



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA



---

**“Electrodeposición de aleaciones Zn-Mn y su  
evaluación a la corrosión en medios fisiológicos”**

TESIS PRESENTADA POR:

**Ing. en Materiales Sandra Julieta Acosta López**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

**Febrero, 2021**

# Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C.

REALIZADO POR:  
Ing. en Materiales Sandra Julieta Acosta López

DIRIGIDA POR:  
Dr. Gabriel Trejo Córdova

## SINODALES

Dr. Raúl Ortega Borges

Presidente

---

Firma

Dra. Bibiana Cercado Quezada

Secretario

---

Firma

Dr. Juan Carlos Ballesteros Pacheco

Vocal

---

Firma

M. en C. José Mojica Gómez

Vocal

---

Firma

Dr. Germán Orozco Gamboa

Vocal

---

Firma

## RESUMEN

---

El objetivo de este trabajo consistió en obtener electrodepositos de la aleación Zn-Mn con diferente contenido de Mn, sobre sustratos de acero AISI 1018, para evaluar el impacto del Mn en la velocidad de corrosión de los recubrimientos en ambientes de soluciones fisiológicas sintéticas.

El trabajo se desarrolló en tres etapas: 1) Electrodeposición de los recubrimientos de Zn-Mn sobre sustratos de acero AISI 1018, por medio de un baño electrolítico base cloruros, variando la concentración de iones Mn(II) al adicionarse como  $MnCl_2$ ; 2) Los electrodepositos fueron caracterizados por SEM, GDS, XRD e ICP, con el fin de determinar, su morfología, la composición química y las fases presentes de la aleación Zn-Mn, así como el contenido de Mn y su perfil de distribución en los recubrimientos; y 3) Se evaluó su velocidad de corrosión por medio de la técnica de curvas de polarización en dos medios que simulan un ambiente fisiológico; Hank y Ringer.

Los electrodepositos de Zn-Mn obtenidos fueron de bajo contenido de Mn (máx. 1% wt.), homogéneos, con un aspecto superficial; adherente y suave, con brillo metálico y de un espesor promedio de 5  $\mu m$ . La variación del contenido de Mn ( $0\% < Mn < 1\% wt.$ ) en los recubrimientos, mostró una influencia sobre su velocidad de corrosión en soluciones fisiológicas sintéticas, Hank y Ringer. Sobre todo, modificar el % de Mn, nos permitió controlar la velocidad de corrosión de recubrimientos de la aleación Zn-Mn en estos medios. Sin embargo, cuando el % wt. del Mn, de los recubrimientos, fue cercano al 1% wt. se observó un cambio en su comportamiento ante la corrosión y es relacionado con una transición en la fase intermetálica predominante de la aleación Zn-Mn.

## ABSTRACT

---

The objective of this work was electrodeposition of Zn-Mn coatings with different Mn contents, on AISI 1018 steel substrates, to assess the impact of the Mn in the corrosion rate of the coatings in synthetic physiological environments.

The work was carried out in three phases: 1) Zn-Mn coatings electrodepositions on AISI 1018 steel substrates, through chloride-based electrolytic bath with a variation of Mn(II) ions when added as  $\text{MnCl}_2$ ; 2) The coating characterization took place by SEM, GDS, XRD and ICP in order to define their morphology, chemical composition and the present phases of the Zn-Mn alloy, as well as the Mn content and their coatings distribution profiles; and 3) Their corrosion rate evaluated was carried out using the polarization curves technique in two synthetic physiological environments: Hank and Ringer.

The Zn-Mn coatings obtained were low Mn content (max. 1% wt.), homogeneous, with adherent and smooth superficial appearance, with metallic bright and a thickness average of 5  $\mu\text{m}$ . The Mn content variation (0 to <1% wt.) of the coatings showed an influence on their corrosion rate in synthetic physiological solutions, Hank and Ringer. The variation of Mn content of Zn-Mn alloy coatings, allowed to control the corrosion rate of coatings with a Mn content <1% wt. At Mn concentrations in the coatings equal to 1% wt. the corrosion rate of coatings decreased, this effect is related to a change in the predominant phase in the Zn-Mn alloy.



**Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección**

**Dr. Gabriel Trejo Córdoba**

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi familia, a mi madre Julia, que me motivo a seguir adelante y ha sido un ejemplo a seguir en cada paso importante en mi vida personal y profesional, a mi padre por siempre apoyare incondicionalmente y a mis hermanos Luis y Adriana por creer en mí y aconsejarme en momentos difíciles.

A mi asesor, el Dr. Gabriel Trejo Córdova, a quien le debo gran parte de mi aprendizaje durante mi formación en la maestría y en el desarrollo del proyecto, y sobre todo gracias por su paciencia y disposición para permitirme terminar el proyecto.

A mis compañeros de maestría, Vero, Memo, Lucía y Andrés, y compañeros de laboratorio, Berenice, Arturo y Víctor por su amistad y por compartir sus conocimientos conmigo.

Y por último gracias a CONACYT, por la beca otorgada para este proyecto, la cual, me permitió adquirir conocimientos y experiencia durante la maestría en el centro de investigación de CIDETEQ.

## ÍNDICE

Introducción.....	13
Hipótesis.....	17
Objetivo general.....	17
Objetivos específicos.....	17
<b>Capítulo 1</b> .....	<b>18</b>
“Electrodeposición de recubrimientos Zn-Mn y evaluación de su velocidad de corrosión en solución fisiológica Hank”	
1.1 Desarrollo experimental.....	18
1.1.1 Electrodeposición de recubrimientos de aleación Zn-Mn de diferente composición.....	18
1.2 Resultados.....	21
1.2.1 Caracterización de los recubrimientos obtenidos de aleación Zn-Mn sobre sustratos de acero AISI 1018.....	21
1.2.1.1 Análisis morfológico por SEM.....	22
1.2.1.2 Análisis por XRD de las fases formadas de la aleación Zn-Mn.....	24
1.2.1.3 Análisis cuantitativo por ICP de los recubrimientos formados de la aleación Zn-Mn.....	25
1.2.1.4 Análisis de perfil de composición por GDS (Glow Discharge Spectroscopy).....	27
1.2.2 Estudio de la corrosión de recubrimientos Zn-Mn en solución fisiológica Hank.....	30
1.3 Conclusiones.....	38
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>39</b>
“Electrodeposición de recubrimientos Zn-Mn y evaluación de su velocidad de corrosión en solución fisiológica Ringer”	
2.1 Desarrollo experimental.....	39
2.1.1 Electrodeposición de recubrimientos de aleación Zn-Mn de diferente composición.....	39
2.2 Resultados.....	40

2.2.1	Caracterización de los recubrimientos obtenidos de la aleación Zn-Mn sobre sustratos de acero AISI 1018.....	40
2.2.1.1	Análisis morfológico por SEM.....	41
2.2.1.2	Análisis por XRD de las fases formadas de la aleación Zn-Mn.....	43
2.2.1.3	Análisis cuantitativo por ICP de los recubrimientos formados de la aleación Zn-Mn.....	44
2.2.1.4	Análisis del perfil de composición por GDS (Glow Discharge Spectroscopy)...	45
2.2.2	Estudio de la corrosión de recubrimientos Zn-Mn en solución fisiológica Ringer.....	48
2.3	Conclusiones.....	55
<b>Capítulo 3</b>	.....	<b>56</b>
	Conclusiones generales	
	Referencias.....	57



