_2$ .

El análisis de la interacción del  $H_2O_2$  con el titanio ha sido estudiado para explicar la funcionalización de la superficie de este material, *Tegnvall et al* proponen un esquema de las interacciones entre el titanio metálico y el peróxido de hidrógeno (Figura 52), en donde concluyen que con la adición de este compuesto se lleva a cabo una activación superficial, que ayuda a integración con el sistema celular una vez implantado el material en el cuerpo humano [74].

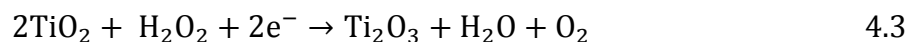


**Figura 52.** Vista esquemática de las interacciones entre el titanio metálico y el peróxido con las células [74].

En el esquema también se puede observar cómo es que los autores definen la presencia del  $O_2$  en la superficie del  $TiO_2$ , como pasos del proceso de interacción con las células. Sin embargo, en otros estudios [73], proponen que en la interacción del

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

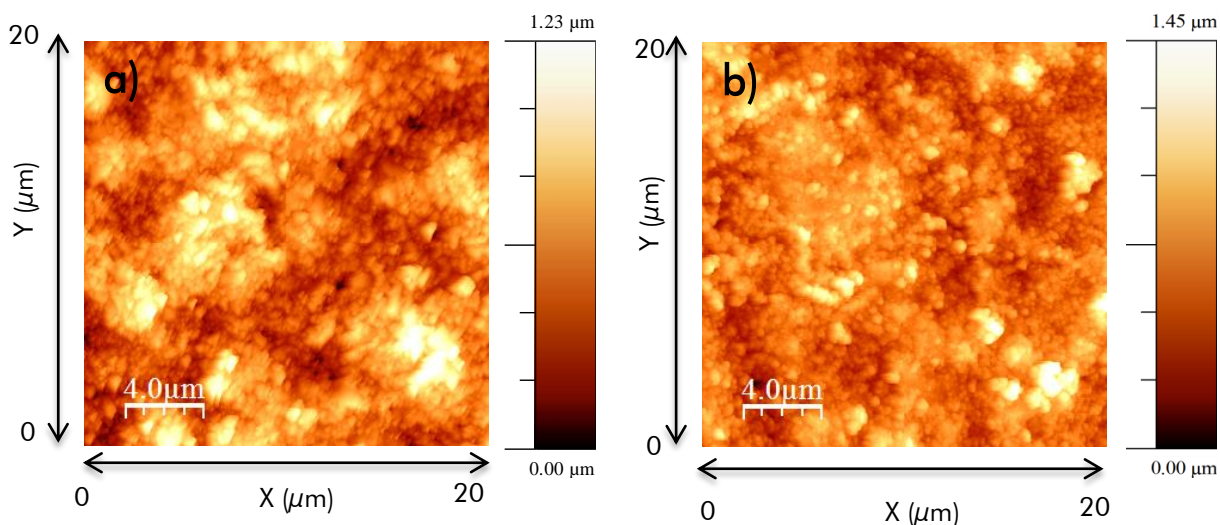
TiO<sub>2</sub> con el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se pueden llevar a cabo reacciones químicas que producirían en cualquier momento la formación de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como se muestra a continuación:



Si se toma en cuenta la reacción propuesta por estos autores, en donde nuevamente se observa el desprendimiento del O<sub>2</sub>, el óxido de titanio III se tuvo que haber identificado mediante la técnica de XRD, lo cual tampoco fue posible detectarlo, por lo que se descarta esta suposición.

### 4.4.1.4 Microscopía de fuerza atómica

En la Figura 53b se muestran las imágenes de la topografía de la muestra de TiO<sub>2</sub> – TCQ comparándola con la imagen obtenida para el TiO<sub>2</sub> (53a), donde se puede observar una similitud en ambas muestras en cuanto a la topografía, pero no en cuanto a la rugosidad, ya que esta disminuye con la aplicación del TCQ. En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos con esta técnica.



**Figura 53.** Imágenes AFM de a) TiO<sub>2</sub> y b) TCQ - TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 13.** Rugosidades de las películas de  $\text{TiO}_2$  y TCQ usando el WSxM 4.0.

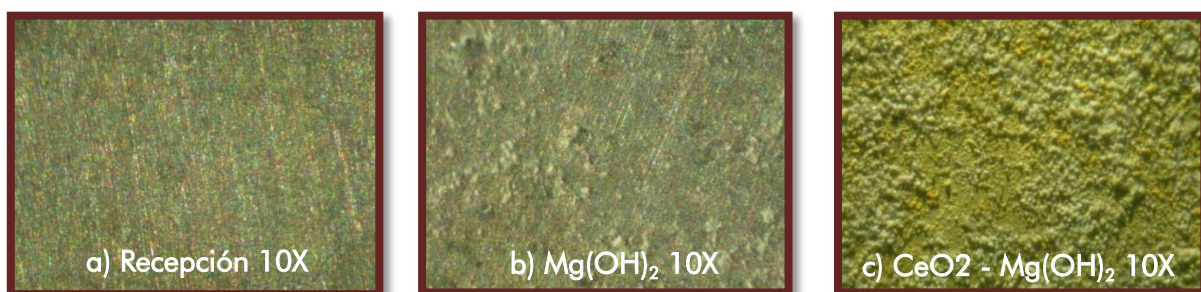
Muestra	Parámetro	
	Rugosidad promedio (Ra)	Rugosidad cuadrática (Rq)
$\text{TiO}_2$	174.4 nm	214.1 nm
TCQ – $\text{TiO}_2$	144.9 nm	185.8 nm

La disminución de la rugosidad puede ser otro factor para determinar el depósito del complejo anteriormente comentado  $\text{Ti (IV) - H}_2\text{O}_2$  sobre el  $\text{TiO}_2$ , pues la topografía es muy similar y la pequeña disminución de la rugosidad se puede atribuir al cambio en la superficie provocado por la interacción de la muestra con el  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 4.4.2 Depósito de $\text{CeO}_2$ sobre MgAZ31 desnudo

##### 4.4.2.1 Microscopía óptica

En la Figura 54 se muestran las imágenes obtenidas por el microscopio óptico para las muestras de magnesio, en las que se pueden observar el cambio en la superficie con la aplicación de los tratamientos de conversión, pues la muestra con la película de  $\text{CeO}_2$  tiene un coloración amarilla, típico para los depósitos de este óxido [55, 72].



**Figura 54.** Imágenes obtenidas por Microscopía Óptica a) en estado de recepción, b) con  $\text{Mg(OH)}_2$  y c) con  $\text{CeO}_2 - \text{Mg(OH)}_2$ .

Asimismo, se pueden observar aglomeraciones en algunas partes de la superficie de la muestra, estas aglomeraciones corresponden al  $\text{CeO}_2$  ya que éstas no se presentan en la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; no encontrándose distribuidas sobre toda la superficie de la muestra. Cabe señalar que es en esta aleación en donde son más significativos los cambios superficiales con la aplicación del  $\text{CeO}_2$  comparado con las muestras de la aleación de titanio; esto se debe a que la superficie del magnesio es mucho más reactiva que la del titanio, lo que en cierta forma ayuda a la formación de la película del óxido de cerio.

### 4.4.2.2 Difracción de rayos X

Como se habían observado las aglomeraciones de  $\text{CeO}_2$  sobre la superficie de la muestra con la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , en primera instancia se esperaba que al caracterizar la muestra mediante difracción de rayos X era muy probable que se observaran las señales correspondientes al  $\text{CeO}_2$ , lo cual no ocurrió. En la Figura 55 se observan los difractogramas correspondientes a las muestras de MgAZ31, con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ , en donde de acuerdo a la carta cristalográfica 03-065-4596, las señales corresponden únicamente al Mg, por lo que al igual que pasó con las muestras de la aleación de titanio, el espesor del recubrimiento de  $\text{CeO}_2$  es muy delgado y mediante esta técnica no es posible detectarlo.

Debido a los problemas presentados en la detección del cerio mediante difracción de rayos X, las muestras se analizaron mediante otras técnicas con la finalidad de complementar los resultados y poder conocer la naturaleza del recubrimiento obtenido sobre la superficie de la aleación de magnesio.

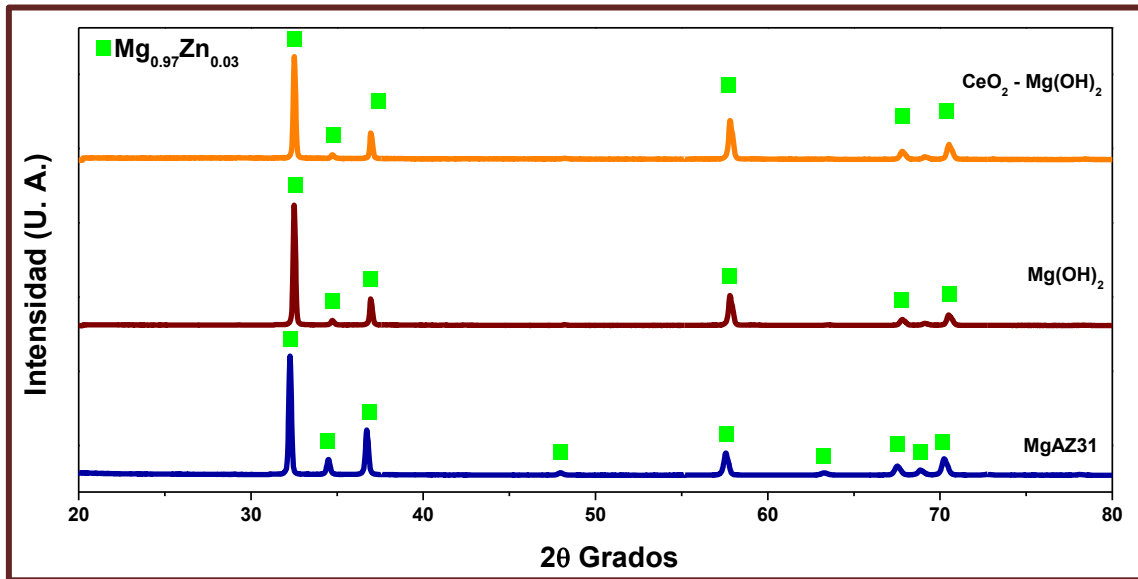


Figura 55. Patrones de difracción para las distintas muestras analizadas de MgAZ31

#### 4.4.2.3 Microscopía electrónica de barrido

Para observar la distribución del  $\text{CeO}_2$  sobre la superficie de la muestra de magnesio con la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , se realizó un análisis por Microscopía Electrónica de Barrido; en la Figura 56 se muestran las imágenes correspondientes a las micrográficas obtenidas para la muestra con  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ , en donde aparecen unas partículas las cuales tienen forma tipo esfera; en algunas partes se encuentran acumuladas y en otras individualmente. Sin embargo, también se puede observar que la superficie presenta grietas, atribuido de igual manera al pre-tratamiento que tienen las muestras antes de analizarlas en el SEM [68, 69].

Esta muestra se comparó con la muestra de la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  para observar si aún se lograban ver las líneas de lijado; en un acercamiento realizado a una zona en donde había menos partículas de  $\text{CeO}_2$ , se observa que las grietas están más pronunciadas en la misma dirección de las líneas de lijado, estos resultados se presentan en la Figura 57.



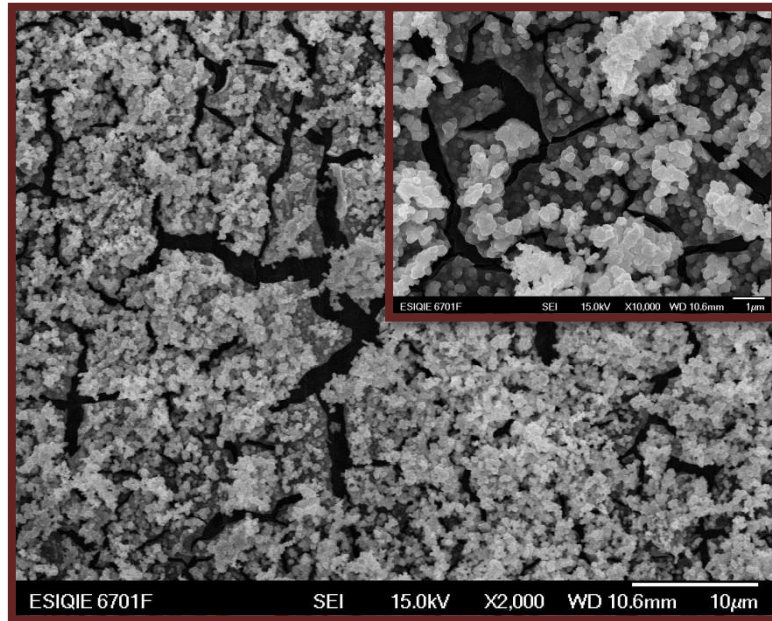


Figura 56. Micrografía de SEM a 2000 aumentos para la muestra de MgAZ31 con  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ , en la parte superior derecha una magnificación a 20000 aumentos.

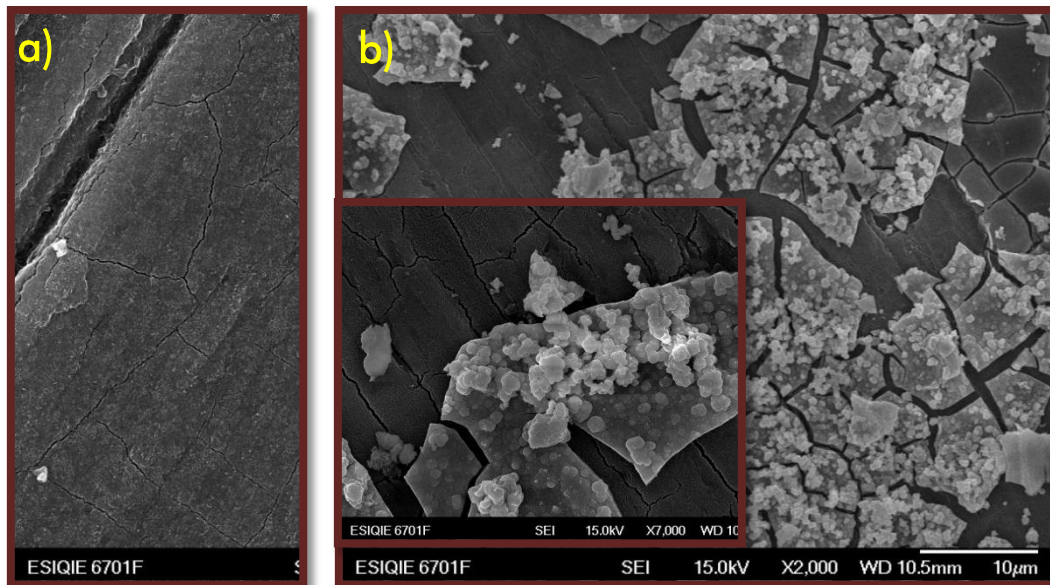


Figura 57. Micrografías de las muestras a)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y de b)  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ .

En principio, se dedujo que lo observado en las zonas cuarteadas era el sustrato (MgAZ31), por lo que se realizó un análisis de EDS en dos zonas: una en donde se encuentran las acumulaciones de partículas de  $\text{CeO}_2$  y la segunda en donde hay una

ausencia de las mismas, con la finalidad de corroborar lo anteriormente planteado. En la Figura 58 se presentan los resultados obtenidos de la identificación elemental para cada una de las áreas seleccionadas. Como se puede apreciar en ambos casos se detecta la presencia del Ce y el O; tal y como se esperaba con un conteo menor comparado con el área en donde predominan las partículas esféricas de  $\text{CeO}_2$ ; con base a lo anterior, se puede proponer un crecimiento del recubrimiento de  $\text{CeO}_2$  sobre el sustrato de MgAZ31, el cual se presenta en la Figura 59; el planteamiento del proceso de crecimiento se basa en las imágenes observadas mediante SEM-EDS, sin considerar las reacciones químicas que intervienen para la obtención del óxido de cerio.

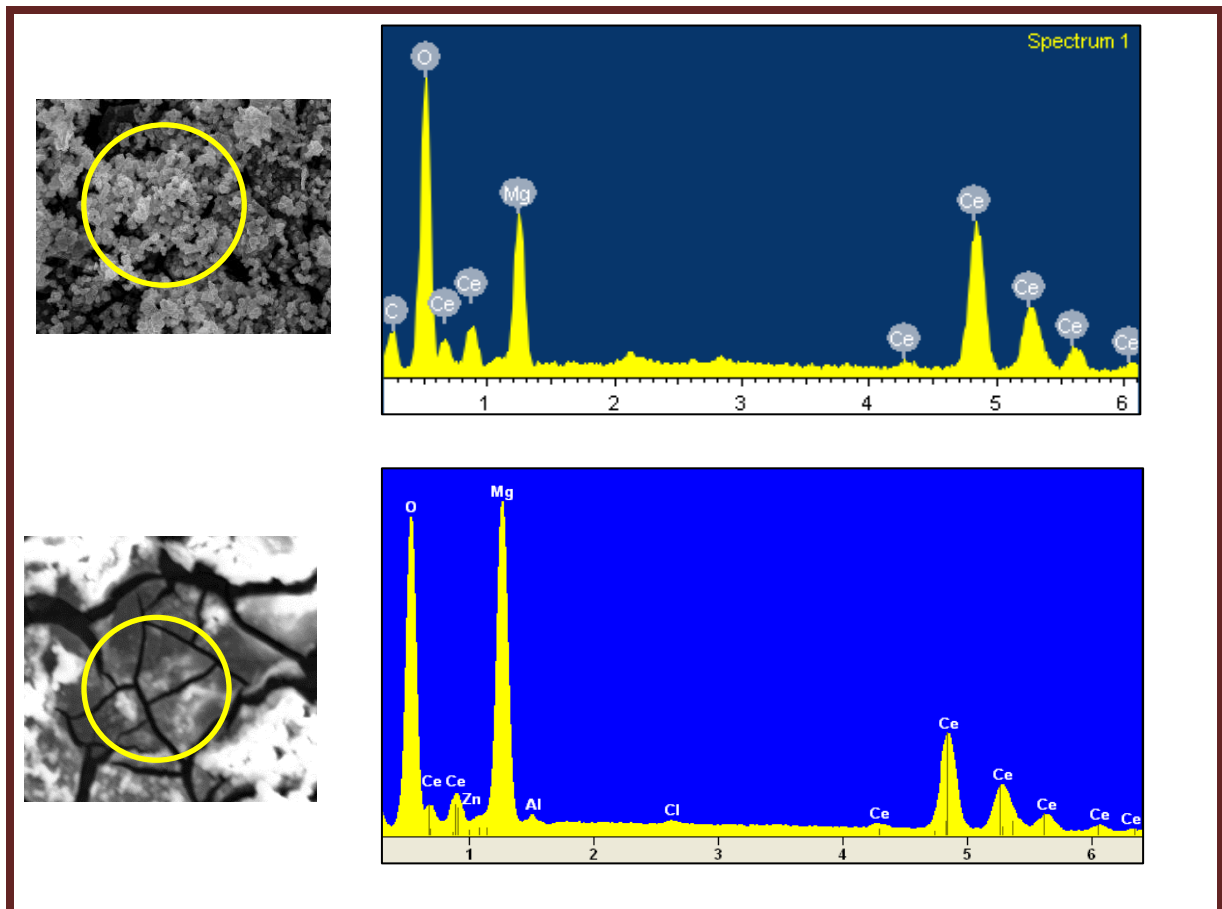


Figura 58. Resultados de EDS para a) partículas esféricas de  $\text{CeO}_2$  y b) zona sin partículas de  $\text{CeO}_2$  cuarteada.