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1 Diagrama del proceso de electrodeposición aleación de Zn-Mn sobre sustratos de acero.....	18
Figura 1.1.2. Imágenes de la celda de placas paralelas conectada a una fuente de poder galvanostática. Donde el cátodo corresponde a la conexión de color rojo y el ánodo corresponde a la conexión de color negro.....	20
Figura 1.2.1. Imágenes de recubrimientos de cada una de las caras de las placas electrodepositadas con el baño Sol <sub>0</sub> con variación en la concentración de MnCl <sub>2</sub> ; a) con 2 g/L, b) 20 g/L, c) 40 g/L, d) 55 g/L, e) 80 g/L y f) con 100 g/L. $j = 0.015 \text{ A/cm}^2$ y $t = 23$ minutos.....	21
Figura 1.2.2. Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos electrodepositados con diferentes concentraciones de MnCl <sub>2</sub> en el baño electrolítico Sol <sub>0</sub> : A con 2 g/L, B con 20 g/L, C con 40 g/L, D con 55 g/L, E con 80 g/L y F con 100 g/L. $j = 0.015 \text{ A/cm}^2$ y $t = 23$ minutos.....	23
Figura 1.2.3. Difractogramas de XRD de cada una de los electrodepositos de aleación Zn-Mn obtenidos a diferentes concentraciones de iones de Mn(II) en el baño electrolítico Sol <sub>0</sub> ; A con 2 g/L, B con 20 g/L, C con 40 g/L, D con 55 g/L, E con 80 g/L y F 100g/L. $j = 0.015 \text{ A/cm}^2$ y $t = 23$ minutos.....	25
Figura 1.2.4. Diagrama de procedimiento de disolución de los electrodepositos para su análisis en ICP.....	26
Figura 1.2.5. Gráfico del porcentaje en peso de los elementos presentes en las soluciones analizadas en ICP; wt. % del Zinc en color azul y en color guinda wt. % del Mn.....	26
Figura 1.2.6. Espectros GDS de los recubrimientos de aleación Zn-Mn electrodepositados en diferentes baños electrolíticos, en los cuales se modificó la concentración de los iones de Mn <sup>2+</sup> , nombradas como placa A→2 g/L de MnCl <sub>2</sub> , B → 20 g/L de MnCl <sub>2</sub> , C→ 40 g/L de MnCl <sub>2</sub> , D→ 55 g/L de MnCl <sub>2</sub> , E→ 80 g/L de MnCl <sub>2</sub> y F → 100 g/L de MnCl <sub>2</sub> .....	29

Figura 1.2.7 Composición iónica del plasma sanguíneo, líquido intersticial y líquido intracelular (Pholer 1986).....	31
Figura 1.2.8. Imagen de celda de tres electrodos con control de temperatura; placa de recubrimiento de Zn-Mn como electrodo de trabajo (ET), grafito como contraelectrodo (CE), electrodo de referencia (ER) de Calomel y con inyección de gas Nitrógeno.....	32
Figura 1.2.9 Curvas de polarización de los recubrimientos de aleación Zn-Mn con diferente contenido de Mn ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) en sustratos de acero AISI 1018, evaluados en solución Hank con un pH de 7 y una temperatura de $37^\circ\text{C}$ . Tres zonas definidas en las curvas; zona 1 de activación, zona 2 de pasivación y zona 3 de transpasivación.....	34
Figura 1.3 Extrapolación de rectas de Tafel para obtener el $E_{\text{corr}}$ y la $J_{\text{corr}}$ en la curva de polarización del recubrimiento de Zn-Mn con un contenido de Mn de 5.05.....	34
Figura 1.3.1 Imágenes de la solución electrolítica Hank tomadas en las 3 zonas de potencial de las curvas de polarización de los recubrimientos de aleación Zn-Mn obtenidos en una solución $\text{Sol}_0$ a diferentes concentraciones de $\text{MnCl}_2$ .....	35
Figura 1.3.2. Efecto del contenido de Mn en la velocidad de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn en un ambiente de solución Hank.....	36
Figura 2.2.1. Imágenes de los recubrimientos de la aleación Zn-Mn, obtenidos por electrodeposición en un baño electrolítico $\text{Sol}_0$ con variación en la concentración de $\text{MnCl}_2$ : A) 2 g/L, B) 40 g/L, C) 80g/L, D) 140 g/L, E)160 g/L y F) 180 g/L. $j = 0.015 \text{ A}/\text{cm}^2$ y $t = 23$ minutos.....	40
Figura 2.2.2. Imágenes de los recubrimientos de la aleación Zn-Mn, electrodepositados en un baño electrolítico $\text{Sol}_0$ con variación en la concentración de $\text{MnCl}_2$ : A) 2 g/L, B) 40 g/L, C) 80 g/L, D) 140 g/L y E) 180 g/L. Obtenidas por SEM a dos magnificaciones.....	42
Figura 2.2.3. Patrones de difracción de Rayos X de los recubrimientos de la aleación Zn-Mn, electrodepositados en un baño electrolítico $\text{Sol}_0$ con variación en la concentración de $\text{MnCl}_2$ : A) 2 g/L, B) 40 g/L, C) 80 g/L, D) 140 g/L y E) 180 g/L.....	44
Figura 2.2.4. Gráfico del porcentaje en peso de los elementos presentes en las soluciones analizadas en ICP; wt. % de Zinc en color azul y en color guinda wt % de Mn.....	45

Figura 2.2.5. Espectros GDS de los recubrimientos de aleación Zn-Mn electrodepositados en diferentes baños electrolíticos, en los cuales se modificó la concentración de los iones de $Mn^{2+}$ , nombrados placa A→2 g/L de $MnCl_2$ , B → 40 g/L de $MnCl_2$ , C→ 80 g/L de $MnCl_2$ , D→ 140 g/L de $MnCl_2$ y E→ 180 g/L de $MnCl_2$ .....	47
Figura 2.2.6. Imagen de celda de tres electrodos en una solución electrolítica Ringer; con control de temperatura, placa de recubrimiento de Zn-Mn como electrodo de trabajo (ET), barra de grafito como contraelectrodo (CE), con un electrodo de referencia (ER) de Calomel Saturado y con una atmosfera de Nitrógeno.....	49
Figura 2.2.7. Curvas de polarización de los recubrimientos de aleación Zn-Mn con diferente contenido de Mn ( $mg/cm^3$ ). En sustratos de acero AISI 1018. Evaluados en un electrólito Ringer con un pH de 7 y una temperatura de 37°C. Tres zonas definidas en las curvas; zona 1 de activación, zona 2 de pasivación y zona 3 de transpasivación....	51
Figura 2.2.8. Imágenes de solución Ringer después del proceso de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn: A) 2 g/L, D) 55 g/L, y G) 180 g/L.....	52
Figura 2.2.9. Efecto del contenido de Mn en la velocidad de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn en un ambiente de solución Ringer.....	53

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.2.1. Datos del contenido de Mn y Zn en las soluciones analizadas por ICP en referencia a la concentración de $MnCl_2$ en el baño electrolítico.....	27
Tabla 1.2.2. Datos de espesor y promedio del contenido de Mn en los perfiles de distribución de GDS a diferentes condiciones de concentración de $MnCl_2$ en el baño electrolítico durante su electrodeposición.....	30
Tabla 1.2.3. Composición de la solución Hank.....	31
Tabla 1.2.4. Efecto del contenido de Mn en la velocidad de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn en un ambiente de solución Hank.....	36
Tabla 2.2.1. Composición de solución Ringer.....	48
Tabla 2.2.2. Datos de corrosión obtenidos de las curvas de polarización con ajuste de las rectas de Tafel y la norma ASTM G9-97 de los recubrimientos de Zn-Mn con diferente contenido de Mn, al variar la concentración de $MnCl_2$ en la sol <sup>o</sup> , evaluado en solución Ringer.....	54

## Introducción

Actualmente, una de las tendencias tecnológicas en el desarrollo de materiales, son los metales biodegradables, los cuales han sido propuestos como una alternativa para ser utilizados en la fabricación de implantes temporales, es decir, en implantes que sólo deben de ser útiles durante el tiempo necesario para sanar la herida y posteriormente deberán degradarse y bioabsorberse completamente para ser desechados por el cuerpo. Metales como: Fe, Mn, Mg, Zn y W han sido propuestos como metales biodegradables [1], siendo Mg el de mayor aceptación debido a sus características físicas y biocompatibilidad. El Mg tiene una densidad de  $1.74 \text{ g cm}^{-3}$ , que es muy similar a la del hueso cortical humano ( $1.75 \text{ g cm}^{-3}$ ) y su módulo de Young (41 a 45 GPa) es también semejante al del hueso humano (3 a 20 GPa). Asimismo, el Mg participa en muchas reacciones metabólicas y es el metal que está presente en mayor cantidad en el cuerpo humano, la demanda diaria de magnesio es de 375 mg [2]. Por las características anteriores, el Mg es un candidato ideal como material biodegradable para implantes temporales, p.ej. stents cardiovasculares. A pesar de las ventajas que tiene el Mg como implante biodegradable, su uso se ha visto restringido debido a que tiene una alta velocidad de corrosión ( $250 \mu\text{m/año}$  en pruebas de inmersión) en ambientes fisiológicos con altas concentraciones de iones cloruro, lo que ocasiona que se degrade antes de lograr la sanación completa [3]. Asimismo, el proceso de oxidación de Mg produce burbujas de hidrógeno, lo que retarda el proceso de sanación.