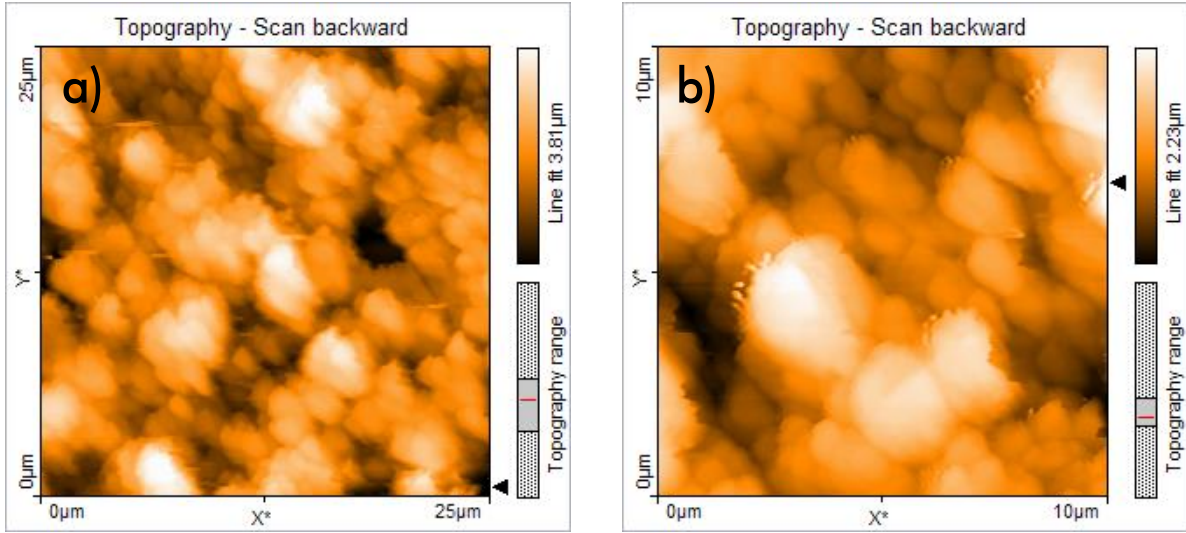
**Figura 59.** Crecimiento del  $\text{CeO}_2$  sobre la aleación del MgAZ31.

Como se puede observar en los espectros de EDS se detecta en ambas zonas la presencia del Ce, lo cual quiere decir que primeramente se forma un recubrimiento sólido de  $\text{CeO}_2$  para después depositarse partículas de este mismo óxido en forma de aglomerados. La adición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  favorece e intensifica la formación del  $\text{CeO}_2$  sobre la superficie de la muestra, esto se corrobora con lo reportado por *Dabala et al*, en donde aseguran que dependiendo de la cantidad de peróxido agregado será el espesor de la película obtenida [75].

#### 4.4.2.4 Microscopía de fuerza atómica

En la Figura 60a se observan las imágenes que se obtuvieron con el Microscopio de Fuerza Atómica en un área de barrido de  $625 \mu\text{m}^2$  ( $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$ ) en donde al igual que las imágenes de SEM, se observa la diferencia con respecto a las muestras con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ya que la topografía es globular y de hecho para la imagen 60b en donde el área de barrido fue de  $100 \mu\text{m}^2$  ( $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ ), se detallan mejor las partículas de  $\text{CeO}_2$ .

De acuerdo a las imágenes resultantes, en estas también es posible identificar acumulaciones de forma globular, pues en cualquiera de las dos imágenes se observan partículas de  $\text{CeO}_2$ . En la Tabla 14 se muestran los resultados de las rugosidades (promedio y cuadrática) para la muestra de  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ , comparándola con las rugosidades obtenidas para la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



**Figura 60.** Imágenes de AFM del recubrimiento de  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$  sobre el sustrato de MgAZ31 a distintas áreas de barrido.

**Tabla 14.** Rugosidades obtenidas de la película de  $\text{CeO}_2$  comparada con la muestra de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a partir del NANOSURF 1.3.

Muestra	Parámetro	
	Rugosidad promedio ( $R_a$ )	Rugosidad cuadrática ( $R_q$ )
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	95.3 nm	116.7 nm
$\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$	817.5 nm	961.2 nm

Como se puede observar en la Tabla, existe un notable aumento en las rugosidades con el depósito del  $\text{CeO}_2$  con respecto a la muestra del hidróxido. La diferencia entre los puntos más altos y bajos mostrados durante la medición se deben principalmente a las zonas del recubrimiento sólido de  $\text{CeO}_2$  con respecto a las partes más altas de las partículas de Cerio depositadas sobre la superficie.

Con estos últimos resultados mostrados termina la parte de caracterización superficial de los recubrimientos de  $\text{CeO}_2$  sobre las muestras de las aleaciones en estudio, en donde se pudo observar el diferente comportamiento que tienen los tratamientos de

conversión química de acuerdo al sustrato en donde son aplicados, ya que mientras que para las muestras de  $\text{TiO}_2$  con la aplicación de los TCQ solo se observó el cambio morfológico de la superficie sin lograr identificar plenamente el  $\text{CeO}_2$  obtenido con estos tratamientos, para el caso de las muestras de MgAZ31, tanto la formación del recubrimiento y el depósito de partículas esféricas de  $\text{CeO}_2$  en muchas zonas de la superficie de la muestra, fue más fácil la identificación del  $\text{CeO}_2$  a través de las técnicas utilizadas, especialmente EDS.

Una vez analizados de forma morfológica, estructural y químicamente los recubrimientos, estos fueron evaluados mediante técnicas electroquímicas. En la siguiente sección se presentan los resultados correspondientes a la evaluación de los diferentes recubrimientos obtenidos sobre las muestras de las aleaciones en estudio.

#### 4.5 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL TCQ – MÉTODOS EN AUSENCIA DE ELECTROLITO

En esta sección se analizan los resultados obtenidos del comportamiento electroquímico del TCQ mediante técnicas en las cuales no existe un medio agresivo, estas técnicas son: Sonda Kelvin de barrido, microscopía electroquímica de barrido e impedancia localizada.

##### 4.5.1 Evaluación del TCQ sobre $\text{Ti6Al4V}$

###### 4.5.1.1 Sonda Kelvin de barrido

En la Figura 61 se observan los mapas de potencial para las muestras de la aleación de titanio; en la zona de análisis para la muestra referencia de  $\text{Ti6Al4V}$  (61a), la distribución de potenciales es equipotencial (diferencia de 15 mV), notándose un incremento de éste al inicio del área estudiada. Caso contrario ocurre con la muestra de  $\text{TiO}_2$  (Figura 61b) ya que en estas se puede observar que la diferencias de

potenciales principalmente se da en un área en específico (a 2400  $\mu\text{m}$  en el eje de las equis), de alrededor 40 mV. El punto más importante en estas dos muestras es el desplazamiento en dirección positiva del potencial de la referencia con respecto a la muestra con  $\text{TiO}_2$ ; esta diferencia de potenciales es de aproximadamente 260 mV, este comportamiento también lo describe *Billi et al* [32].

El desplazamiento hacia valores más positivos de potencial de la muestra de  $\text{TiO}_2$  con respecto a la muestra en estado de recepción conlleva a una mayor estabilidad en la superficie de las muestras [32].

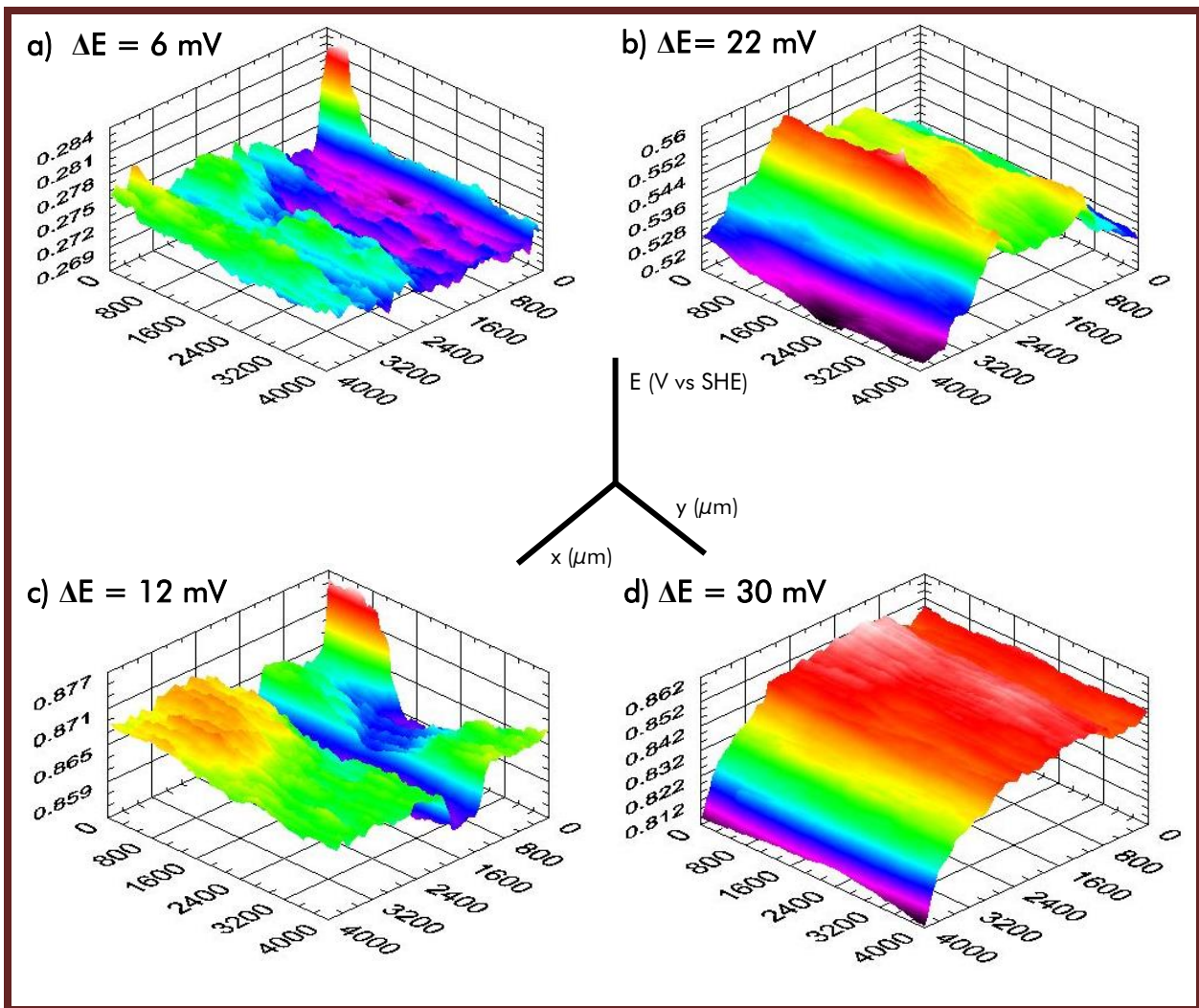


Figura 61. Mapas de potencial de a)  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ , b)  $\text{TiO}_2$ , c) TCQ y d)  $\text{TCQ-TiO}_2$  obtenidos mediante Sonda Kelvin de barrido.

En la Figura 61c se presenta el mapa de potencial para las muestras en estado de recepción a la que se le aplicó el tratamiento de conversión química, en donde se aprecian lecturas de potencial de alrededor de 870 mV de manera equipotencial, estos mismos valores son los que se muestran en la Figura 61d que corresponde a la muestra de  $\text{TiO}_2$  – TCQ. El cambio más significativo en este análisis son los casi 300 mV de diferencia entre el potencial de esta última muestra con respecto a la muestra con el tratamiento térmico y los 560 mV de diferencia contra la muestra de referencia.

Con los resultados presentados se muestra la existencia de una interfaz que no ha podido ser identificada con técnicas de caracterización, pero que, en principio con los valores de potencial presentados los cuales son muy similares tanto en la muestra a la que solo se le aplicó el tratamiento de conversión química, como a la muestra con la película de  $\text{TiO}_2$ , es posible que se haya modificado la superficie de tal forma que exista un cambio del potencial hacia valores más positivos.

### 4.5.1.2 Microscopio electroquímico de barrido

En esta técnica se utilizó una solución PBS (*phosphate-buffered saline*), una solución que al igual que la solución de Hank's simula los fluidos del cuerpo, a la cual se le añadió ferrocianuro potásico 10mM para actuar como mediador electroquímico en la punta.

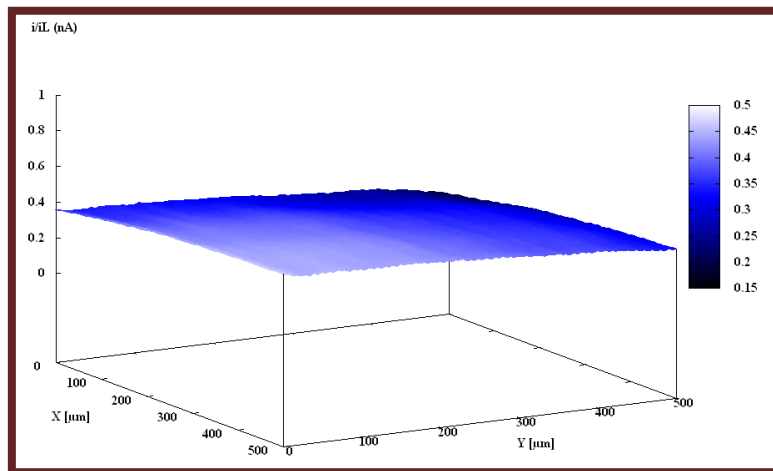
Uno de los primeros resultados que se obtuvo con esta técnica fueron las intensidades de corriente límite, en la Tabla 15 se muestran los datos del potencial aplicado a la punta y su valor de corriente con la que se permite la difusión limitada a la oxidación del ferrocianuro en la punta.

**Tabla 15.** Potencial aplicado a la punta del microelectrodo con el valor de intensidad de corriente límite registrado.

Muestra	Potencial aplicado	Intensidad de corriente límite.
Recepción	0.4 V	28.5 nA
TT 750 °C	0.4 V	31.9 nA
TCQ	0.4 V	29.3 nA
TT + TCQ	0.4 V	32.4 nA

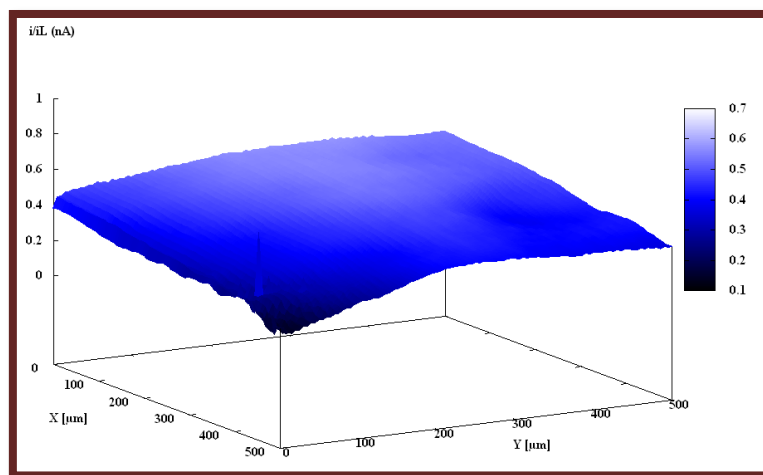
Estos valores de intensidad de corriente límite son importantes, ya que una vez obtenidos los mapas de intensidad de corrientes de las áreas analizadas se normalizarán con estos valores, para obtener entonces mapas con las intensidades netas.

En la Figura 62 se muestra el mapa de intensidad de corriente de la muestra de la aleación Ti6Al4V sin ningún tratamiento, en él se puede observar que es muy uniforme, sin presentar sitios en donde exista un aumento en la intensidad de corriente, esto se debe principalmente a la mezcla de óxidos de titanio que se forman en la superficie de la muestra, la cual le brinda esta estabilidad. Los valores de corriente para esta muestra se encuentran entre 0.25 nA y 0.4 nA, por lo que la diferencia entre los puntos de corriente más altos contra los más bajos es muy pequeña. *Billi et al* reportan mapas de densidad de corriente de esta aleación en estado de recepción y tratadas térmicamente antes y después de un análisis de desgaste, en este mismo artículo hacen mención a la gran estabilidad que presenta la aleación cuando se encuentra en estado de recepción [32].



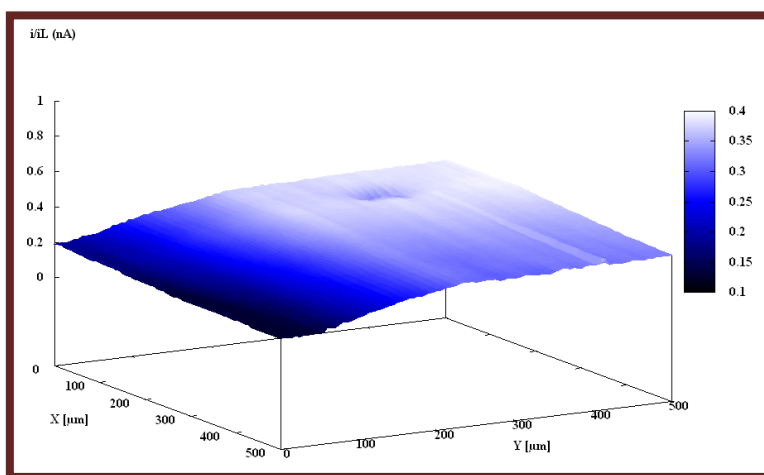
**Figura 62.** Mapa de intensidad de corriente de la muestra Ti6Al4V en estado de recepción.

En el mapa de intensidad de corriente que se obtuvo de la muestra con  $\text{TiO}_2$  el cual se observa en la Figura 63 registra valores en un intervalo de 0.1 a 0.7 nA, registrándose un valor de aproximadamente 0.4 nA de intensidad de corriente para toda la superficie analizada, ya que la película de  $\text{TiO}_2$  que se obtuvo le confiere a la muestra de la aleación una mayor estabilidad superficial. De igual forma se puede observar que el comportamiento de la superficie es general para toda el área analizada, no presentando zonas en donde aparezcan señales en donde la intensidad de corriente obtenga valores por encima de la escala con la que se trabajó.

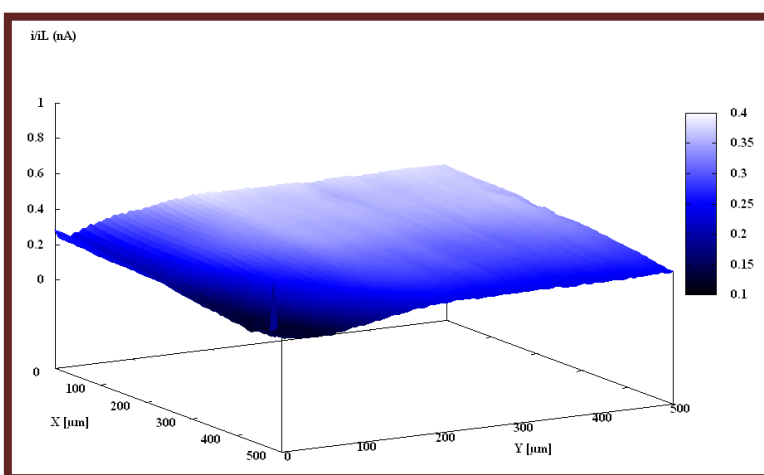


**Figura 63.** Mapa de intensidad de corriente de la muestra de  $\text{TiO}_2$ .

Las dos muestras con TCQ que se observan en las Figuras 64 y 65 presentan la misma escala de intensidad de corriente (0.1 nA – 0.4 nA) y su comportamiento superficial, durante todo el barrido, podría decirse que es el mismo, debido a que ambas muestras han sido tratadas químicamente en presencia de H<sub>2</sub>O, por lo que los compuestos que se pudieron haber formado con el tratamiento muestran la misma respuesta durante el análisis.



**Figura 64.** Mapa de intensidad de corriente de la muestra con TCQ en material en estado de recepción.



**Figura 65.** Mapa de intensidad de corriente de la muestra de TCQ – TiO<sub>2</sub>.



### 4.5.2 Evaluación del TCQ sobre MgAZ31

#### 4.5.2.1 Sonda Kelvin de barrido

En la Figura 66 se muestra el mapeo de potenciales de la zona de análisis para las muestras de magnesio. Como era de esperar, con el comportamiento altamente reactivo del Mg, los valores de potenciales medidos son muy negativos para la muestra en estado de recepción (Figura 66a) de alrededor de -960 mV con variaciones de  $\pm 30$  mV, *Carboneras et al* comentan que estas variaciones principalmente pueden deberse a las diferentes heterogeneidades observadas en la microestructura, tales como partículas de óxidos y poros [76], lo cual también se puede atribuir en el presente debido los compuestos observados en el análisis metalográfico. En primera instancia, con la aplicación del anodizado superficial los valores del potencial disminuyeron por lo menos 400 mV, en dicha muestra la diferencia de potenciales es de 200 mV en toda el área analizada, lo que hace referencia a una distribución deficiente de la película de  $Mg(OH)_2$ , *Staiger et al* mencionan que esta película es ligeramente soluble en agua [44], por lo que la variación del potencial se puede deber a la disolución de este recubrimiento, pues el análisis se lleva a cabo en una atmósfera con una humedad relativa por encima del 99%.

Por otro lado, con la aplicación de los tratamientos de conversión química y la obtención del  $CeO_2$ , se esperaba que los potenciales alcanzaran valores más positivos, lo cual no sucedió, ya que como se puede apreciar en la Figura 66c los valores de potencial que corresponden a la película de  $CeO_2$  disminuyen por lo menos 50 mV, ésta disminución no representa un cambio muy significativo con respecto a la muestra en estado de recepción; sin embargo, no se había tomado en cuenta que cuando se lleva a cabo el tratamiento de conversión química, quedan residuos de  $Cl^-$ , provenientes del precursor que se utiliza ( $CeCl_3$ ), los cuales según *Staiger et al*, reaccionan con la superficie del magnesio para solubilizarlo y liberar  $H_2$ ,

eliminando el recubrimiento y dejando la superficie del magnesio expuesta [44], por lo que la respuesta obtenida mediante esta técnica es la del sustrato.

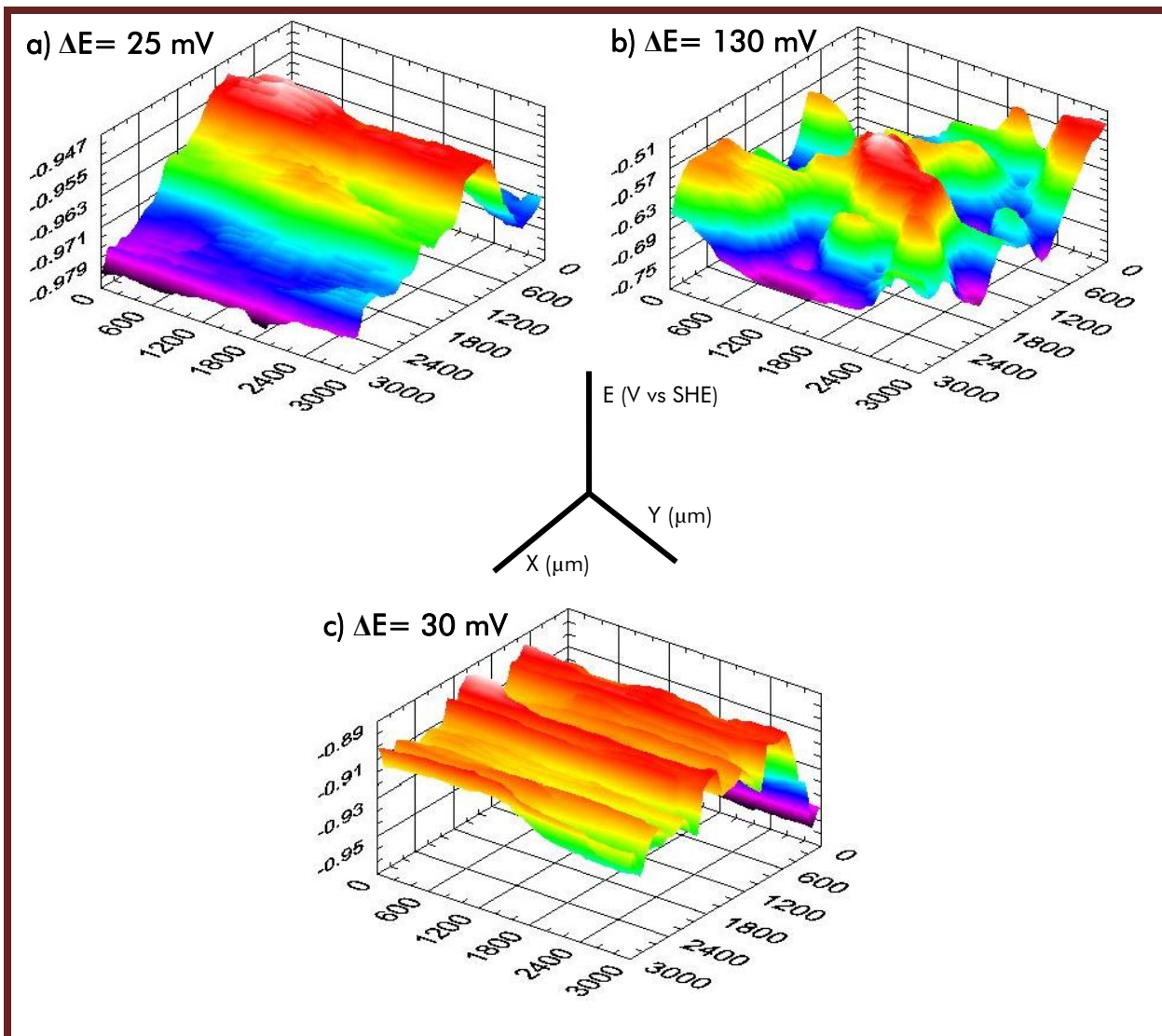


Figura 66. Mapas de potencial de a) MgAZ31, b)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , c)  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$  obtenidos mediante Sonda Kelvin de barrido.

#### 4.6 EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL TCQ – MÉTODO DE INMERSIÓN CONTINUA

En ésta sección se analizan los resultados obtenidos del comportamiento electroquímico de los TCQ inmersos en solución de Hank's durante 12 días para el

caso de las muestras de Ti6Al4V y 28 días para la aleación de MgAZ31; las técnicas con las que se evaluaron los recubrimientos son: Potencial a circuito abierto, Resistencia a la polarización, curvas de polarización e impedancia electroquímica.

### 4.6.1 Evaluación del TCQ sobre Ti6Al4V

#### 4.6.1.1 Potencial a circuito abierto

En la Figura 67 se muestran los resultados de OCP de las muestras de titanio con los tratamientos aplicados en cada una de las etapas, evaluados en inmersión continua durante 12 días. En esta imagen se puede observar el mismo comportamiento que se presentó en los resultados de SKP, que aunque en principio son técnicas con un fundamento diferente, muestran el mismo carácter ennobecedor de los tratamientos posteriores aplicados al sustrato desnudo, el cual al inicio de la prueba inmersión mostraba valores de potencial de alrededor de los -200 mV; *Chen et al* reportan el comportamiento del potencial con respecto al tiempo del Ti6Al4V en una solución de NaCl (-320 mV) [77], dicho potencial es muy semejante al reportado en este trabajo. Se pueden observar valores de potencial por encima de los 100 mV al principio de la prueba de inmersión hasta los 200 mV al final de la misma para la muestra de Ti6Al4V con el TCQ. La estabilidad mostrada corresponde a la película depositada con los TCQ, ya que en la muestra con TCQ – TiO<sub>2</sub> también se observa este mismo comportamiento; sin embargo, para este caso los valores de potencial medidos oscilan entre los 300 mV, es decir, aún más noble que la muestra únicamente con el TCQ. Este aumento en el potencial se le atribuye a la película de TiO<sub>2</sub> ya que como se puede observar en la misma Figura, la muestra a la cual únicamente tiene TiO<sub>2</sub>, presenta los valores de potencial más nobles de alrededor de los 400 mV; este potencial no permanece constante durante todo el tiempo de inmersión, ya que alcanza valores de por lo menos 250 mV al último día de la prueba.

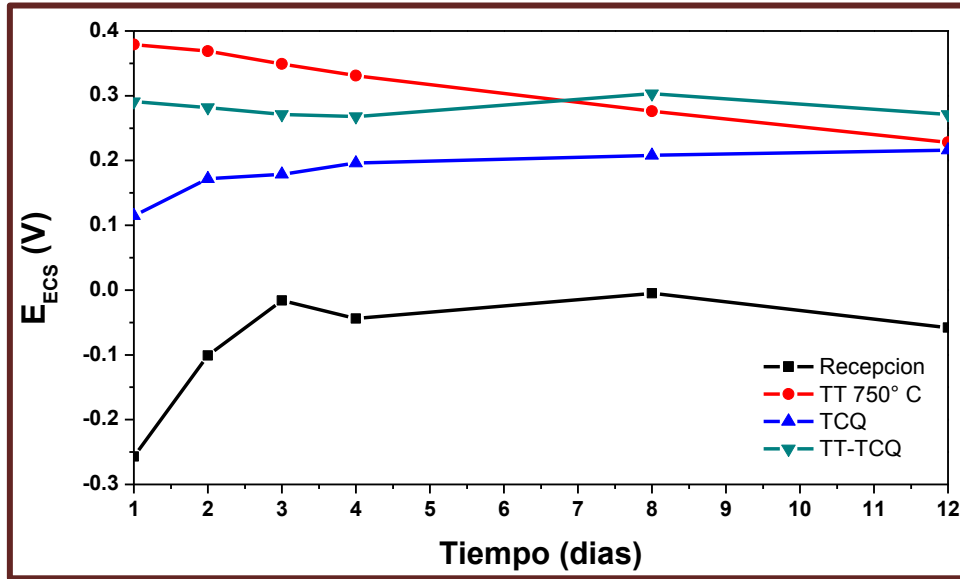


Figura 67. Potenciales en función del tiempo para las muestras inmersas en solución de Hank's.

Con la aplicación del TCQ sobre la superficie de la muestra de la aleación base titanio ofrece, termodinámicamente, una menor susceptibilidad al material a corroerse debido a los potenciales observados.

#### 4.6.1.2 Resultados de resistencia a la polarización

En la Figura 68 se observan los resultados de la evaluación de la resistencia a la polarización para cada muestra, donde se puede apreciar que los valores más altos corresponden al material en estado de recepción, mientras que los más bajos corresponden a los del TCQ sobre  $TiO_2$ . De igual forma los valores intermedios y que en algún momento pueden ser muy similares son los correspondientes para las muestras con el  $TiO_2$  y del TCQ.

En principio, y con el análisis de estos resultados, se puede observar que la muestra en estado de recepción es la que mayor resistencia a la polarización presenta debido, en gran medida, a la alta estabilidad superficial que presenta esta aleación cuando no se encuentra sometida a esfuerzos, ya que la película de óxidos que le brindan este

comportamiento no tiene una alta resistencia al desgaste y a la fricción. Los valores más pequeños de resistencia a la polarización los presentan las muestras con TCQ –  $\text{TiO}_2$ , esto como consecuencia de la activación superficial a la que se expone cuando se le agrega  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante el TCQ. Con estos resultados y tomando en cuenta lo observado con SEM es posible que se esté evaluando la superficie activa, dado que quedan sitios altamente activos debido a las reacciones que ocurren en la superficie, por lo que la disminución de resistencia a la polarización y por consiguiente un aumento a la velocidad de corrosión es más evidente en las muestras del TCQ.

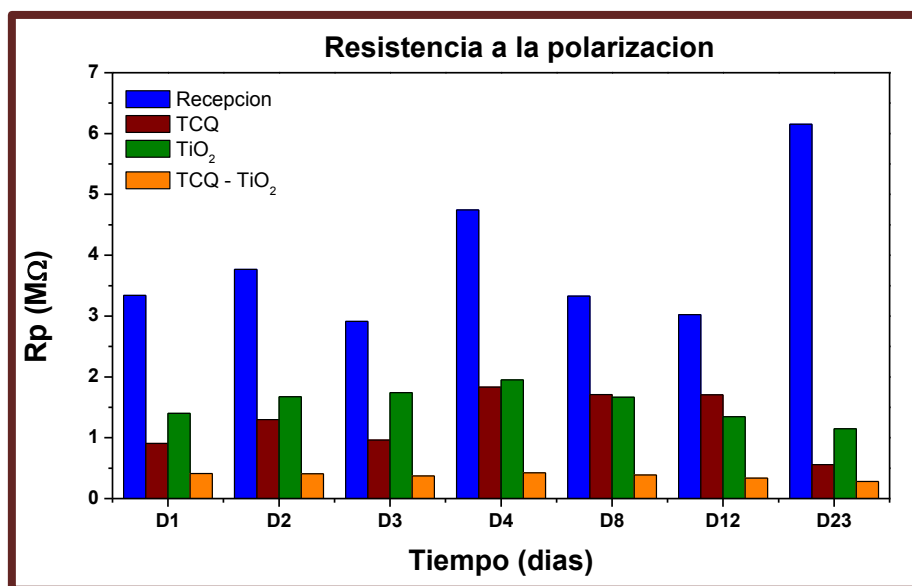


Figura 68. Gráfica de los resultados de resistencia a la polarización de las muestras de  $\text{Ti6Al4V}$  evaluadas en inmersión continua.

#### 4.6.1.3 Resultados de Impedancia electroquímica

En la Figura 69 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos durante las pruebas de impedancia electroquímica en el periodo de análisis, es decir, hasta los 12 días de inmersión.