Actualmente se han desarrollado diversos materiales para controlar la velocidad de corrosión de los implantes a base de Mg [2]; principalmente se han reportado estudios sobre el desarrollo de diversos tipos de aleaciones. Al respecto, Heublein et al. [4] probaron la aleación de magnesio AE21 como material de stents coronario, observando una rápida degradación de la aleación en un periodo de 35 a 56 días después de la implantación. Por otro lado, Krause et al. [5], probaron la aleación Mg-0.8Ca in vivo, encontrando que es muy estable, ya que mantuvo más de la mitad de su volumen después de implantación en la tibia de un conejo. Aleaciones binarias Mg-6Zn fueron estudiadas por Zhang et al. [6] encontrando buena biocompatibilidad in vitro, así como propiedades mecánicas adecuadas. Sin embargo, pruebas in vivo mostraron que la velocidad de degradación de la aleación fue mayor que la de Mg. Aleaciones ternarias Mg-Zn-Ca (4 wt.% Zn) han sido probadas, mostrando excelentes propiedades mecánicas

y mayor resistencia a la corrosión [7], sin embargo después de 30 días de exposición en una solución, que simula un fluido corporal (SBF), sus propiedades físicas disminuyen considerablemente.

En los últimos años, Zinc [8] y aleaciones a base de Zinc se han propuesto como una alternativa para sustituir a las aleaciones a base de Mg, esto es debido a que su velocidad de corrosión ( $\sim 20 \mu\text{m/año}$ ) es menor que la de Mg [9], y a su biocompatibilidad; ya que el Zn es uno de los más abundantes elementos nutricionales esenciales en el cuerpo humano y el requerimiento diario recomendado de zinc es entre 15 y 100 mg/día [10]. Adicionalmente, Zn es muy importante en varios procesos biológicos, tales como: mediador hormonal y síntesis de DNA y RNA, además participa en cerca de 300 reacciones enzimáticas [11]. En este sentido, Niu et al. [12] han propuesto a la aleación Zn-Cu como material biodegradable para su aplicación como vascular stents. Por otra parte, Törne et al. [13] estudiaron el mecanismo de degradación de aleaciones Zn-Mg y Zn-Ag, obtenidas por fundición a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , inmersas en soluciones Ringer. Encontrando que la corrosión microgalvanica de la aleación Zn-Ag ocasiona la acumulación de la fase  $\text{AgZn}_3$  en la superficie, que podría ocasionar complicaciones en la regeneración del tejido. Mientras que la aleación Zn-Mg se disuelve selectivamente causando la precipitación local de los productos de corrosión, lo que ocasiona un incremento en la velocidad de corrosión. Asimismo, Sikora-Jasinska et al. [14] fabricaron por fundido a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  aleaciones Zn-Ag de diferente composición, observando un incremento de la velocidad de corrosión al incrementar el contenido de Ag en la aleación, usando soluciones Hank como electrolito, este hecho es asociado a la mayor formación de especie  $\text{AgZn}_3$ . Asimismo, Mostaed et al. [15] estudiaron la corrosión de aleaciones Zn-Mg, formadas por hot extrusion, en soluciones Hank modificadas, observando una pérdida en la integridad mecánica de la aleación debido al incremento de la fracción volumen de una segunda fase durante el proceso de corrosión, provocando corrosión galvánica por picaduras. Recientemente, Hehrlein et al. [16] reportaron resultados de pruebas realizadas in vivo, al utilizar a la aleación Zn-Ag (3 wt.% Ag) (obtenida por fundición a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ), como un stents vascular bio-absorbible. Sus resultados mostraron que la degradación de los stents Zn-3Ag en arterias ilíacas porcinas tuvo lugar sin problemas toxicológicos u oclusión vascular y mantuvo el andamiaje vascular por un período mínimo de 6 meses. A pesar del avance logrado en el desarrollo de aleaciones

para sustituir al Mg en la fabricación de implantes, aún no se ha logrado igualar las características mecánicas y biodegradabilidad del Mg.

Otra opción que se ha propuesto para reducir la velocidad de corrosión de Mg y producir implantes con degradación controlada y prolongada estabilidad mecánica, son los recubrimientos. Los recubrimientos son películas delgadas que aíslan y protegen al sustrato del medio ambiente que lo rodea, logrando mantener las propiedades físicas del sustrato (Mg). Una de las principales características de los recubrimientos es que deben de degradarse a una velocidad controlada, de tal manera que protegerán al sustrato de Mg sólo durante un tiempo determinado. Diversos tipos de recubrimientos han sido propuestos, ya sea orgánicos, como: poly (lactic acid) (PLA) [17], polycaprolactone (PCL) [18] and polypyrrole [19] o inorgánicos tales como: fosfatos de calcio [20] and fluoruro [21].

En este proyecto se estudió y diseñó un recubrimiento metálico Zn-Mn bi-funcional: Biocompatible y biodegradable con velocidad de corrosión controlada en un medio fisiológico.

El Zinc tiene un potencial estándar de corrosión de  $-0.8\text{ V}$  vs EEH (menos negativo que el de Mg ( $-2.4\text{ V}$  vs EEH)), por lo que es menos reactivo y actuará como un recubrimiento protector para evitar temporalmente la degradación del sustrato de Mg, asegurando la estabilidad mecánica del Mg durante este tiempo. Asimismo, el Zn es un elemento esencial en la nutrición humana y es el segundo metal de transición más abundante en el cuerpo humano (después del Mg), jugando un rol crucial en la proliferación de células, así como en los sistemas nervioso e inmune. También sirve como factor catalizador de enzimas y formador de hueso [22]. La dieta diaria recomendada de Zn es de 2 a 3 mg/día para niños y de 8 a 11 mg/día para adultos [15], por lo que considerando, a manera de ejemplo, que un implante p.e. stents cardiovascular, tiene un peso aproximado de 50 mg y debe completar su degradación entre 6 y 12 meses, la degradación de Zn (0.13 mg/día) sería significativamente menor que la de los valores de ingesta diaria recomendados, por lo que no presentaría problemas de toxicidad y no desencadenaría una respuesta inmunitaria inflamatoria.

Por otra parte, es posible controlar y modular la velocidad de degradación (corrosión) de Zn, formando una aleación con algún elemento aleante (también biocompatible) que tenga un potencial de corrosión más negativo (es decir, que sea más activo) p.e. Mn ( $-1.8\text{ V}$  vs EEH), así como con el porcentaje de este elemento aleante en la aleación y el

espesor del recubrimiento. Es importante mencionar que Mn se considera un metal biocompatible y es un nutriente esencial en los humanos, su dieta diaria recomendada es de 1.8 a 11 mg/día [24].

La concentración del elemento aleante en la aleación, así como el espesor de la película protectora se pueden controlar utilizando la técnica de electrodeposición. La electrodeposición es una técnica electroquímica, que permite, al variar parámetros como composición, tiempo, densidad de corriente o potencial aplicados, controlar la composición de la aleación, su espesor y sus características morfológicas.

El propósito de este proyecto es estudiar y desarrollar por electrodeposición películas (menor a 5 micras de espesor) protectoras, biocompatibles de aleación Zn-Mn, que en base a su composición (porcentaje del elemento aleante (Mn)) puedan modular su velocidad de corrosión en medios fisiológicos.

Las aplicaciones potenciales de estos recubrimientos (Zn-Mn) incluyen no sólo osteosíntesis y stents coronarios, sino también dispositivos electrónicos biocompatibles, así como dispositivos biocompatibles para curar heridas. La formación de una película delgada (menor a 5 micras de espesor) de recubrimiento a base del compuesto Zn-Mn sobre sustratos metálicos, permitirá que el implante mantenga las propiedades mecánicas, mientras es protegido temporalmente por la película biocompatible. Después de un tiempo determinado ambos: película protectora de Zn-Mn (primero) e implante (posteriormente) serán disueltos, absorbidos y desechados por el cuerpo humano. Los implantes biodegradables recubiertos con una película biocompatible de la aleación Zn-Mn, requerirán sólo una intervención quirúrgica ya que eliminan la necesidad de remover el implante en una segunda operación, mejorando la calidad de vida de los pacientes.

Los recubrimientos Zn-Mn fueron obtenidos por electrodeposición sobre sustratos de acero AISI 1018, su morfología y composición fue estudiada por difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopía de descarga luminiscente (GDS, por sus siglas en inglés). La corrosión de los recubrimientos en diferentes medios fisiológicos; solución Ringer y Hank, fue estudiada por curvas de polarización.



## **Hipótesis**

La variación del contenido de Mn en la aleación Zn-Mn permitirá modular la velocidad de corrosión de la aleación en diferentes ambientes fisiológicos, cuyos productos de corrosión serán solubles en estos medios.

## **Objetivo general**

Desarrollo por electrodeposición de recubrimientos protectores Zn-Mn de diferente composición, sobre sustratos de acero AISI 1018, de tal manera que su contenido de Mn permita controlar su velocidad de degradación (corrosión) en medios fisiológicos. Asimismo, los productos de corrosión deberán ser solubles en medios fisiológicos.

## **Objetivos específicos**

- Determinar la influencia de las condiciones de electrodeposición (densidad de corriente y concentración de Mn(II) en solución) sobre la concentración de Mn en los recubrimientos metálicos Zn-Mn obtenidos.
- Determinar la influencia de la concentración de Mn en la aleación Zn-Mn sobre la velocidad de corrosión del composito Zn-Mn en varios medios fisiológicos (soluciones Ringer, Hank).

## Capítulo 1

### “Electrodeposición de recubrimientos Zn-Mn y evaluación de su velocidad de corrosión en solución fisiológica Hank”

#### 1.1. Desarrollo experimental

##### 1.1.1. Electrodeposición de recubrimientos de aleación Zn-Mn de diferente composición.

Los recubrimientos de aleación Zn-Mn fueron manufacturados sobre sustratos de acero AISI 1018, a partir de soluciones de la siguiente composición: Solo (X g/L de  $MnCl_2$ , 13.6 g/L de  $ZnCl_2$ , 208 g/L de KCl, 25 g/L de  $H_3BO_3$ , 0.05 g/L de  $NH_4SCN$ , 0.1 g/L de BDA, 0.1 g/L de PEG 2000, 0.5 g/L de Tiocarbomida, 0.1 g/L de Benzoato de sodio y 1 g/L de Trietanolamina, donde  $X = 2, 20, 40, 55, 80$  ó 100 g/L. El pH de las soluciones se mantuvo a  $5.5 \pm 0.5$  y a temperatura de  $25^\circ C$ , utilizando un baño recirculador. Como cátodo se utilizó una placa de acero AISI 1018 de las siguientes dimensiones 4 cm X 1.5 cm ( $6\text{ cm}^2$  por lado). Como ánodo se utilizaron placas de Zn (Atotech, 99 %).

La metodología de electrodeposición de los recubrimientos de aleación Zn-Mn sobre sustratos de placas de acero AISI 1018 se basó principalmente en 3 pasos (ver figura 1.1.1):



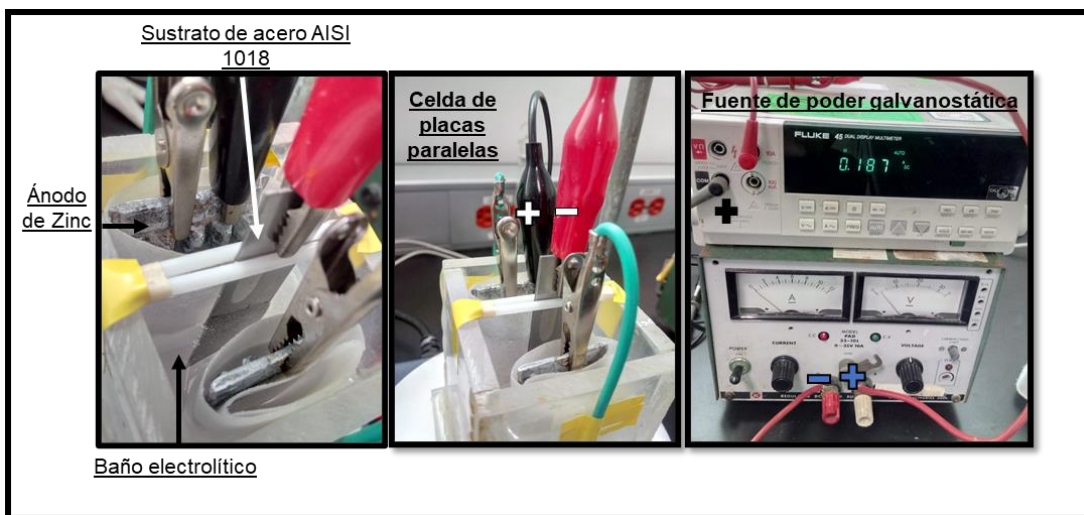
**Figura 1.1.1** Diagrama del proceso de electrodeposición aleación de Zn-Mn sobre sustratos de acero.

**Preparación de sustratos y electrodeposición:** Los sustratos, consistieron en placas de acero AISI 1018 con un área, a electrodepositar, de 4 cm de largo x 1.5 cm de ancho. Dichas placas llevaron un pretratamiento de limpieza y una activación de la superficie previa a cada electrodeposición.

La limpieza (decapado) consistió en sumergir la placa, de acero AISI 1018, en ácido clorhídrico (HCl) al 30% por 20 minutos. Posteriormente, para eliminar completamente residuos u óxidos, de la placa, se talló con una fibra y enjuagó en agua desionizada. Enseguida, se realizó un activado de la placa con el objetivo de generar imperfecciones microscópicas en la superficie de la placa para facilitar su electrodeposición, el cual, se basó en sumergir la placa en una solución de ácido clorhídrico al 10% por 20 segundos y se finalizó con un enjuague de agua des-ionizada para colocarlas inmediatamente después en el baño electrolítico dentro de la celda de placas paralelas.

**Baño Electrolítico:** Un baño electrolítico lo constituyen principalmente sales metálicas, compuestos que ajustan la conductividad y el pH, y aditivos que nos ayudan a modificar las características de la superficie de los recubrimientos. La composición de  $MnCl_2$  en el baño electrolítico fue variada en el rango de 2 a 100 g/L, para determinar la influencia de la concentración de Mn(II) en la solución, sobre la composición de la aleación Zn-Mn obtenida.

**Electrodeposición Galvanostática:** Posteriormente se realizó el proceso de electrodeposición, el cual se basó en colocar, dentro de una celda de acrílico, en forma de prisma rectangular, la placa a depositar (sustrato) de forma paralela hacia los ánodos de Zinc, con una distancia de separación entre la placa y el ánodo de 2.5 cm, y conectados a la fuente de poder en modo galvanostático. Cabe destacar que todos los elementos (el sustrato y los ánodos) estaban sumergidos en el baño electrolítico, previamente preparado (Solo) y con una ligera agitación, para homogenizar el baño.



**Figura 1.1.2.** Imágenes de la celda de placas paralelas conectada a una fuente de poder galvanostática. Donde el cátodo corresponde a la conexión de color rojo y el ánodo corresponde a la conexión de color negro.