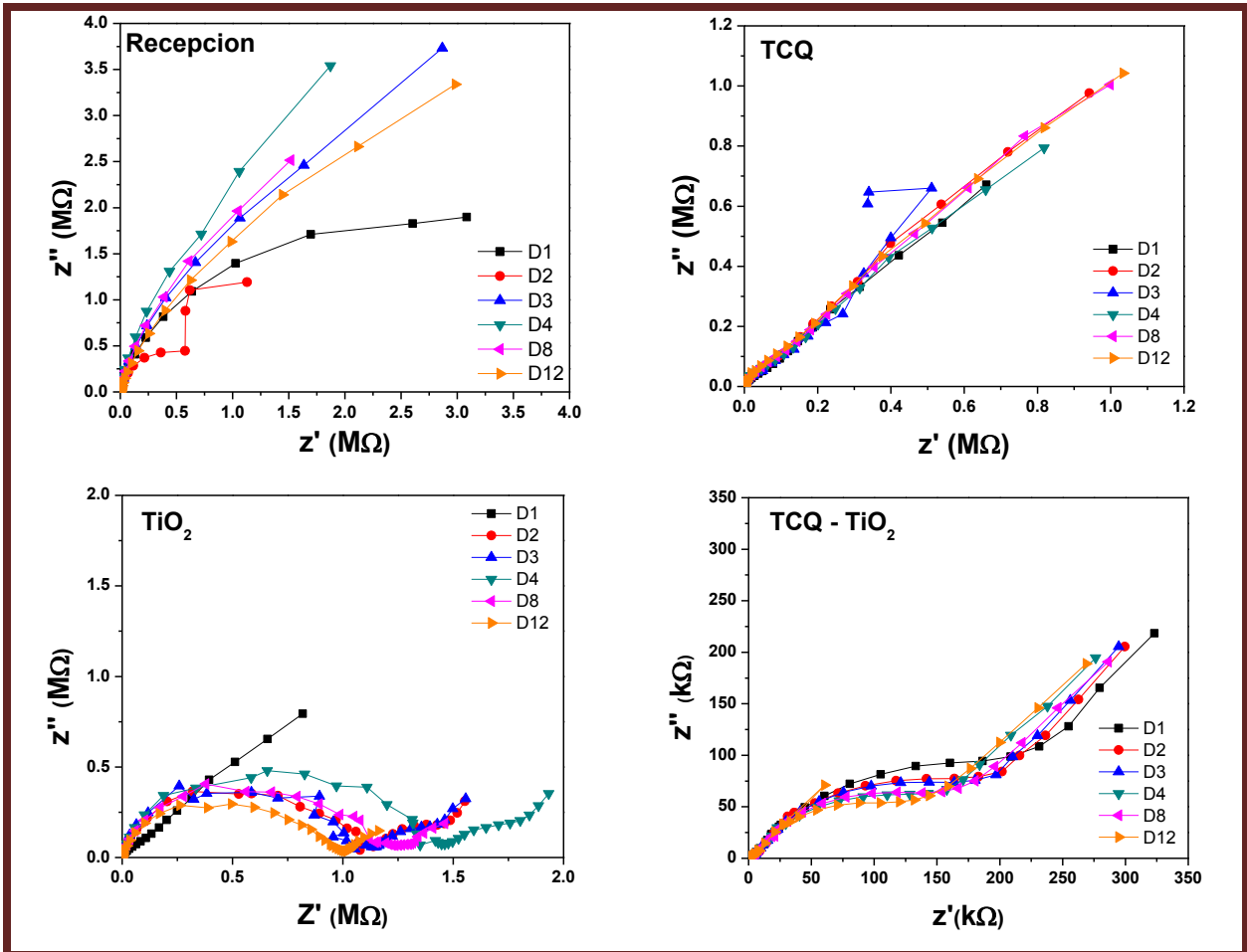


Figura 69. Diagramas de Nyquist para las muestras de la aleación de Ti6Al4V en estado de recepción, con TiO<sub>2</sub>, con TCQ y de TCQ – TiO<sub>2</sub>.

Para las cuatro muestras evaluadas se puede observar un comportamiento constante durante el tiempo de inmersión. En esta gráfica, la formación de un semicírculo se relaciona a un proceso en específico también llamado constante de tiempo; en el diagrama de Nyquist de la muestra en estado de recepción se observa solamente una constante de tiempo atribuida a la transferencia de carga (doble capa), la cual corresponde a la capa de los óxidos de titanio que se encuentra en la superficie de la muestra [78, 79].

En el diagrama de Nyquist correspondiente a la muestra con TiO<sub>2</sub>, se observan dos constantes de tiempo, atribuidas según *Barranco et al*, a la capa de este óxido y al

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

sustrato [38]. En la Figura 70 se muestran los diagramas de Bode para cada muestra, para un mejor entendimiento de este se distinguen tres regiones de frecuencias: 100 KHz a 100 Hz altas frecuencias, de 100 Hz a 1 Hz medianas frecuencias y menor a 1 Hz bajas frecuencias. En la muestra con  $\text{TiO}_2$ , la primera constante aparece a altas frecuencias, la cual se relaciona con la porosidad y al carácter protector de esta película, generada con el tratamiento térmico [38]; la alta resistencia muestra una alta resistencia a la corrosión, disminuyendo en la liberación de iones. En otros estudios, donde utilizan un medio electrolítico diferente, el comportamiento de la capa de  $\text{TiO}_2$  es muy semejante, alcanzado resistencias del orden de  $7 \times 10^5 \Omega$  [80], comparado con el del presente que son alrededor de  $1 \times 10^6 \Omega$ .

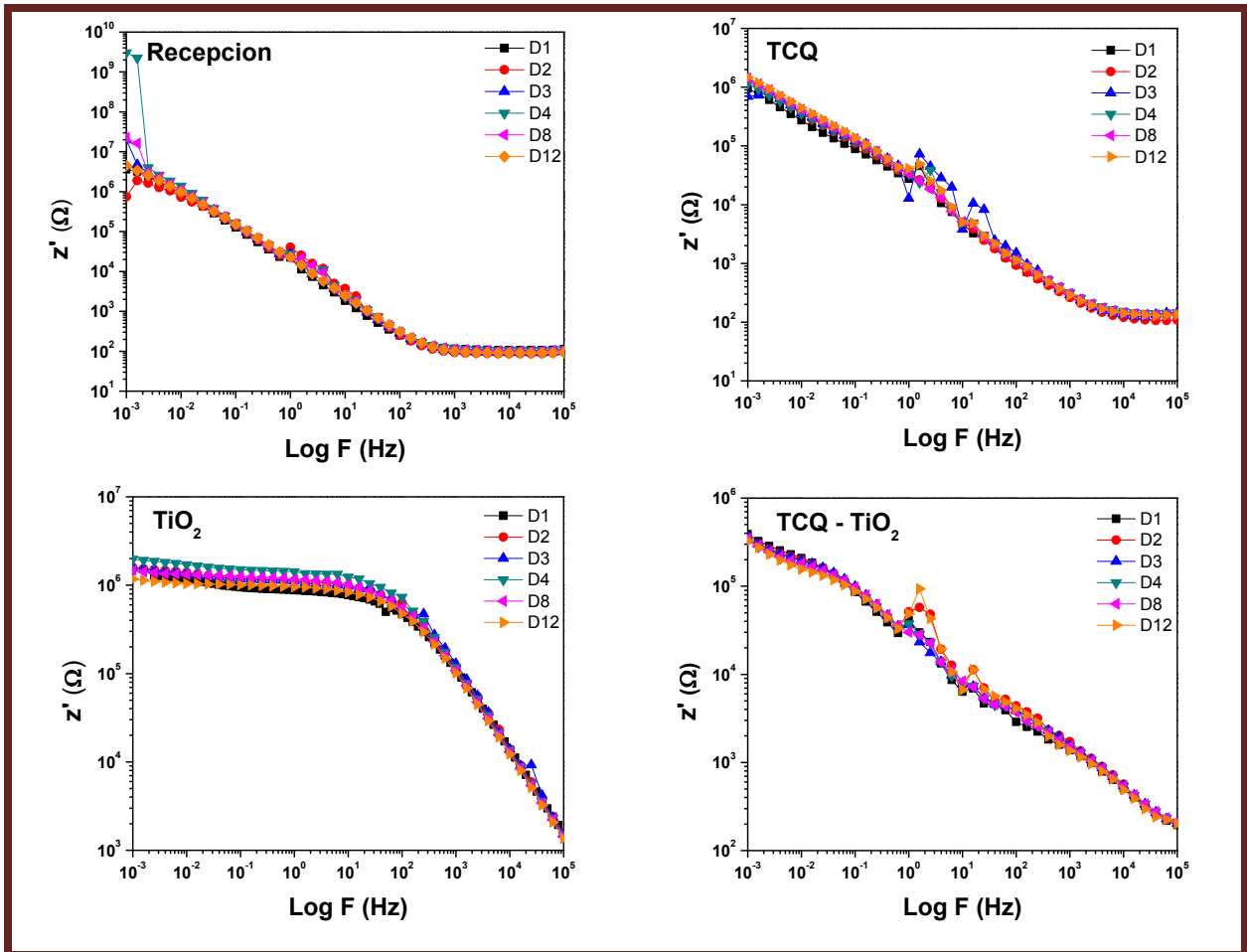


Figura 70. Diagramas de Bode para las muestras de la aleación de Ti6Al4V en estado de recepción, con  $\text{TiO}_2$ , con TCQ y de TCQ -  $\text{TiO}_2$ .

Un comportamiento constate también se puede observar para la muestra con el TCQ. En el diagrama de Nyquist se puede apreciar solamente una constante de tiempo, atribuida al compuesto que se haya depositado con el TCQ, de cierto modo, más definidas y constantes durante toda la evaluación. Puesto que ha sido tratada químicamente, en esta parte el  $H_2O_2$ , juega un papel muy importante, ya que se puede observar que la respuesta es muy semejante a la de la muestra en estado de recepción.

En los diagramas de Nyquist y de Bode que corresponden a la muestra con TCQ –  $TiO_2$  se pueden observar dos contribuciones, sin embargo la resistencia del recubrimiento es menor durante toda la evaluación, este comportamiento es muy semejante al observado en resistencia a la polarización. Diversos autores han evaluado el comportamiento electroquímico de la influencia que tiene el  $H_2O_2$  sobre el titanio, dando como resultado una disminución de la resistencia a lo largo del tiempo de al menos una orden de magnitud, con respecto a las muestras que no fueron expuestas al  $H_2O_2$  modificando la capa pasiva de la aleación [81, 82], disminuye su resistencia a la corrosión y, por lo tanto, aumenta la velocidad de corrosión.

Al igual que la gráfica de los valores de  $R_p$  (Figura 68) en donde los valores más altos corresponden a la muestra en estado de recepción, es muy importante remarcar que a pesar de que son técnicas diferentes ( $R_p$ : CD y EIS: CA), se observa el mismo comportamiento, ya que los valores de  $R_{TC}$  (resistencia a la transferencia de carga) son más altos comparados con la  $R_{REC}$  (resistencia del recubrimiento) de cada una de las modificaciones superficiales realizadas a la muestra de  $Ti6Al4V$ .

#### 4.6.1.4 Resultados de curvas de polarización cíclica.

En la Figura 71 se muestran las curvas de polarización cíclica para las tres muestras evaluadas en la solución de Hank's.



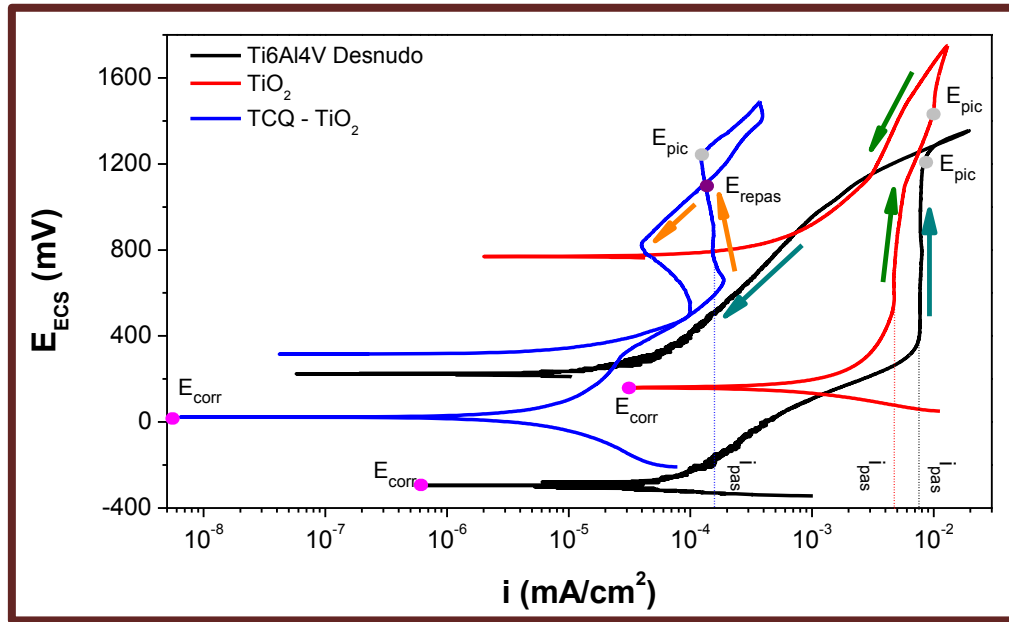


Figura 71. Curvas de polarización para las muestras de Ti6Al4V

De igual forma que en la gráfica de potencial a circuito abierto, en esta gráfica se puede observar el incremento del  $E_{corr}$  para las muestras tratadas, tanto térmica como químicamente. El sustrato desnudo presenta un  $E_{corr} = -275$  mV, mientras que para las muestras tratadas térmicamente ( $TiO_2$ ) el valor de  $E_{corr} = 155$  mV y un  $E_{corr} = 22$  mV para la muestra con  $TiO_2 - TCQ$ . Este comportamiento demuestra cómo los óxidos formados sobre la superficie del sustrato ennoblecen su potencial. Los valores obtenidos coinciden con los reportados en la literatura para el caso de Ti6Al4V evaluado tanto en PBS como en la solución de Hanks a diferentes tiempos de inmersión [63, 78, 79, 83]. El incremento del potencial de corrosión que presentan las muestras tratadas se debe a la estabilidad que les confiere la película de óxidos que se obtienen de los dos tratamientos cuando éste se encuentra inmerso en la solución de Hanks.

Uno de los principales objetivos de esta técnica es determinar la presencia de picaduras cuando el sistema se polarice a valores de potencial altos. De acuerdo a esto, en este mismo gráfico se puede observar que para la muestra en estado de recepción (desnudo) el potencial de picado ( $E_{pic}$ ) se alcanza a valores de aproximadamente 1.2 V de potencial, mientras que para la muestra con tratamiento

térmico el  $E_{pic} = 1.4$  V, es decir, 0.2 V más que la muestra en estado de recepción, lo cual está relacionado al carácter altamente resistivo del  $TiO_2$  – Rutilo, disminuyendo la susceptibilidad de corrosión por picaduras cuando se encuentra en una solución que simula un fluido biológico [83]. Cuando se evaluó la muestra de  $TiO_2$  – TCQ, se determinó que el  $E_{pic}$  es aproximadamente de 1.26 V, es decir, solo 60 mV por encima de la muestra en estado de recepción, encontrándose por debajo de la muestra con  $TiO_2$ . Sin embargo, la muestra de  $TiO_2$  – TCQ es la única que, en la curva de regreso presenta un potencial de repasivación a los 1.1 V, es decir que al haberse formado una o varias picaduras sobre la superficie evaluada no incrementa su número cuando se disminuye la polarización de tal forma que la presencia de la modificación superficial obtenida por el TCQ y por la acción del  $H_2O_2$  sobre la superficie inhibe el incremento de las picaduras. Las curvas de retorno de las demás gráficas se encuentran por enfrente de la curva de ida, lo que implica que una vez que se presentan las picaduras nada detiene su progreso o nucleación por lo tanto aunque se despolarice el sistema no podrían detenerse el crecimiento de las mismas.

En este mismo contexto, en la gráfica se encuentra representada la  $i_{pas}$  (densidad de corriente de pasivación), es decir, la densidad de corriente en la cual el sistema alcanza la zona de pasivación, observándose que para la muestra en estado de recepción el valor de la  $i_{pas} = 7 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>, el cual es el más bajo comparado con las otras dos muestras, pues para la muestra de  $TiO_2$  el valor de la  $i_{pas}$  es de  $4 \times 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> y de  $1.6 \times 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup> para la muestra de  $TiO_2$  – TCQ. La disminución de la densidad de pasivación para la muestra con los dos tratamientos (térmico y de conversión) de al menos un orden de magnitud representa la aportación que ofrece el último recubrimiento. *García-Alonso et al* explican que el hecho de que disminuyan las densidades de corriente no afecta el buen desempeño electroquímico del material ni su alta resistencia a sufrir picaduras, el aporte principal de los tratamientos posteriores es disminuir la liberación de iones [80, 83].

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

En la Tabla 16 se resumen cada uno de los parámetros determinados en la curva de polarización cíclica de todas las muestras, identificando los potenciales de corrosión, de picado, de repasivación y las densidades de corriente de pasivación.