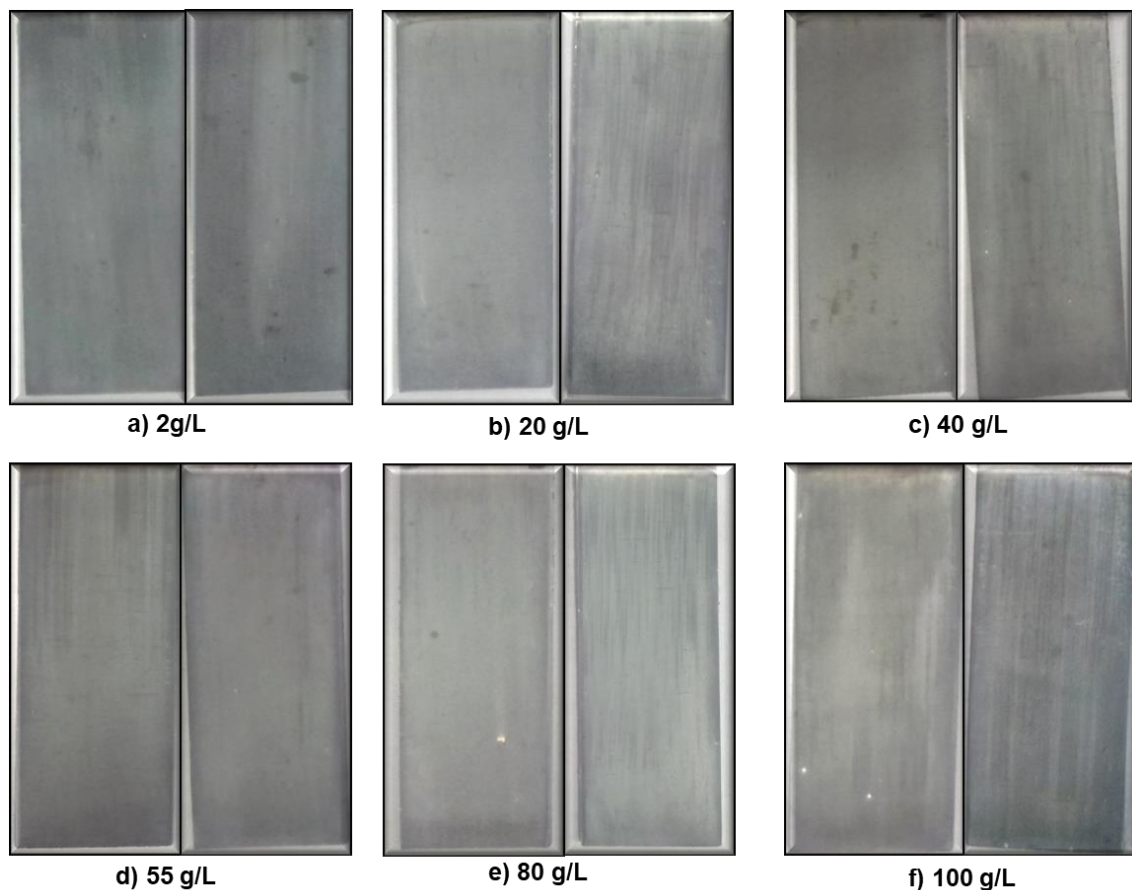
Se conectó como cátodo la placa de acero AISI 1018 (sustrato) y los ánodos de Zinc al polo positivo de la fuente de poder (figura 1.1.2), suministrando una densidad de corriente de  $0.015 \text{ A/cm}^2$  por 23 minutos, con agitación constante y a una temperatura ambiente de aproximadamente  $25^\circ\text{C}$ . Previo a cada experimento, se preparó el baño electrolítico, Solo, usando reactivos grado analítico (99.9% de pureza de Sigma Aldrich). Una vez terminado el electrodepósito, se desconectó la placa y se le dio un post tratamiento rápido en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 5% por un segundo, para terminar con un enjuague en agua desionizada y un secado de la placa al ambiente del laboratorio.

## 1.2 Resultados

### 1.2.1 Caracterización de los recubrimientos obtenidos de aleación Zn-Mn sobre sustratos de acero AISI 1018.

Los recubrimientos electrodepositados de Zn-Mn fueron caracterizados por diferentes técnicas para determinar su composición química, morfología y estructura.

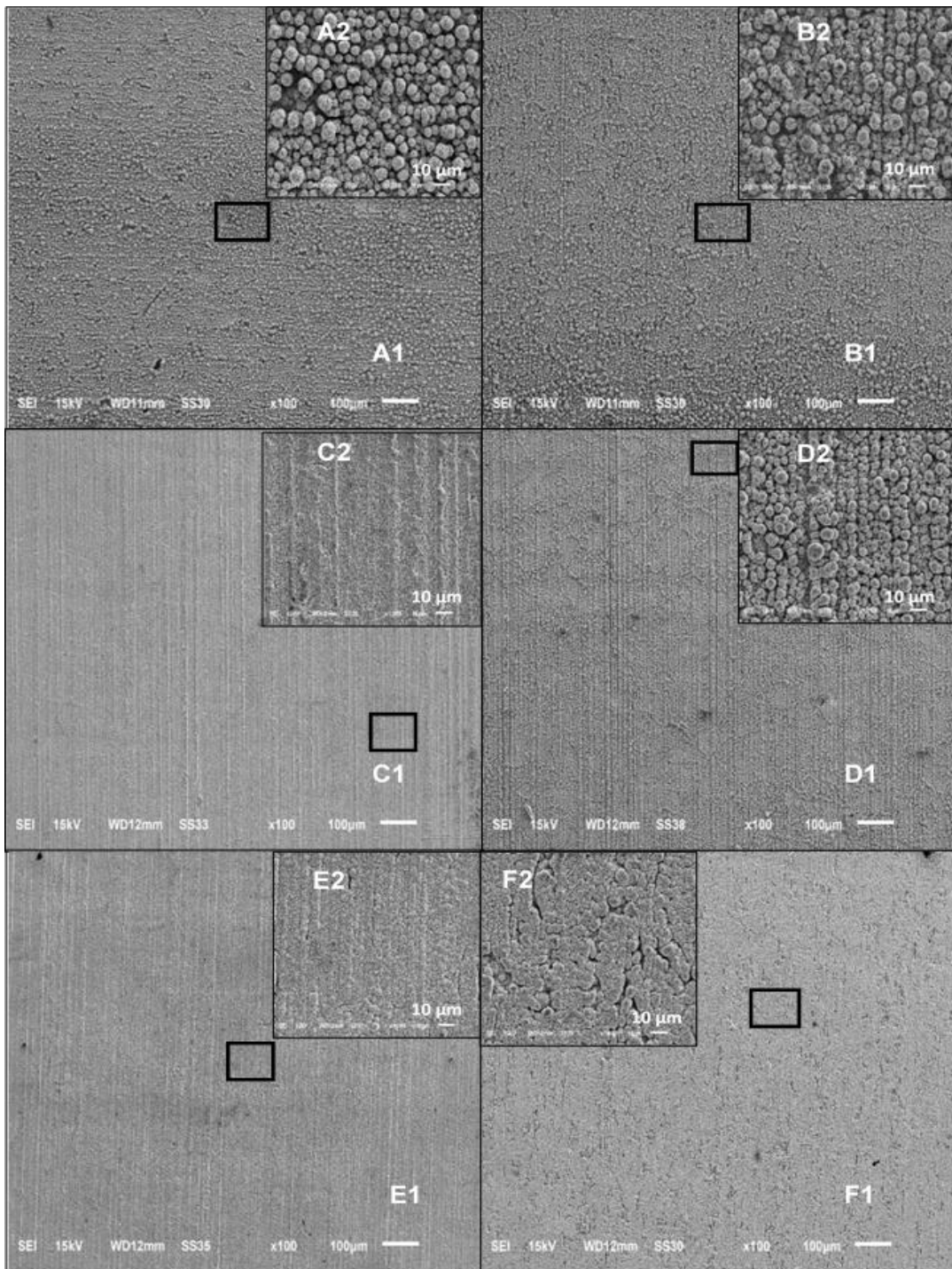
En la figura 1.2.1, se muestran los recubrimientos obtenidos a partir de los baños electrolíticos (Sol<sub>0</sub>) con diferentes concentraciones de MnCl<sub>2</sub>. En las imágenes se observa que todos los recubrimientos son homogéneos sobre toda la superficie de la placa, de aspecto adherente (al no mostrar desprendimiento de material) y suave, con coloración plateada y brillo metálico. Durante el proceso de secado, en ambiente del laboratorio, se observó la formación de algunas zonas oscuras.



**Figura 1.2.1.** Imágenes de recubrimientos de cada una de las caras de las placas electrodepositadas con el baño Sol<sub>0</sub> con variación en la concentración de MnCl<sub>2</sub>; a) con 2 g/L, b) 20 g/L, c) 40 g/L, d) 55 g/L, e) 80 g/L y f) con 100 g/L.  $j = 0.015 \text{ A/cm}^2$  y  $t = 23$  minutos.

### 1.2.1.1 Análisis morfológico por SEM

La figura 1.2.2 muestra la morfología de los recubrimientos de Zn-Mn, electrodepositados a diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$  en el baño electrolítico, caracterizados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). La morfología que presentan los diferentes recubrimientos está definida, principalmente por la formación de clusters semiesféricos formados por rosetas. El tamaño de los clusters en forma de rosetas es más uniforme (la desviación estándar disminuye de 0.51 a 0.24) conforme se incrementa la concentración de Mn(II) en la solución, esto es atribuido a un cambio en la velocidad de crecimiento de los clusters formados, siendo más rápida conforme se incrementa la concentración de Mn(II). Además, se observa que al incrementar los iones de Mn(II) en la solución, los recubrimientos obtenidos son más compactos y con una distribución ordenada (clusters alineados a la superficie de la placa de acero). Es importante destacar que los recubrimientos cubren completamente la superficie, excepto para la mayor concentración de Mn(II), ya que se observa ligeramente menos compactos que los restantes recubrimientos. Esto probablemente indique la formación de estrés interno en los recubrimientos.



**Figura 1.2.2.** Imágenes obtenidas por SEM de los recubrimientos electrodepositados con diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$  en el baño electrolítico Solo: **A** con 2 g/L (con un promedio de tamaño de grano de  $35.9 \mu\text{m}$  y SD. de 0.51), **B** con 20 g/L (con un promedio de tamaño de grano de  $32.65 \mu\text{m}$  y SD. de 0.41), **C** con 40 g/L (con un promedio de tamaño de grano de  $10.94 \mu\text{m}$  y SD. de 0.21), **D** con 55 g/L (con un promedio de tamaño de grano de  $22.10 \mu\text{m}$  y SD. de 0.38), **E** con 80 g/L (con un promedio de tamaño de grano de  $12.74 \mu\text{m}$  y SD. de 0.15) y **F** con 100 g/L (con un promedio de tamaño de grano de  $19.33 \mu\text{m}$  y SD. de 0.24). Todas las condiciones con  $j = 0.015 \text{ A/cm}^2$ ,  $t = 23$  minutos.

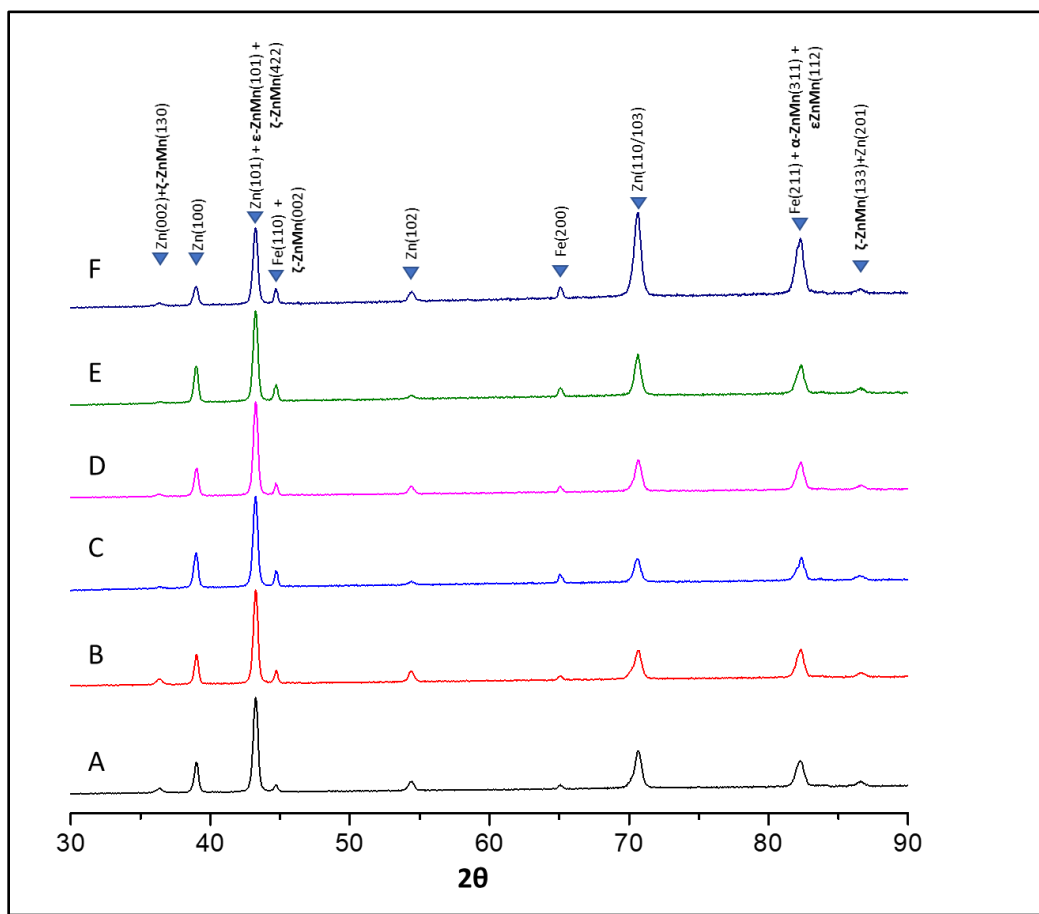
### 1.2.1.2 Análisis por XRD de las fases formadas de la aleación Zn-Mn

Para determinar las fases formadas de los recubrimientos de aleación Zn-Mn obtenidos a partir de soluciones con diferente concentración de iones Mn(II), se realizó un análisis cristalográfico de los recubrimientos utilizando la técnica de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) (Figura 1.2.3). En los difractogramas se lograron determinar que los principales componentes del material formado corresponden a una mezcla de Zn con las fases intermetálicas (fases con una distribución atómica bien definida y ordenada [23]) de  $\epsilon$ -Zn-Mn ( $\text{MnZn}_3$  hexagonal compacta),  $\zeta$ -ZnMn ( $\zeta$ - $\text{MnZn}_{13}$  monoclinica) y poco perceptible fase  $\alpha$ -Zn-Mn ( $\text{MnZn}_3$  cúbica). El Zn presente en los picos con mayor intensidad en los difractogramas representa el alto contenido de Zn en relación con el contenido de Mn.

Respecto a las fases intermetálicas presentes en los recubrimientos, son fases que también reportan varios investigadores en diferentes trabajos de aleaciones de Zn-Mn; algunos reportan como fase principal de los electrodepositos, de diferente composición de Mn, la fase de  $\epsilon$ -Zn-Mn [25-29]. En cambio, la fase  $\zeta$ -ZnMn la han reportado en recubrimientos de bajo contenido de Mn [28] y [30] y la fase  $\alpha$ -Zn-Mn muy poco se ha reportado en la literatura. En los difractogramas también se muestran picos representativos del Fe, lo cual se atribuye al sustrato (acero AISI 1018).

Por medio de este análisis, XRD, es difícil identificar en cuál de las condiciones evaluadas esta mejor definida alguna de las fases intermetálicas, debido a que se encuentran traslapadas en picos de otras fases de Zn o Fe y hace difícil su interpretación cuantitativa de cada fase.

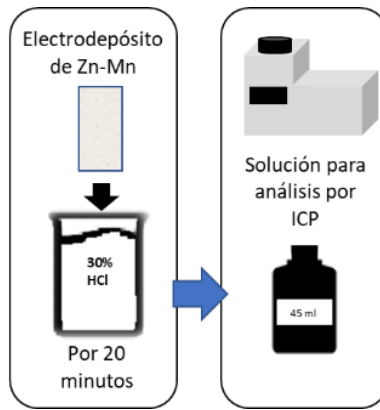




**Figura 1.2.3.** Difractogramas de XRD de cada una de los electrodepositos de aleación Zn-Mn obtenidos a diferentes concentraciones de iones de Mn(II) en el baño electrolítico Solo; A con 2 g/L, B con 20 g/L, C con 40 g/L, D con 55 g/L, E con 80 g/L y F 100g/L.  $j = 0.015$  A/cm<sup>2</sup>,  $t = 23$  minutos.

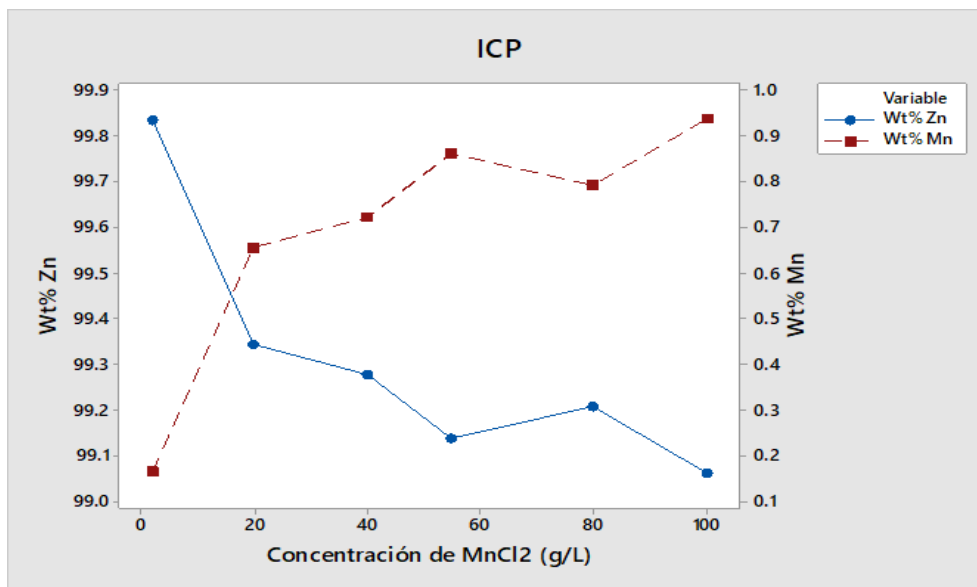
### 1.2.1.3 Análisis cuantitativo por ICP de los recubrimientos formados de la aleación Zn-Mn.