**Tabla 16.** Resultados obtenidos de la curva de polarización cíclica.

Muestra	Ecorr (mV)	$i_{pas}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Epic (mV)	$\Delta E$ (mV)
Recepción	-275	$7 \times 10^{-3}$	1200	835
TiO <sub>2</sub>	155	$4 \times 10^{-3}$	1400	851
TiO <sub>2</sub> - TCQ	22	$1.6 \times 10^{-4}$	1260	502

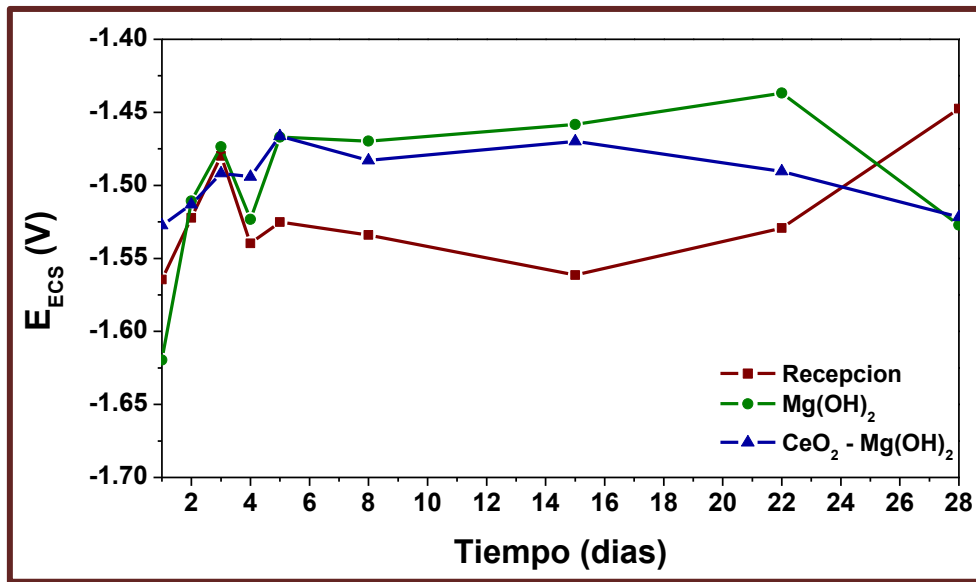
En esta Tabla se puede observar claramente la disminución de la densidad de corriente de pasivación de las muestras conforme se aplican los tratamientos; de igual forma, el rango de pasivación de las muestras que se presenta en la columna de  $\Delta E$  es mayor para la muestra tratada térmicamente comparado con las demás muestras debido a la capa pasiva de TiO<sub>2</sub>; otros estudios analizan este comportamiento en donde se ha reportado según *Barranco et al*, que la rugosidad superficial juega un papel importante, pues superficies menos rugosas presentan una zona de pasivación mas alta comparado con muestras tratadas térmicamente [83, 84], sin embargo, el Epic de las muestras tratadas se desplaza a valores más nobles con respecto a la muestra en estado de recepción como consecuencia de los tratamientos que se llevaron a cabo.

#### 4.6.2 Evaluación del TCQ sobre MgAZ31

##### 4.6.2.1 Potencial a circuito abierto

En la Figura 72 se muestran los resultados de la prueba de potencial a circuito abierto de las muestras de MgAZ31 en estado de recepción y modificadas superficialmente. Como se puede observar, y debido a la naturaleza del sustrato base de la aleación que es magnesio, los potenciales obtenidos se encuentran en el intervalo entre -1.45 y -1.60 V, es decir, potenciales muy activos, incluso aún con las modificaciones

realizadas, no se observa algún ennoblecimiento del potencial. La muestra de  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$  presentan una mayor estabilidad de potencial. Otros estudios, por ejemplo el de *Yang et al*, en el que reportan el potencial de la aleación  $\text{Mg1Mn1Zn}$  inmersa en solución de Hank's durante una hora, obtienen valores de entre -1.55 a -1.50 V, los cuales se encuentran en el intervalo que se reporta en este trabajo; ellos atribuyen este comportamiento principalmente al elemento base de la aleación, es decir, al magnesio [68, 69].



**Figura 72.** Potenciales en función del tiempo para las muestras inmersas en solución de Hank's.

En este caso no es posible comparar los resultados de OCP con los de sonda Kelvin de barrido, tal y como se hizo con las muestras de titanio, ya que no se presenta el mismo comportamiento. Las muestras de magnesio evaluadas presentan una alta inestabilidad provocada debido a la alta reactividad de la superficie al estar en contacto con el medio electrolítico, rico en sales y otros compuestos que en principio reaccionan altamente con la muestra. Si bien es cierto que con esta técnica no se observa la contribución del  $\text{CeO}_2$ , es necesario el análisis de este óxido con las demás técnicas para observar el comportamiento de este recubrimiento.

##### 4.6.2.2 Resultados de resistencia a la polarización

En la Figura 73 se observan los resultados de la resistencia a la polarización de las muestras de MgAZ31 evaluadas durante los 28 días expuestas a la solución de Hank's. La película de  $Mg(OH)_2$  presenta una mayor resistencia a la polarización, comparada con la muestra en estado de recepción, lo que en un principio podría asociarse a que la película ofrece un mayor grado de protección a la muestra en estado de recepción; de igual forma, se observa que los valores de  $R_p$  no son estables durante todo el tiempo de inmersión, pues esta alcanza el valor más alto al quinto día de exposición, disminuyendo gradualmente hasta el último día de evaluación. De igual forma es importante remarcar que los valores de  $R_p$  de la muestra en estado de recepción no siguen algún patrón de estabilidad, ya que el punto más alto es para el día 28 en donde incluso el valor de ésta resistencia es mayor que la de los tratamientos, esto se debe a las reacciones que ocurren en la superficie al estar en contacto con el medio de simulación fisiológica, ya que se forma sobre la superficie una mezcla de óxidos e hidróxidos y otros compuestos por la interacción química existente en el sistema.

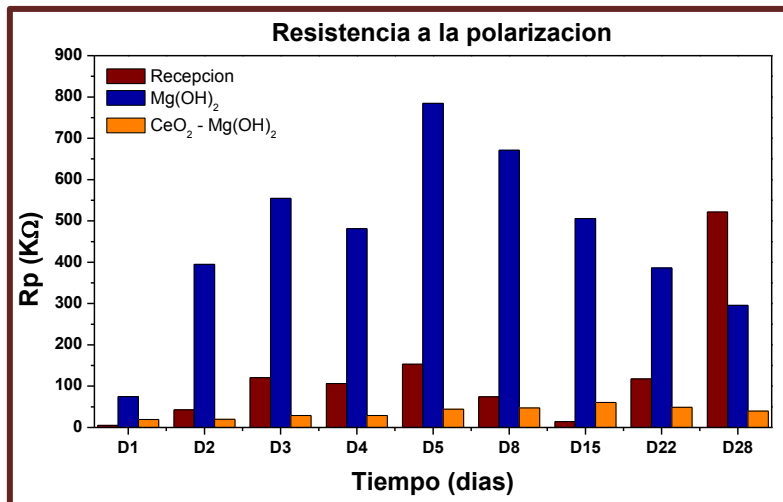


Figura 73. Gráfica de los resultados de resistencia a la polarización de las muestras de MgAZ31 evaluadas en inmersión continua.

En la misma Figura se puede observar que los valores de resistencia a la polarización más bajos durante todo el tiempo de evaluación corresponden a la película de  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ , mostrándose estable durante los 28 días; en principio se puede deber a la solubilidad de los óxidos de cerio en el medio, por lo que es necesaria la interpretación de las técnicas posteriores para llegar a una conclusión certera en la que se puedan correlacionar los resultados.

#### 4.6.2.3 Resultados de Impedancia electroquímica

En la Figura 74 se observan los diagramas de Nyquist y de Bode de las muestras evaluadas durante el tiempo de inmersión en la solución de Hank's.

En todos los diagramas de Nyquist presentados para las muestras, se puede observar una clara definición de solamente una constante de tiempo; para el caso de la muestra en estado de recepción se puede observar como la  $R_{TC}$  (resistencia de la doble capa) aumenta conforme pasan los días de inmersión, esto se debe a que al magnesio al estar en contacto con el medio electrolítico, se desencadenan reacciones que favorecen la formación de óxidos que funcionan como barrera, debido a que esta capa de óxidos es inestable, no se asegura una protección duradera.

Hay que tomar en cuenta que en ningún momento se observa una segunda constante de tiempo, que puede atribuirse al sustrato, por lo que en este caso solo se está evaluando en sí el recubrimiento, mostrando una buena respuesta electroquímica con respecto al sustrato desnudo. El diámetro del semicírculo observado prácticamente es el mismo hasta el día 22, mientras que existe un incremento del diámetro al día 28.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

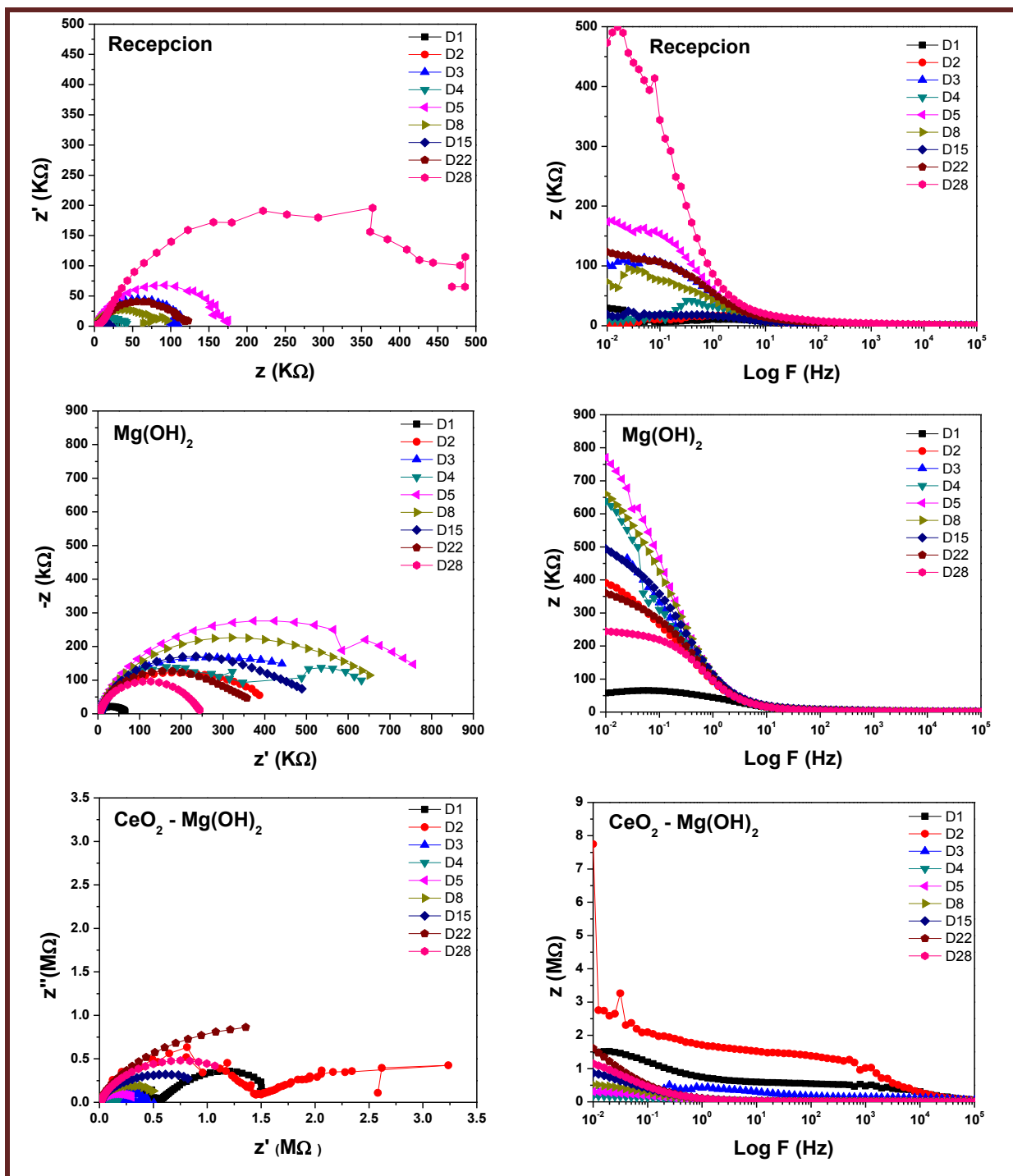


Figura 74. Diagrama de Nyquist y Bode para las diferentes muestras de MgAZ31

En el diagrama de Nyquist correspondiente a la muestra de  $\text{CeO}_2 - \text{Mg}(\text{OH})_2$ , en los primeros dos días se observan dos constantes de tiempo, correspondientes a las películas depositadas sobre el sustrato desnudo, primeramente la de hidróxido y después el depósito de cerio; conforme pasan los días, solo es posible discernir en

una sola constante resistiva, la cual de acuerdo a la respuesta medida se le atribuye al último depósito, y en general se ve un aumento considerable de la resistencia del recubrimiento.

En cuanto a la respuesta observada en los diagramas de Bode, en general se observan únicamente las constantes resistivas identificadas en los diagramas de Nyquist, mostrando en todos los casos que la respuesta observada se encuentra ubicada a frecuencias medias.

#### 4.6.2.4 Resultados de curvas de polarización

En la Figura 75 se observan los resultados de las curvas de polarización por muestra evaluadas a los 1, 8, 16, 22 y 28 días de exposición en la solución de Hank's.

En las gráficas que corresponden a la muestra en estado de recepción, se puede observar que existe una similitud en el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), en un intervalo de -1.450 y -1.550 V, debido a que la muestra no tiene ninguna modificación superficial. Al día 1, se aprecia un comportamiento pasivo a partir de los -1.350 V hasta que termina el barrido (-0.850 V), en ningún momento se observa una picadura, esto se debe a que cuando el magnesio o sus aleaciones se encuentran en contacto en un medio acuoso, inmediatamente se forma una película de mezcla de óxidos e hidróxidos que funcionan como una barrera. Un comportamiento similar reportaron *Ying-Liang et al*, dando valores de  $E_{corr}=-1.450$  de muestras de MgAZ31 evaluadas en NaCl 1 M y de  $E_{corr}=-1.400$  V en solución de Hank's [85, 86]. Conforme pasan los días de evaluación, la densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) va disminuyendo. Sin embargo, a partir del día 8 se puede observar la presencia del potencial de picado ( $E_{pic}$ ) como consecuencia de la ruptura de la película de óxidos e hidróxidos. Este potencial de picado es casi similar los días 8, 22 y 28 de la prueba, el cual se presenta aproximadamente a los -1.050 V, mientras que para el día 15 este valor corresponde a los -1.350 V, esta disminución del potencial de picado se debe



#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---

posiblemente una vez que se haya formado una picadura al día 8, no fue tiempo suficiente a los 7 días después de la segunda evaluación para que esta picadura se haya sellado por la misma acción de formación de los óxidos e hidróxidos, razón por la cual, el día 15 de evaluación fue más sencillo volver a formar otra picadura en el sistema.

Las gráficas correspondientes a la muestra con  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  muestran el mismo comportamiento durante los días en que fue analizada; observándose  $E_{corr}$  de alrededor de -1.4 V y -1.5 V. Todas las gráficas presentan el potencial de picado de entre los -1.00 V a -0.90 V, siendo los valores más negativos para los primeros 15 días de evaluación mientras que los potenciales de picado para los 22 y 28 días fue de -900 mV para ambos. Las densidades de corrientes se obtuvieron en la zona de pasivación, es decir, antes de formarse la picadura, cuyos valores oscilan entre los  $4.5 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  y  $1.3 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . Este comportamiento similar que se observó durante la prueba de inmersión muestra la estabilidad de la película de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , que aunque las picaduras siempre se forman, no existe un cambio significativo como para determinar que algún otro proceso se esté llevando a cabo en el sistema.

En los resultados de esta prueba para las muestras a las cuales se les hizo el tratamiento de conversión química sobre el anodizado se puede apreciar como existe una evolución con respecto al tiempo del  $E_{corr}$ , ya que este disminuye hasta 100 mV con respecto a la muestra del día 28 comparada con la muestra del día 1. De igual manera, se aprecia cómo es que en los días 1, 8 y 15 aparece el  $E_{pic}$  ( $D1 = -1.5 \text{ V}$ ,  $D8 = -1.2 \text{ V}$  y  $D15 = -1.1 \text{ V}$ ) hacia valores más positivos, hasta ya no poder observarlo los días 22 y 28 de la prueba, esto debido a la acción protectora del  $\text{CeO}_2$  que se obtuvo sobre la superficie de la muestra. En este caso las intensidades de corriente para esta muestra durante los días evaluados son muy semejantes entre sí por lo que los cambios más significativos la ausencia de formación de picaduras al final de la prueba de inmersión.

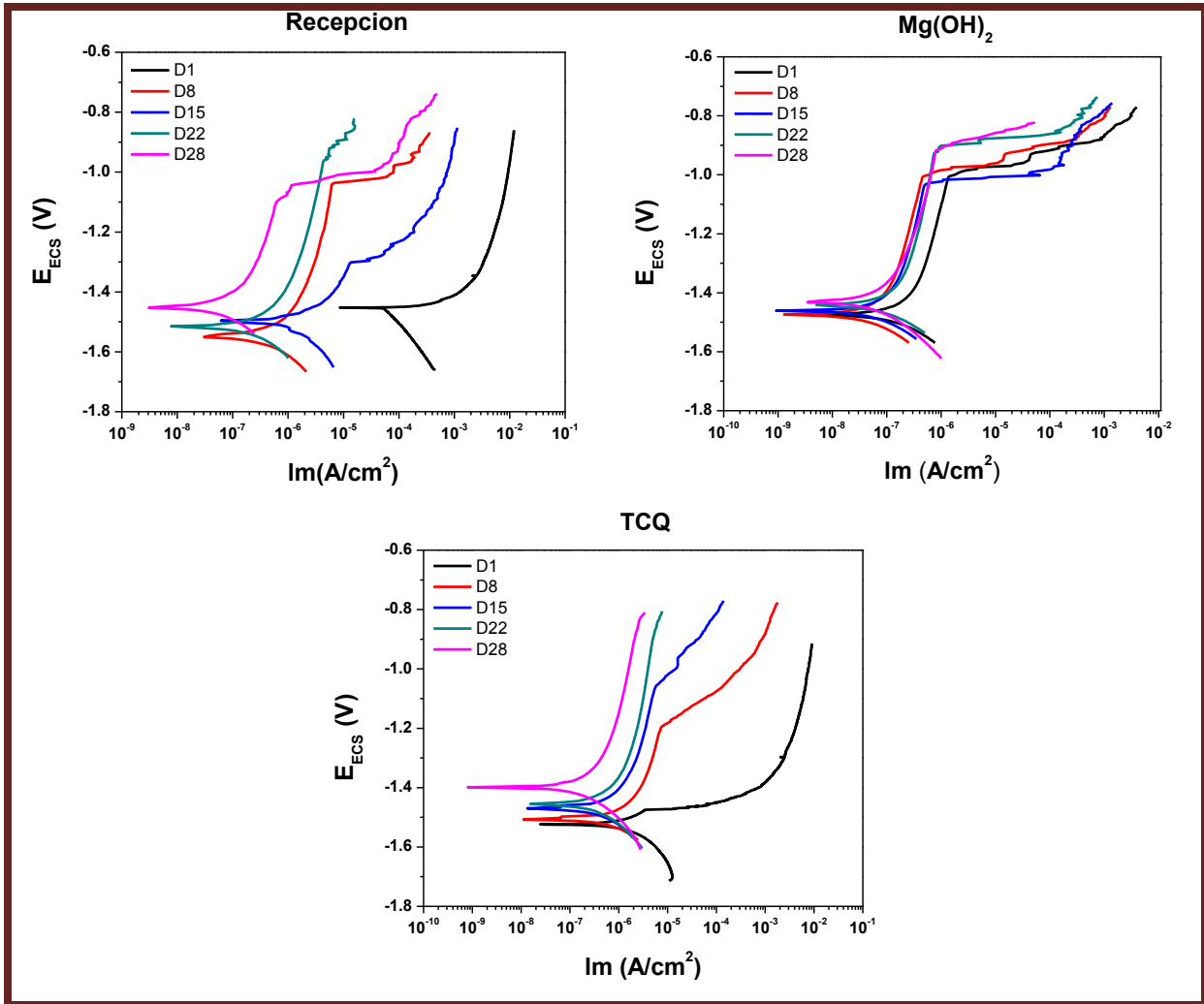


Figura 75. Curvas de polarización de las muestras de MgAZ31 evaluadas durante la exposición en la solución de Hank's.

De acuerdo a los resultados obtenidos para cada muestra de MgAZ31, los valores tanto de potencial de picado y de densidades de corriente son muy similares entre sí, sin embargo, es con la aplicación del tratamiento de conversión química con el cual es posible eliminar la presencia de las picaduras, y con esto disminuir la velocidad de corrosión, además de inhibir el proceso de evolución de hidrogeno presente en este tipo de aleaciones ya que el depósito de cerio está presente en las zonas catódicas, en las cuales se llevan a cabo las reacciones de evolución hidrogeno [66].

### 4.7 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE DE LA ALEACIÓN Ti6Al4V

En la Tabla 17 se presentan los resultados obtenidos de la prueba de desgaste, en donde se puede observar el coeficiente de fricción, la distancia total ensayada así como la fuerza de resistencia al desgaste.

**Tabla 17.** Resultados de la prueba de desgaste de las muestras de Ti6Al4V

Muestra	Fuerza aplicada	Resistencia del material	Distancia ensayada	Coeficiente de fricción
Recepción	5 N	1.056 N	837.99 m	0.22
TiO <sub>2</sub>	5 N	3.795 N	1030.39 m	0.73
TCQ– TiO <sub>2</sub>	5 N	3.91 N	1024.66 m	0.78

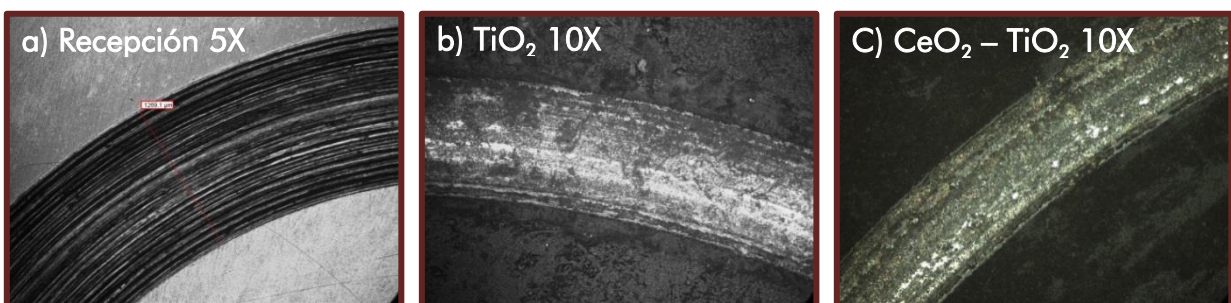
Como ya se ha mencionado anteriormente, una de las principales desventajas del Ti6Al4V es la pobre resistencia al desgaste que tiene la película de óxidos cuando se encuentran bajo licitaciones mecánicas, lo cual se puede observar con el resultado que se obtuvo de la muestra en estado de recepción, cuyo coeficiente de fricción es de 0.22, este coeficiente se obtiene por medio de la división de la fuerza aplicada y la resistencia que tiene el material al desgaste. Según *Manhabosco et al*, en un estudio que realizaron a la misma muestra pero aplicando 4 N de fuerza, obtuvieron un coeficiente de fricción 0.38 [79], el bajo coeficiente obtenido en estos trabajos se debe a una vez que se inicie el proceso de desgaste, empieza a desprenderse material, el cual se localiza entre la esfera de alúmina y el sustrato. Estas partículas liberadas actúan como un sistema de abrasión, dando lugar a un mayor desgaste superficial de la muestra. Dicho lo anterior se puede corroborar con las imágenes de microscopía óptica (Figura 76a) ya que la huella que se obtuvo una vez terminado el desgaste es mayor comparada con la de las muestras posteriores.

Es por eso que se llevó a cabo la obtención del TiO<sub>2</sub> – Rutilo, con la finalidad de mitigar este problema. La muestra que contiene el TiO<sub>2</sub>, principalmente para determinar si esta película le ofrecerá una mayor resistencia al desgaste. Y por último,

la muestra con TCQ –  $\text{TiO}_2$  con el objetivo de determinar la acción del recubrimiento al momento de que el material esté expuesto al esfuerzo mecánico.

Con los resultados de la Tabla 17 y específicamente con el aumento de hasta 3 veces el coeficiente de fricción de las muestras de  $\text{TiO}_2$  y de TCQ –  $\text{TiO}_2$  con respecto a la muestra en estado de recepción, se demuestra la protección contra el desgaste que ofrece la aplicación del  $\text{TiO}_2$ . Aunque se observa el desprendimiento de la película de  $\text{TiO}_2$ , no es lo suficiente como para que la esfera entre en contacto con la superficie de la aleación. En otros trabajos, tales como el de *Bailey et al* y *Lee et al* reportan valores de coeficiente de fricción menores que los que se muestran en el presente; sin embargo, atribuyen este comportamiento al método de obtención del  $\text{TiO}_2$  sobre el material, ya que realizan anodizado superficial y depósitos por sol-gel, concluyendo que una de los medios para la obtención de un óxido de titanio rutilo más resistente es mediante la oxidación superficial, en el que los cambios de fases corresponden a cambios químicos, en donde los óxidos obtenidos son parte del sustrato y no de un depósito [87, 88]. Por otro lado, *Wan et al*, obtienen valores de coeficiente de fricción de 0.70 para muestras de  $\text{TiO}_2$ , los cuales se pueden relacionar con los obtenidos en esta investigación [89].

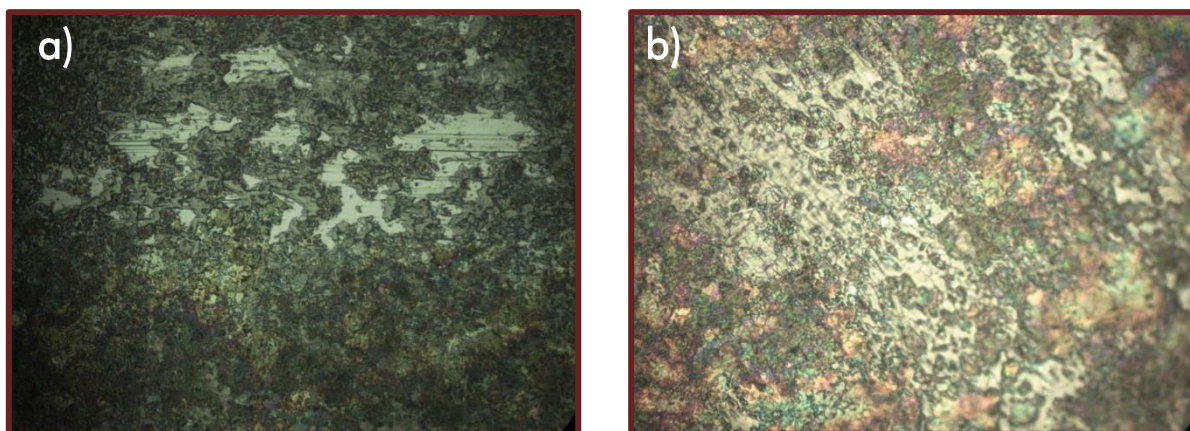
Una vez evaluadas las muestras, éstas fueron observadas en el microscopio óptico, sobre todo la parte de en donde había pasado la esfera de alúmina (Figura 76).



**Figura 76.** Micrografías de las muestras sometidas a desgaste (a) Recepción, (b)  $\text{TiO}_2$  y (c) TCQ –  $\text{TiO}_2$ .

Por otra parte, no se esperaba que con la aplicación del TCQ hubiera un incremento del coeficiente de fricción, debido a que el recubrimiento obtenido es de poco espesor y pobre en propiedades mecánicas, por lo que la diferencia entre el coeficiente de la muestra del  $\text{TiO}_2$  y del TCQ –  $\text{TiO}_2$  no es significativo. En la Figura 77 se presentan las micrografías en donde se observa que el desprendimiento de la capa de rutilo no es uniforme, por lo que en las zonas en donde ya se puede observar el sustrato, es en donde la capa de  $\text{TiO}_2$  es más delgada. El daño o desgaste que presentan las muestras es mucho menor comparado con la muestra en estado de recepción. Wang *et al* explican que cuando dos superficies están en contacto, la tensión hace que las superficies se deformen elásticamente y plásticamente, la oxidación térmica limita la deformación plástica y elástica entre las capas, disminuyendo considerablemente la fricción y el desgaste [62].

Una vez que se determinó el aumento coeficiente de fricción con la aplicación del  $\text{TiO}_2$ , ahora se procede al análisis de la evaluación electroquímica de cada una de las muestras para determinar el carácter protector de la película de TCQ.



**Figura 77.** Micrografías de las muestras de (a)  $\text{TiO}_2$  y (b) TCQ –  $\text{TiO}_2$  a 50X

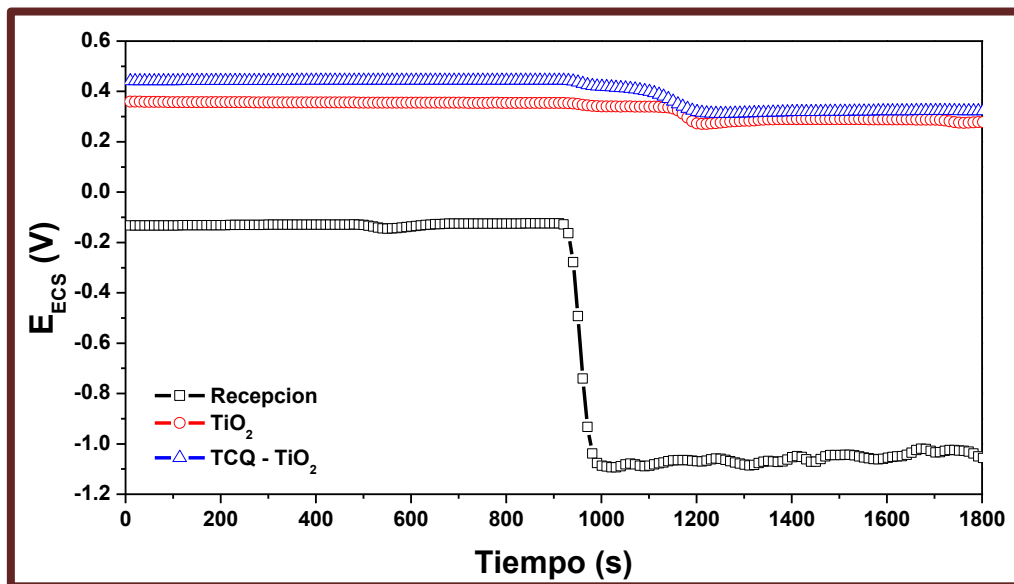
##### 4.7.1 Evaluación electroquímica durante el desgaste

Primeramente, tal y como se describe en el punto 3.9.1.1, los resultados que se presentan de esta evaluación son los del Potencial a circuito abierto, mismos que se

pueden observar en la Figura 78, estos resultados pertenecen al momento en el que se aplicó el desgaste, principalmente para observar el cambio electroquímico de la superficie.

Como era de esperar, la muestra en estado de recepción presenta una disminución del potencial de hasta 1 V, este cambio se atribuye a que se ha eliminado la película de óxidos de titanio [90], mientras que la disminución del potencial de las otras muestras no fue tan significativa, mostrando en todo momento un mejor comportamiento la muestra de TCQ – TiO<sub>2</sub>.

En primera instancia estos resultados muestran una mejora en las propiedades de desgaste cuando el material esté sometido a esfuerzos mecánicos y a la acción de un medio electrolítico, ya que estas pruebas se llevaron a cabo usando el mismo arreglo de electrodos y la misma solución simuladora que en las demás técnicas electroquímicas.



**Figura 78.** Potencial a circuito abierto de las muestras analizadas durante la prueba de desgaste.

Mediante impedancia electroquímica se determinó el comportamiento electroquímico para cada proceso de evaluación del desgaste. Para cada muestra esta prueba se

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

realizó en tres tiempos: antes de iniciar el proceso de desgaste, durante el desgaste y después del mismo, por lo tanto, se obtuvieron tres gráficas para cada muestra. En la Figura 79 se muestran los diagramas de Nyquist para las tres muestras antes del desgaste. Este es el mismo comportamiento observado en el día 1 de la prueba de inmersión en donde solamente se observa una constante de tiempo para las tres muestras.

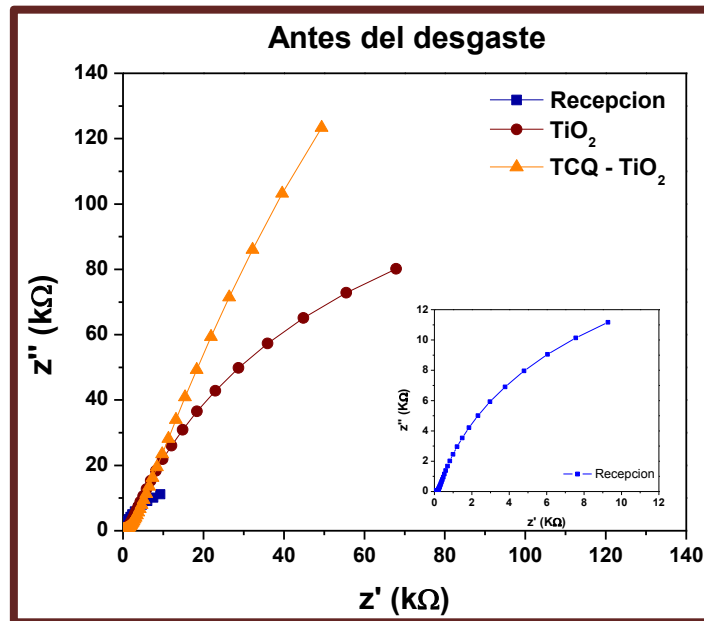


Figura 79. Diagramas de Nyquist para las muestras evaluadas antes del desgaste.

En la Figura 80 se muestran los diagramas de Nyquist para las tres muestras durante el desgaste, en donde claramente se puede observar que la resistencia para las tres muestras ha disminuido considerablemente, debido a la ruptura en todos los casos de la película que se obtuvo con cada uno de los tratamientos realizados; sin embargo, se observa la misma tendencia que en la gráfica de la evaluación antes del desgaste, en donde la contribución más resistiva corresponde a la muestra con el TCQ – TiO<sub>2</sub>, este es el comportamiento que se esperaba al realizar esta prueba, la aportación que tiene la película obtenida con el tratamiento de conversión, incluso aun durante el desgaste, en donde el recubrimiento del TCQ actúa como inhibidor de corrosión [72].

En la Figura 81 se muestra la gráfica para las muestras después del proceso del desgaste.

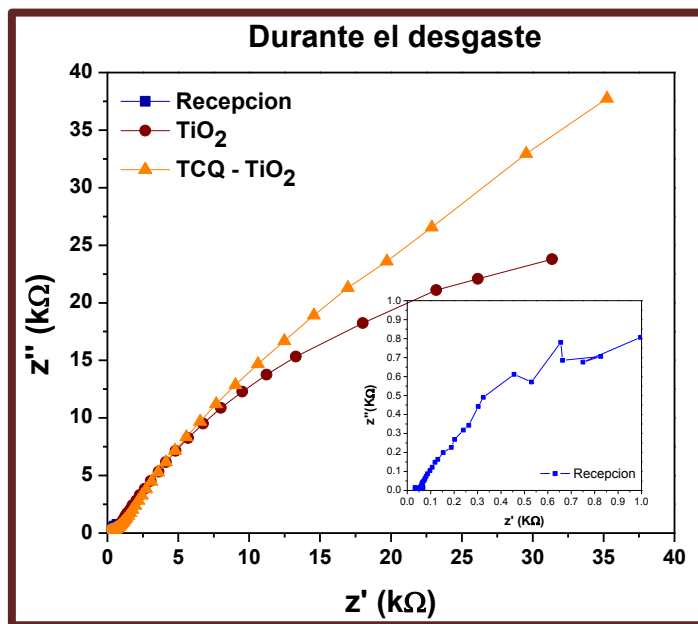


Figura 80. Diagramas de Nyquist para las muestras evaluadas durante el desgaste.