Con la finalidad de caracterizar de forma cualitativa y cuantitativa, los electrodepositos, de cada una de las condiciones evaluadas, se realizó un análisis de composición química por medio de ICP (Plasma de acoplamiento inductivo). Previo a su análisis, los electrodepositos fueron disueltos en solución de ácido clorhídrico al 30% por 20 minutos (como se muestra en la figura 1.2.4), obteniendo así una solución de 45 mL para analizarse en ICP y determinar los elementos presentes en las soluciones de los recubrimientos.



**Figura 1.2.4.** Diagrama de procedimiento de disolución de los electrodepositos para su análisis en ICP.

El análisis muestra que los elementos principales en los recubrimientos son el Zn, Mn y Fe (por ser un elemento del sustrato fue descartado para el análisis cuantitativo), donde el elemento con un alto contenido en las soluciones de los recubrimientos es el Zn y el elemento con bajo contenido es el manganeso, el cual, muestra un incremento de 0.1 a 1 % en peso, al aumentar la concentración del cloruro de manganeso ( $MnCl_2$ ) en el baño electrolítico Tabla 1.2.1.



**Figura 1.2.5.** Gráfico del porcentaje en peso de los elementos presentes en las soluciones analizadas en ICP; wt % del Zinc en color azul y en color guinda wt % del Mn.

**Tabla 1.2.1.** Datos del contenido de Mn y Zn en las soluciones analizadas por ICP en referencia a la concentración de  $MnCl_2$  en el baño electrolítico.

<b>Concentración de <math>MnCl_2</math> (g/L) en el baño electrolítico</b>	<b>Wt% Mn</b>	<b>Wt% Zn</b>
2	0.16	99.83
20	0.66	99.34
40	0.72	99.27
55	0.86	99.11
80	0.79	99.20
100	0.95	99.05

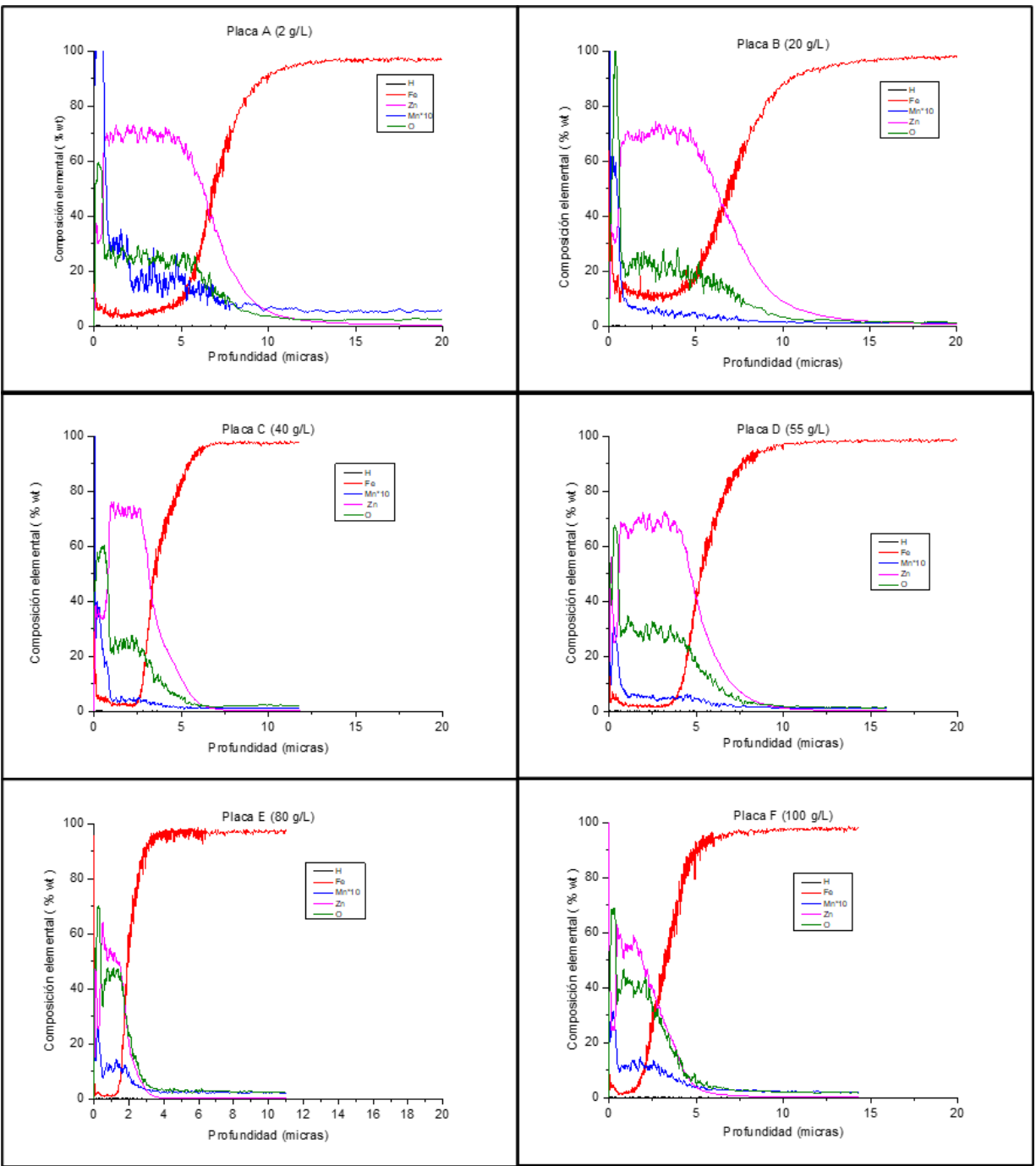
Con los datos obtenidos de ICP podemos determinar que los electrodepuestos son de una aleación Zn-Mn de bajo contenido de Mn y su contenido se incrementa, en el recubrimiento, al modificar la concentración de iones Mn(II) en el baño electrolítico. Este resultado nos permite proponer que la aleación Zn-Mn formada corresponde a la fase  $\zeta$ -ZnMn, como recientemente lo propuso Lolov y col. [31], y como se determinó por el análisis XRD realizado sobre los recubrimientos obtenidos (ver sección anterior).

#### **1.2.1.4 Análisis del perfil de composición por GDS (Glow Discharge Spectroscopy)**

Para estudiar la distribución del manganeso a través del espesor de los recubrimientos, se realizó el análisis de composición por medio de la técnica de GDS (espectrometría de descarga luminiscente, GDS por sus siglas en inglés "Glow Discharge Spectrometry"). En dicha técnica se obtienen perfiles de distribución de los elementos dentro de los recubrimientos, desde la superficie de estos hasta el sustrato. Los perfiles de composición elemental de cada recubrimiento se muestran de la figura 1.2.6. En donde se puede observar, la superficie del recubrimiento de la aleación de Zn-Mn se encuentra a una profundidad de 0  $\mu m$ , de cada uno de los perfiles, y el recubrimiento termina cuando el porcentaje en peso del Zn baja y emerge el contenido de Fe. Asimismo, esta técnica determina el espesor del electrodeósito. Los elementos presentes en el recubrimiento (Zn, Mn, O e H) y cuánto de este elemento (wt. %) está presente en todo el espesor del electrodeósito.

Se muestra en los perfiles obtenidos, que en la superficie de los recubrimientos (0-0.5  $\mu\text{m}$ ), existe un alto contenido de O y Mn, lo cual se debe a la capa de óxidos generados sobre los recubrimientos, por lo cual, dichos óxidos, no se tomaron en cuenta para el análisis de los perfiles. Sobre todo, se distingue el desempeño del Zn y Mn. Se observa que la señal de Zn permanece constante y con mayor concentración hasta una profundidad aproximada de 5 micras y posteriormente disminuye a una profundidad donde el Fe está presente. Un comportamiento similar es observado en la señal de Mn, pero en mucho menor intensidad, lo que nos indica que son recubrimientos con un alto contenido de Zn.

En la tabla 1.2.2 se muestran los datos obtenidos (wt.%) de los perfiles de distribución elemental obtenidos por GDS, donde se observan los espesores de cada condición evaluada y el aumento del contenido de Mn (wt. %) en los recubrimientos al incrementar la concentración de los iones de  $\text{Mn}^{2+}$  en el baño electrolítico.