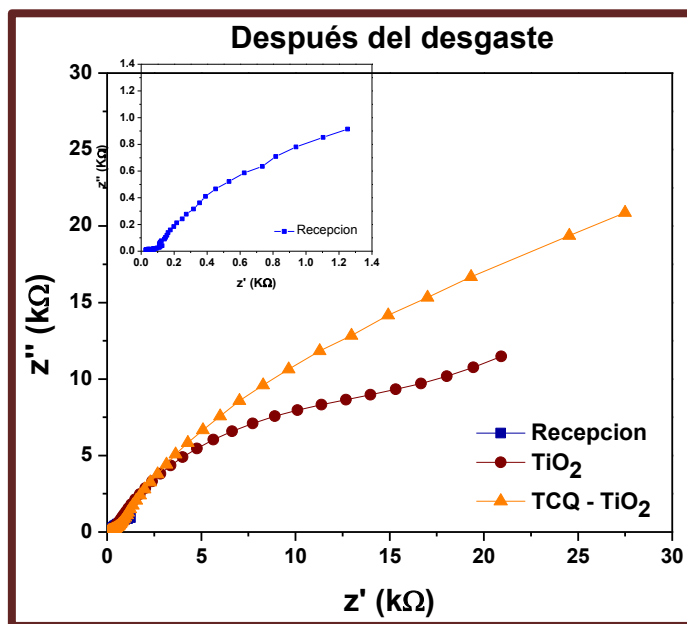


Figura 81. Diagramas de Nyquist para las muestras evaluadas después del desgaste.



Como era de esperarse, en todos los casos con la aplicación del desgaste, hubo una disminución en la resistencia de la superficie del material, corroborando los resultados que anteriormente se habían obtenido. La muestra en estado de recepción es la que sufre el mayor deterioro; en el diagrama de Nyquist correspondiente a esta muestra, se observa el gran cambio que tiene la resistencia, ya que de tener una sola constante de tiempo de un valor extrapolado de aproximadamente  $24 \text{ k}\Omega$  este disminuyó hasta un valor de aproximadamente  $1.5 \text{ k}\Omega$ , es decir, se ha reducido la resistencia de la superficie 16 veces con respecto al valor inicial. Éste es el comportamiento que tiene el sustrato sin alguna modificación superficial, ya que si se observa el diagrama de Nyquist correspondiente a la muestra con  $\text{TiO}_2$ , se puede apreciar que también existe una disminución muy significativa en la resistencia de alrededor de  $60 \text{ k}\Omega$ , para que después de la aplicación del desgaste, el valor de la resistencia de esta película sea de por lo menos  $50 \text{ k}\Omega$ .

La disminución de la resistencia en el tránsito de la aplicación del desgaste y después de éste, es el desprendimiento de la película de  $\text{TiO}_2$ , y esto se comprueba en el mismo diagrama de Nyquist para esta muestra, ya que se logran apreciar lo que pueden ser, dos constantes de tiempo, la primera que es la capa débil de  $\text{TiO}_2$  y la segunda a la aleación en estudio.

En el diagrama de Nyquist correspondiente a la muestra del TCQ –  $\text{TiO}_2$  se observa el mismo comportamiento para la muestra de  $\text{TiO}_2$  en donde, aunque la disminución de la resistencia de la película de óxido de cerio haya sido muy notable durante el desgaste, ésta es incluso mayor con respecto a la película de rutilo, ya que se puede apreciar un valor de esta resistencia de por lo menos  $100 \text{ k}\Omega$ , es decir  $40 \text{ k}\Omega$  más que la muestra anterior. Este aumento se le atribuye a la acción inhibitoria de la película de TCQ, la cual, al estar depositada sobre la película de  $\text{TiO}_2$  actúa en los sitios en donde el desprendimiento de esta película es más rápido, prolongando el tiempo de resistencia del material. El diagrama de Nyquist correspondiente a la medición realizada después del desgaste muestra un comportamiento muy similar al que se observa en el diagrama de la muestra de  $\text{TiO}_2$  durante el desgaste, por lo que con

esto se comprueba que durante el desgaste de la muestra con el depósito del TCQ éste interviene en la mejora de la respuesta resistiva del material cuando es sometido a desgaste, para después solamente dejar que actúe la película de  $\text{TiO}_2$  y partes en donde la película de cerio no haya sido removida.

---

## CONCLUSIONES

---

De acuerdo a lo observado en cada etapa de la experimentación y conforme al análisis de los resultados se concluye lo siguiente

Con respecto a la aleación Ti6Al4V:

- Con el análisis metalográfico se demostró que esta aleación cumple con las especificaciones de la norma ASTM F136-84 para aplicaciones quirúrgicas.
- La obtención del TiO<sub>2</sub>-Rutilo se obtiene sobre toda la superficie sin presentar fases secundarias. Sin embargo, se encuentran presentes compuestos principalmente alúmina, los cuales no disminuyen la eficiencia de la película de óxidos.
- El TiO<sub>2</sub> obtenido es de forma globular, lo cual se confirmó mediante las técnicas de microscopia de fuerza atómica y microscopia electrónica de barrido.
- El TiO<sub>2</sub> proporciona, en primera instancia, una protección extra contra la corrosión, ya que mediante la evaluación de este recubrimiento y la obtención de las velocidades de corrosión, esta disminuye con la aplicación de este óxido.
- Aunque mediante las técnicas de caracterización superficial no fue posible identificar la presencia del CeO<sub>2</sub> (AFM, SEM-EDS y XRD), la evaluación de este óxido mediante técnicas electroquímicas, demuestran lo contrario ya que existe un aumento en la resistencia a la corrosión que se le atribuye al carácter ennobecedor que posee este óxido. Incluso con el estudio que se realizó con las técnicas de campo próximo, se puede asegurar la presencia de este óxido, pues en algún momento se puede seguir una tendencia en ambas evaluaciones, en donde el que mejores propiedades electroquímicas presenta es el depósito de CeO<sub>2</sub> sobre el TiO<sub>2</sub>.

- En cuanto a los resultados de desgaste, el aumento en el coeficiente de fricción de la muestra con  $\text{TiO}_2$  con respecto a la muestra en estado de recepción significa una mayor resistencia al desgaste y por consiguiente a la liberación iónica.
- No se esperaba un aumento en el coeficiente de fricción al evaluar la muestra de  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ . En este caso se confirma que el  $\text{CeO}_2$  actúa como inhibidor de la corrosión, pues al estar bajo las mismas condiciones que la muestra que solamente contiene  $\text{TiO}_2$  se obtiene un aumento en las propiedades electroquímicas, es decir, que a pesar de que el  $\text{CeO}_2$  no tiene buena resistencia al desgaste, esto no es un factor que disminuya su comportamiento anticorrosivo.

Con respecto a la aleación MgAZ31

- Se determinó mediante el análisis metalográfico la presencia de compuestos que pueden acelerar el proceso de corrosión, principalmente de  $\text{Al}_6\text{Mn}$ .
- Con una solución 6M de NaOH y 1.5V durante una hora, es posible llevar a cabo la anodización superficial de la aleación, obteniendo  $\text{Mg(OH)}_2$ .
- Mientras que por Difracción de Rayos X no fue posible la identificación de la película de  $\text{Mg(OH)}_2$ , mediante microscopia electrónica de barrido se determinó que la película obtenida es muy delgada y se presenta con grietas sobre la superficie de la aleación.
- Se determinó la presencia de  $\text{CeO}_2$  en forma glóbulos y aglomeraciones en toda la superficie de la muestra de la aleación con la película de  $\text{Mg(OH)}_2$ . Esto se confirmó al realizar EDS a dichas muestras, en donde se observa claramente la presencia del Ce en la superficie.
- En cuanto al comportamiento electroquímico, existe muy poca variación con respecto a los resultados de las muestras en estado de recepción, atribuido

a la presencia de grietas en toda la superficie al aplicar los tratamientos tanto de anodizado como de conversión química.

- A pesar de que no se ve una mejoría en cuanto a las propiedades electroquímicas y en específico a una disminución de la velocidad de corrosión que sea considerable, la aplicación de los tratamientos posteriores disminuye la liberación de  $H_2$  el cual es uno de los principales problemas en este tipo de aleaciones. Por lo tanto, este es uno de los factores más importantes que se cumplen con la aplicación del  $CeO_2$ .

#### Generales

- El comportamiento del  $CeO_2$  varía de acuerdo al material en donde se deposita.
- La concentración de las sales de Ce es uno de los principales factores que se deben en tomar en cuenta para la obtención de un recubrimiento estable de  $CeO_2$ .

---

## BIBLIOGRAFÍA

---

1. F. J. Gil, M.P.G., J. A. Planell, *Biomateriales*, E.T.d.C.d.I.M.e.I. Metalurgica, Editor 2002: Cataluña, España. p. 17.
2. Sandra Franz, S.R., Dieter Scharnweber, Jan C. Simon, *Immune responses to implants - A review of the implications for the design of immunomodulatory biomaterials*. *Biomaterials*, 2011. 32: p. 6692-6709.
3. M. Geetha, A.K.S., R. Asokamani, A. K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice fot orthopaedic implants - A review*. *Progress in Materials Science*, 2009. 54: p. 397-425.
4. Boris Michael Holzapfel, J.C.R., Jan-Thorsten Schantz, Uwe Gbureck, Lars Rackwitz, Ulrich Nöth, Franz Jakob, Maximilian Rudert, *How smart do biomaterials need to be? A translational science and clinical point of view*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2013. 65(4): p. 581-603.
5. Rofriguez-Gonzalez, F.Á., *Biomaterials in orthopedic surgery* 2009, ASM International. p. 200.
6. Roman, L.C.C., *Relación entre microestructura y resistencia a corrosión de la aleación biocompatible Ti6Al4V deformada en caliente*, in *Facultad de Minas2009*, Universidad Nacional de Colombia: Medellín, Colombia. p. 85.
7. M. Alvarez-Lopez, M.D.P., J. A. del Valle, M. Fernandez-Lorenzo, M. C. García-Alonso, O. A. Ruano, M. L. Escudero, *Corrosion behavior of AZ31 magnesium alloy with different grain sizes in simulated biological fluids*. *Acta Biomaterialia*, 2010. 6: p. 1763-1771.
8. Jaume, I.D.T., *Estudio de la corrosión de una alaeación Ti6Al4V utilizada como biomaterial*, 2007, Universidad Central de Venezuela. p. 63.
9. Viceconti, M., et al., *Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone-implant micromotion relevant to osseointegration*. *Journal of Biomechanics*, 2000. 33(12): p. 1611-1618.
10. Alonso, M.C.G., *Cinética de oxidación y comportamiento frente a la corrosión de la superaleación MA956*, in *Química-Física Aplicada1997*, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid, España. p. 201.

11. Santos, J.D., et al., *Glass Reinforced Hydroxyapatite Composites: Physical Properties and Preliminary Histological Studies in Rabbits*, in *Bioceramics*, Ö.H. Andersson, R.-P. Happonen, and A. Yli-Urpo, Editors. 1994, Pergamon: Oxford. p. 243-248.
12. Joon B. Park, Y.K.K., *Metallic biomaterials*, in *The biomedical Engineering Handbook*, J.D. Bronzino, Editor 2000, CRC Press LLC. p. 20.
13. A. Binnaz Hazar Yoruc, B.C.S., *A roadmap of Biomedical Engineers and Milestones 2012*: InTech. 230.
14. Marc Long, H.J.R., *Titanium alloys in total joint replacement - a materials science perspective*. *Biomaterials*, 1998. 19: p. 1621-1639.
15. Dalili, N., et al., *Improving the wear resistance of Ti-6Al-4V/TiC composites through thermal oxidation (TO)*. *Wear*, 2010. 269(7-8): p. 590-601.
16. Voort, G.F.V., *Atlas of time-temperature diagrams for nonferrous alloys* 1991, United States of America: ASM International. 474.
17. Bustamante, E.O., *Evaluación de tratamientos de conversión química alternativos (ecológicos) en acero AISI 1010*, in *Facultad de Química* 2008, Universidad Autónoma de México: Mexico. p. 162.
18. E. Onofre-Bustamante, M.A.D.C., J. Genescá Llongueras, F. J. Rodriguez Gomez, *Characteristics of blueing as an alternative chemical conversion treatment on carbon steel*. *Surface & Coatings Technology*, 2007. 201: p. 4666-4676.
19. X. B. Chen, N.B., T. B. Abbott, *Review of corrosion-resistance conversion coatings for magnesium and its alloys*. *The Journal of Science and Engineering*, 2011. 67(3): p. 1-16.
20. Eric G. Heckert, A.S.K., Sudipta Seal, William T. Self, *The role of cerium redox state in the SOD mimetic activity of nanoceria*. *Biomaterials*, 2008. 29: p. 2705-2709.
21. Gangopadhyay, S., et al., *Structure and properties of cerium oxides in bulk and nanoparticulate forms*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. 584(0): p. 199-208.
22. Ng, W.F., M.H. Wong, and F.T. Cheng, *Cerium-based coating for enhancing the corrosion resistance of bio-degradable Mg implants*. *Materials Chemistry and Physics*, 2010. 119(3): p. 384-388.
23. B. R. W. Hinton, L.W., *The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride*. *Corrosion Science*, 1989. 29(8): p. 967-985.

24. M. F. Montemor, A.M.S., M. J. Carmezim, *Characterization of rare-earths conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection*. Applied Surface Science, 2007. 253: p. 6922-6931.
25. Brigante, M. and P.C. Schulz, *Cerium(IV) oxide: Synthesis in alkaline and acidic media, characterization and adsorption properties*. Chemical Engineering Journal, 2012. 191(0): p. 563-570.
26. A. Asanti, S.S., C. Kaittanis, J. M. Perez, *Surface-charge-dependent cell localization and cytotoxicity of cerium oxide nanoparticles*. ACS Nano, 2010. 9: p. 5321-5331.
27. Roberge, P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*2000, United States of America.
28. Fernández, J.A.G., *Control de la corrosión. Estudio y medida por técnicas electroquímicas*1989, España: Grafipren. 523.
29. D. Siva Rama Krishna, Y.S., *Thermally oxidised rutile-TiO<sub>2</sub> coating on stainless steel for tribological properties and corrosion resistance enhancement*. Applied Surface Science, 2005. 252: p. 1107-1116.
30. S. Malinov, W.S., Z. Guo, *Application of artificial neural network for prediction of time-temperature-transformation diagrams in titanium alloys*. Materials Science and Engineering, 2000. 283: p. 1-10.
31. J. M. Vazquez-Martinez, J.S., F. J. Botana, J. P. Contreras, S. R. Fernández-Vidal, M. Marcos, *Metrological evaluation of the tribological behavior of laser surface treated Ti6Al4V alloy*. 2013.
32. F. Billi, E.O., E. Ebrahimzadeh, T. Palacios, M. L. Escudero, M. C. García-Alonso, *Characterization of modified Ti6Al4V alloy after fretting-corrosion tests using near-field microscopy*. Surface & Coatings Technology, 2012. 212: p. 134-144.
33. P. -J. Arrazola, A.G., L. -M. Iriarte, M. Armendia, S. Marya, F. Le Maitre, *Machinability of titanium alloys (Ti6Al4V and Ti555.3)*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. 209: p. 2223-2230.
34. Huseyin Cimenoglu, M.G., Gamze Torun Kose, Murat Baydogan, Faysal Ugurlu, Cem Sener, *Micro-arc oxidation of Ti6Al4V and Ti6Al7Nb Alloys for biomedical applications*. Materials Characterization 2011. 62: p. 204-211.
35. Ruth Bisbal, S.P., Sonia Camero, Genna Gonzalez, Marcial Pérez, *Obtención y caracterización microestructural de una aleación TiAlV*. Acta Microscópica, 2007. 16(2): p. 269-270.



36. F. J. Gil, A.C., J. M. Manero, D. Rodriguez y J. A. Planell, *Mejora de la resistencia al desgaste de titanio y sus aleaciones utilizados para prótesis articulares*. Biomecánica, 2002. 10(2): p. 20-37.
37. E. Gemelli, N.H.A.C., *Oxidation kinetics of commercially pure titanium*. Revista Matéria, 2007. 12(3): p. 525-531.
38. V. Barranco, M.L.E., M. C. García-Alonso, *Influence of the microstructure and topography on the barrier properties of oxide scales generated on blasted Ti6Al4V surfaces*. Acta Biomaterialia, 2011. 7: p. 2716-2725.
39. Satendra Kumar, T.S.N.S.N., S. Ganesh Sundara Raman, S. K. Seshadri, *Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization*. Materials Chemistry and Physics, 2010. 119: p. 337-346.
40. A. F. Yetim, A.C., A. Alsaran, *Improving tribological properties of Ti6Al4V alloy with duplex surface treatment*. Surface & Coatings Technology, 2010. 205: p. 320-324.
41. M. Rinner, J.G., W. Ensinger, *Formation of titanium oxide films on titanium and Ti6Al4V by O<sub>2</sub>-plasma immersion ion implantation*. Surface & Coatings Technology, 2000. 132: p. 111-116.
42. Y. Ochoa, Y.O., M. Vargas, J. E. Rodriguez Paez, *Síntesis de TiO<sub>2</sub>, fase anatasa, por el método de Pechini*, in *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009: Venezuela*. p. 931-937.
43. J. E. Gray, B.L., *Protective coatings on magnesium and its alloys - a critical review*. Journal of Alloys and Compounds, 2002. 336: p. 88-113.
44. Mark P. Staiger, A.M.P., Jerawala Huadmai, George Dias, *Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review*. Biomaterials, 2006. 27: p. 1728-1734.
45. H. Hornberger, S.V., A. R. Boccaccini, *Biomedical coatings on magnesium alloys - A review*. Acta Biomaterialia, 2012. 8: p. 2442-2455.
46. Xiufang Cui, Y.Y., Erbao Liu, Guo Jin, Jinggao Zhong, Qingfen Li, *Corrosion behaviors in physiological solution of cerium conversion coatings on AZ31 magnesium alloy*. Applied Surface Science, 2011. 2011: p. 9703-9709.
47. Salah Abdelghany Salman, R.I., Masazumi Okido, *Improvement of resistance of AZ31 Mg alloy by anodizing with co-precipitation of cerium oxide*. Transactions of nonferrous metals society of China, 2009. 19: p. 883-886.
48. Cheng Ying-Liang, Q.T.-W., Wang Hui-Min Zhang Zhao, *Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys*. Transactions of nonferrous metals society of China, 2009. 19: p. 517-524.

49. M. Carboneras, L.A.H.-A., Y. E. Mireles, L. S. Hernández, M. C. García-Alonso, M. L. Escudero, *Tratamientos químicos de conversión para la protección de magnesio biodegradable en aplicaciones temporales de reparación ósea*. Revista de Metalurgia, 2010. 46(1): p. 86-92.
50. Castellani, C., et al., *Bone-implant interface strength and osseointegration: Biodegradable magnesium alloy versus standard titanium control*. Acta Biomaterialia, 2011. 7(1): p. 432-440.
51. Frank Witte, N.H., Carla Vogt, Smadar Cohen, Karl Ulrich Kainer, Regine Willumeit, Frank Feyerabend, *Degradable biomaterials based on magnesium corrosion*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2008. 12: p. 63-72.
52. Feliu Jr, S., et al., *Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions*. Corrosion Science, 2011. 53(5): p. 1865-1872.
53. Guosong Wu, J.M.I., Paul K. Chu., *Surface design of biodegradable magnesium alloys - A review*. Surface & Coatings Technology, 2012.
54. Pérez, P., et al., *Corrosion behaviour of Mg-Zn-Y-Mischmetal alloys in phosphate buffer saline solution*. Corrosion Science, 2013. 69(0): p. 226-235.
55. Scholes, F.H., et al., *The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings*. Applied Surface Science, 2006. 253(4): p. 1770-1780.
56. N. Poondla, T.S.S., A. Patnaik, M. Petraroli, *A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti6Al4V*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 486: p. 162-167.
57. Zhang Zhi-min, X.H.-y., Wang Qiang, *Corrosion and mechanical properties of hot-extruded AZ31 magnesium alloys*. Transactions of nonferrous metals society of China, 2008. 18: p. 140-144.
58. M. Carboneras, C.I., B. T. Perez-Maceda, J. A. del Valle, M. C. García-Alonso, M. A. Alobera, C. Clemente, J. C. Rubio, M. L. Escudero y R. M. Lozano, *Comportamiento frente a la corrosión y biocompatibilidad in vitro/in vivo de la aleación AZ31 modificada superficialmente*. Revista de Metalurgia, 2011. 47: p. 212-223.
59. Manuel Marya, L.G.H., Ravi Verma, Wei Tong, *Microstructural effects of AZ31 magnesium alloy on its tensile deformation and failure behaviors*. Materials Science and Engineering, 2006. 418: p. 341-356.
60. A. Pardo, S.F.J., M. C. Merino, M. Mohedano, P. Casajús, R. Arrabal, *Comportamiento a la corrosión electroquímica de aleaciones MgAl con recubrimientos de materiales compuestos Al/SiCp mediante proyección térmica*. Revista de Metalurgia, 2010. 46(2): p. 129-142.

61. J. Przondziono, W.W., E. Hadasik, B. Jasinski, *Electrochemical corrosion of magnesium alloy AZ31 in NaCl solutions*. Acta Metallurgica Slovaca, 2010. 16: p. 254-260.
62. Wang, S., et al., *Influence of thermal oxidation temperature on the microstructural and tribological behavior of Ti6Al4V alloy*. Surface and Coatings Technology, 2014. 240(0): p. 470-477.
63. Alves, V.A., et al., *In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C*. Corrosion Science, 2009. 51(10): p. 2473-2482.
64. Gao, Q., et al., *Fabrication of hierarchically structured rutile TiO<sub>2</sub> nanorods on mica particles and their superhydrophilic coating without UV irradiation*. Applied Surface Science, 2014. 289(0): p. 281-288.
65. Zongping Cai, D.L., Weishan Li, Ying Liang, Hebing Zhou, *Study on anodic oxidation of magnesium in 6 M KOH solution by alternative current impedance*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. 34: p. 467-472.
66. Guo, X., et al., *Effects of benzotriazole on anodized film formed on AZ31B magnesium alloy in environmental-friendly electrolyte*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 482(1-2): p. 487-497.
67. Li Ma, D.H., Xiaoyan Li, Jianmin Jiang, *Microstructure and mechanical properties of magnesium Alloy AZ31B brazed joint using a Zn-Mg-Al filler metal*. Journal of Materials Science and Technology, 2010. 26(8): p. 743-746.
68. Lei Yang, E.Z., *Biocorrosion behavior of magnesium alloy in different simulated fluids for biomedical application*. Materials Science and Engineering, 2009. 29: p. 1691-1696.
69. E. Rocca, C.J., J. Steinmetz, *Corrosion behavior of chemical conversion treatments on as-cast Mg-Al alloys: Electrochemical and non-electrochemical methods*. Corrosion Science, 2010. 52: p. 2172-2178.
70. Montemor, M.F., A.M. Simões, and M.J. Carmezim, *Characterization of rare-earth conversion films formed on the AZ31 magnesium alloy and its relation with corrosion protection*. Applied Surface Science, 2007. 253(16): p. 6922-6931.
71. Zhou, Y. and J.A. Switzer, *Growth of cerium(IV) oxide films by the electrochemical generation of base method*. Journal of Alloys and Compounds, 1996. 237(1-2): p. 1-5.
72. Hinton, B.R.W. and L. Wilson, *The corrosion inhibition of zinc with cerous chloride*. Corrosion Science, 1989. 29(8): p. 967-985.

73. Tengvall, P., et al., *Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants*. *Biomaterials*, 1989. 10(3): p. 166-175.
74. Tengvall, P. and I. Lundström, *Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial*. *Clinical Materials*, 1992. 9(2): p. 115-134.
75. Dabalà, M., et al., *Cerium-based chemical conversion coating on AZ63 magnesium alloy*. *Surface and Coatings Technology*, 2003. 172(2-3): p. 227-232.
76. Carboneras, M., et al., *Corrosion protection of different environmentally friendly coatings on powder metallurgy magnesium*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010. 496(1-2): p. 442-448.
77. Chen, Q., et al., *Chapter 9 - Corrosion Resistance of Ti6Al4V with Nanostructured TiO2 Coatings*, in *Emerging Nanotechnologies in Dentistry*, K. Subramani and W. Ahmed, Editors. 2012, William Andrew Publishing: Boston. p. 137-150.
78. Pacha-Olivenza, M.A., et al., *Electrochemical analysis of the UV treated bactericidal Ti6Al4V surfaces*. *Materials Science and Engineering: C*, 2013. 33(3): p. 1789-1794.
79. Manhabosco, T.M., et al., *Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution*. *Corrosion Science*, 2011. 53(5): p. 1786-1793.
80. García-Alonso, M.C., et al., *In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy*. *Biomaterials*, 2003. 24(1): p. 19-26.
81. Pan, J., D. Thierry, and C. Leygraf, *Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application*. *Electrochimica Acta*, 1996. 41(7-8): p. 1143-1153.
82. Fonseca, C. and M.A. Barbosa, *Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H2O2 studied by electrochemical impedance spectroscopy*. *Corrosion Science*, 2001. 43(3): p. 547-559.
83. Barranco, V., et al., *Characterization of roughness and pitting corrosion of surfaces modified by blasting and thermal oxidation*. *Surface and Coatings Technology*, 2010. 204(23): p. 3783-3793.
84. Licausi, M.P., A. Igual Muñoz, and V. Amigó Borrás, *Influence of the fabrication process and fluoride content on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V biomedical alloy in artificial saliva*. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013. 20(0): p. 137-148.

85. Cheng Ying-Liang, W.H.-L., Chen Zhen-Hua, Wang Hui-Min, Zhang Zhao, Wu You-Wu, *Corrosion properties of AZ31 magnesium alloy and protective effects of chemical conversion layers and anodized coatings*. Transactions of nonferrous metals society of China, 2007. 17: p. 502-508.
86. X. N. Gu, Y.F.Z., L. J. Chen, *Influence of artificial biological fluid composition on the biocorrosion of potential orthopedic Mg-Ca, AZ31, Az91 alloys*. Biomedical Materials, 2009. 4.
87. Bailey, R. and Y. Sun, *Unlubricated sliding friction and wear characteristics of thermally oxidized commercially pure titanium*. Wear, 2013. 308(1-2): p. 61-70.
88. Lee, C.-K., *Fabrication, characterization and wear corrosion testing of bioactive hydroxyapatite/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings on anodic Ti-6Al-4V substrate for biomedical applications*. Materials Science and Engineering: B, 2012. 177(11): p. 810-818.
89. Wan, Y., et al., *Effect of UV irradiation on wear protection of TiO<sub>2</sub> and Ni-doped TiO<sub>2</sub> coatings*. Applied Surface Science, 2012. 258(10): p. 4347-4350.
90. Sivakumar, B., S. Kumar, and T.S.N. Sankara Narayanan, *Fretting corrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva containing varying concentrations of fluoride ions*. Wear, 2011. 270(3-4): p. 317-324.

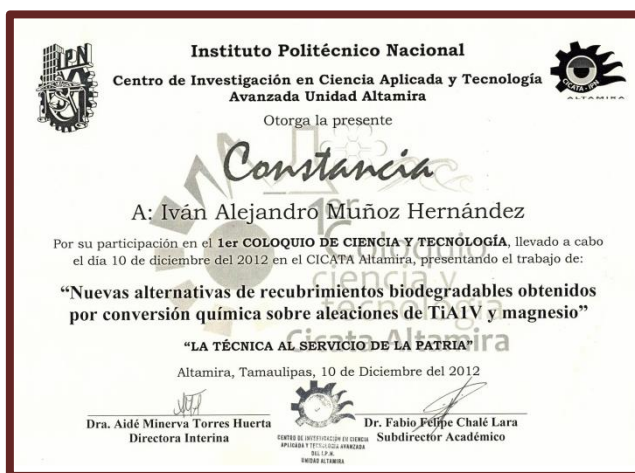
# ANEXOS

## PRODUCTOS DE LA INVESTIGACIÓN



Participación Oral, 8tavas Jornadas Politécnicas de investigación CIIDIR Oaxaca – 2012

“Nuevas alternativas de recubrimientos biodegradables obtenidos por conversión química sobre aleaciones de TiAlV y magnesio”



Participación Poster, 1er Coloquio Ciencia y Tecnología, CICATA Unidad Altamira, 2012.

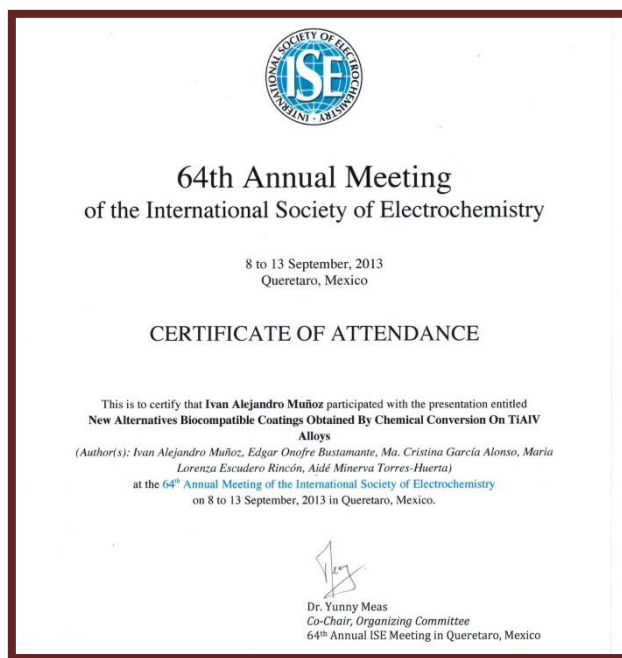
“Nuevas alternativas de recubrimientos biodegradables obtenidos por conversión química sobre aleaciones de TiAlV y magnesio”





Participación Póster, 6to Congreso Nacional de Ingeniería en Geociencias. Tampico, Tamaulipas 2013

“Evaluación electroquímica de recubrimientos obtenidos sobre la aleación MgAZ31”



Participación Poster, 64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Queretaro, Queretaro, 2013

“New alternatives biocompatible coatings obtained by chemical conversion on TiAlV alloys”





XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica  
XXI Congresso da Sociedade Iberoamericana de Eletroquímica

La Serena · Chile  
6-11 abril 2014



**ESTUDIO DE LA EVOLUCION ELECTROQUIMICA DE RECUBRIMIENTOS OBTENDOS POR CONVERSION QUIMICA SOBRE LA ALEACION Ti6Al4V USADA COMO BIOMATERIAL**

Edgar Onofre Bustamante<sup>a</sup>, Ivan Alejandro Muñoz Hernández<sup>a</sup>, Aidé Minerva Torres-Huerta<sup>a</sup>, Adriana Montiel García<sup>a</sup>, Ma Lorenza Escudero Rincón<sup>b</sup>, Ma Cristina García Alonso<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira Km. 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira, Altamira Tamaulipas C.P. 89600  
<sup>b</sup>Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas Av. Gregorio del Amo 8, 28040. Madrid. España.

\*eonofre@ipn.mx

Participación Poster, XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica.  
La Serena, Chile, 2014

“Estudio de la evolución electroquímica de recubrimientos obtenidos por conversión química sobre la aleación Ti6Al4V usada como biomaterial”

ISSN 2007-246X

**Nuevas alternativas de recubrimientos biocompatibles sobre aleaciones de TiAlV**

Ivan Alejandro Muñoz-Hernández, Edgar Onofre-Bustamante<sup>a</sup>, Aidé Minerva Torres-Huerta, Miguel Antonio Domínguez-Crespo<sup>a</sup>, Ma. Lorenza Escudero-Rincón<sup>b</sup>, Ma. Cristina García-Alonso<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial de Altamira, Altamira, Tamaulipas, México. C. P. 89600. Tel. 01 (833) 2600125 Fax: 87516.  
<sup>b</sup>Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Av. Gregorio del Amo, 8, C.P. 28040, Madrid, España.  
<sup>c</sup>Contacto: eonofre@ipn.mx

**Resumen.** Las aleaciones de titanio han sido ampliamente utilizadas como biomateriales debido a sus propiedades mecánicas y excelente biocompatibilidad. Sin embargo, la baja estabilidad de la superficie bajo sollecitaciones mecánicas (desgaste y fricción) da lugar a la liberación de iones tóxicos hacia los tejidos circundantes, requiriendo una nueva cirugía para reemplazar el implante dañado. En este trabajo se plantea generar recubrimientos mediante un tratamiento térmico de recocido a 750 °C para favorecer la formación de TiO<sub>2</sub> con estructura rutile, la cual incrementa la estabilidad y resistencia a la fricción de la superficie del sustrato. Posteriormente se aplicará un tratamiento de conversión química (CCQ) utilizando CaCl<sub>2</sub> como precursor, para formar un recubrimiento de CaO. Estos recubrimientos fueron evaluados mediante difusión de iones X y técnicas electroquímicas (potencia i/c y curvas de polarización y curvas de polarización) para determinar su composición química, estructura cristalina y propiedades anticorrosivas. Los resultados muestran que sobre el Ti6Al4V a una temperatura de 750 °C por una hora se favorece la formación de TiO<sub>2</sub> sobre toda la superficie de manera uniforme. De igual forma las propiedades anticorrosivas muestran un incremento en la resistencia a la corrosión cuando se aplican ambos recubrimientos.

**Palabras Clave:** Biomateriales, corrosión, óxido de cerio.

NATURALEZA Y DESARROLLO VOL. 11 (1) 2013 20-29

ISSN 2007-246X

**New alternatives of biocompatible coatings on TiAlV alloys**

Ivan Alejandro Muñoz-Hernández, Edgar Onofre-Bustamante<sup>a</sup>, Aidé Minerva Torres-Huerta, Miguel Antonio Domínguez-Crespo<sup>a</sup>, Ma. Lorenza Escudero-Rincón<sup>b</sup>, Ma. Cristina García-Alonso<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Altamira, Km 14.5 Carretera Tampico-Puerto Industrial de Altamira, Altamira, Tamaulipas, México. C. P. 89600. Tel. 01 (833) 2600125 Fax: 87516.  
<sup>b</sup>Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Av. Gregorio del Amo, 8, C.P. 28040, Madrid, España.  
<sup>c</sup>Contact: eonofre@ipn.mx

**Abstract.** The titanium alloys have been widely used as biomaterials due to their mechanical properties and excellent biocompatibility. However, the low stability of the surface under mechanical stress (wear or friction) leads to the ion release towards the surrounding tissue, demanding a new surgery to replace the damaged implant. This work deals with the formation of a biocompatible coating by means to heat treatment in range temperature of 700-800 °C to encourage the TiO<sub>2</sub> formation with rutile structure favorably, which increases the stability and friction resistance surface of the substrate. And, subsequently, the application of chemical conversion treatment (CCT) using CaCl<sub>2</sub> as conversion solution. The coatings were evaluated by X-ray diffraction and electrochemical test (open circuit potential, polarization resistance and polarization curves) in order to determine the chemical composition, crystal structure and corrosion properties, respectively. The results show that the Ti6Al4V treated at 750 °C for 1h advantage the formation of TiO<sub>2</sub> over the entire surface uniformly. Similarly, the anticorrosive properties show an increase in the corrosion resistance when the two coatings are applied.

**Key words:** Biomaterial, corrosion, cerium oxide.

NATURALEZA Y DESARROLLO VOL. 11 (1) 2013 20-29

Artículo Publicado: Muñoz-Hernández *et al.* 2013. Nuevas Alternativas de recubrimientos biocompatibles sobre aleaciones de TiAlV. *Naturaleza y Desarrollo*, 11(1). 20-29.