**Figura 1.2.6.** Espectros GDS de los recubrimientos de aleación Zn-Mn electrodepositados en diferentes baños electrolíticos, en los cuales se modificó la concentración de los iones de  $Mn^{2+}$ , designadas como placa A  $\rightarrow$  2 g/L de  $MnCl_2$ , B  $\rightarrow$  20 g/L de  $MnCl_2$ , C  $\rightarrow$  40 g/L de  $MnCl_2$ , D  $\rightarrow$  55 g/L de  $MnCl_2$ , E  $\rightarrow$  80 g/L de  $MnCl_2$  y F  $\rightarrow$  100 g/L de  $MnCl_2$ .

**Tabla 1.2.2.** Datos de espesor y promedio del contenido de Mn en los perfiles de distribución de GDS a diferentes condiciones de concentración de MnCl<sub>2</sub> en el baño electrolítico durante su electrodeposición.

<b>Concentración de MnCl<sub>2</sub> (g/L) en el baño electrolítico</b>	<b>Espesor (μm) del recubrimiento (±0.5)</b>	<b>Promedio del contenido de Mn (wt. %)</b>	<b>Desviación estándar (SD) del contenido de Mn</b>
2	7.5	~0.8	0.39
20	7.5	0.4	0.07
40	6.5	0.4	0.05
55	7.5	0.5	0.05
80	4.0	0.8	0.12
100	5.5	1.0	0.09

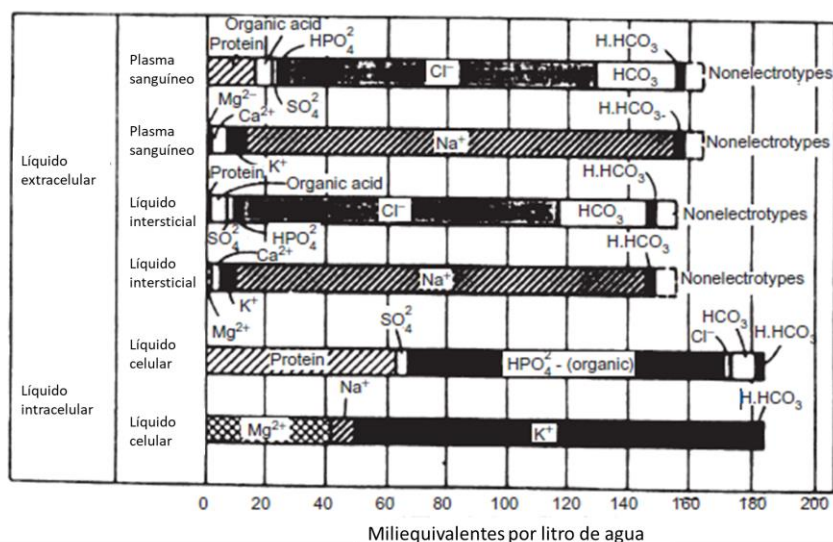
Comparando los resultados obtenidos por GDS con los obtenidos por ICP, se observa que son diferentes, siendo un poco mayores los valores obtenidos por GDS. Este resultado puede ser justificado considerando posibles interferencias durante el análisis por GDS.

### 1.2.2 Estudio de la corrosión de recubrimientos Zn-Mn en solución fisiológica Hank.

El cuerpo humano es un ambiente complejo y corrosivo para materiales como los metálicos, cuando estos son colocados como implantes dentro del cuerpo humano son rodeados por fluidos extracelulares, soluciones con una composición iónica como lo muestra la figura 1.2.7. [32]. Con el propósito de conocer la velocidad de disolución de los electrodepositos en un ambiente de trabajo similar a un medio fisiológico, se estudió la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) en una solución sintética llamada Hank (solución a base de sales equilibrada, tabla 1.2.3, que simula un medio fisiológico), con la cual, algunos investigadores en el área de biomateriales han reportado trabajos en esta solución para estudiar la velocidad de corrosión [33] y [1].

**Tabla 1.2.3.** Composición de la solución salina equilibrada Hank, modificada con bicarbonato de sodio, sin rojo de fenol, cloruro de calcio y sulfato de magnesio. Esterilizada y filtrada.

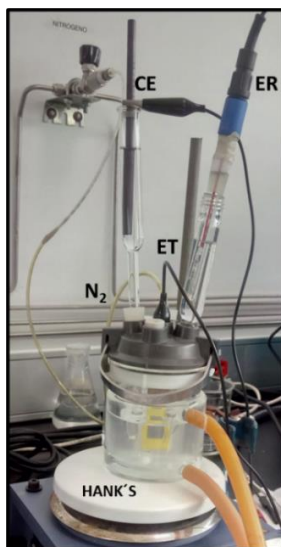
<i>Componentes</i>	<i>g/L</i>
<i>KCl</i>	0.40
<i>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i>	0.06
<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	0.35
<i>NaCl</i>	8.00
<i>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub></i>	0.048
<i>D-Glucosa</i>	1.00



**Figura 1.2.7.** Composición iónica del plasma sanguíneo, líquido intersticial y líquido intracelular (Pholer 1986) [32].

Se utilizó la técnica de curva de polarización para el estudio de corrosión de las placas con recubrimiento de Zn-Mn con diferentes contenidos de Mn. Las curvas se realizaron, simulando las condiciones fisiológicas a las que se someterán los recubrimientos biodegradables y siguiendo las consideraciones establecidas por la norma ASTM G5-94 tales como: equipo de trabajo, celda e instrumentos de medición [34]. Para este estudio, se utilizó una celda de tres electrodos (con control de temperatura de 37°C) como lo muestra la figura 1.2.8, un electrolito de solución Hank, con un pH de 7, una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Calomel saturado (SCE) y como electrodo de trabajo se utilizaron cada una de las placas de acero con

recubrimiento de Zn-Mn de diferentes concentraciones de Mn con un área de exposición de 1 cm<sup>2</sup>. La celda se conectó a un potenciostato/galvanostato Bio-logic SP-150.



**Figura 1.2.8.** Imagen de celda de tres electrodos con control de temperatura; placa de recubrimiento de Zn-Mn como electrodo de trabajo (ET), grafito como contraelectrodo (CE), electrodo de referencia (ER) de Calomel y con inyección de gas Nitrógeno.

Las condiciones de operación se basaron en la norma ASTM G59-97 [38], las cuales consistieron en; primero, purgar la solución del electrolito (Hank) por 30 minutos con nitrógeno y agitación constante, antes de la prueba. Seguidamente, se hizo inmersión de los electrodos y se midió el potencial de circuito abierto ( $E_{ocp}$ ) por 55 minutos (sin agitar y manteniendo una atmósfera de nitrógeno). Tomando el potencial de circuito abierto a los 55 minutos de inmersión se aplicó un potencial 300 mV más negativo que el  $E_{ocp}$  y se comenzó un barrido de potencial en dirección positiva, con una velocidad de 0.166 mV/s. Se amplió el rango de potencial de barrido hasta llegar a un potencial de 1000 mV más positivo que el  $E_{ocp}$  para obtener las tres zonas de la curva de polarización y lograr ver el inicio de la disolución del sustrato (corrosión roja). Los datos obtenidos de potencial y densidad de corriente se graficaron de forma potencial (E en Volts) vs logaritmo de la densidad de corriente (J en mA/cm<sup>2</sup>) y se compararon las curvas de cada condición evaluada (figura 1.2.9). Por medio del método de rectas de Tafel, (ejemplo gráfico en la figura 1.3) se calculó el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), la densidad de corrosión ( $J_{corr}$ ),



los coeficientes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) y de acuerdo con la norma ASTM G59-97 se obtuvo la velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) con la ecuación 1 [38].

$$V_{corr} = 3.27 \times 10^{-3} \frac{J_{corr} E_w}{\rho} \quad (1)$$

Donde, la densidad de corriente ( $J_{corr}$ ) se mide en  $\mu A/cm^2$ ,  $E_w$  corresponde al peso equivalente (32.5 g/eq.),  $\rho$  a la densidad del material (se consideró la densidad del Zn ya que es elemento con mayor porcentaje en peso en la aleación Zn-Mn de todos los recubrimientos evaluados) que concierne al valor de 7.14 g/cm<sup>3</sup> y su constante que define las unidades de la velocidad de corrosión (para mm/año es  $3.27 \times 10^{-3}$  mm/ $\mu A \cdot cm \cdot año$ ).

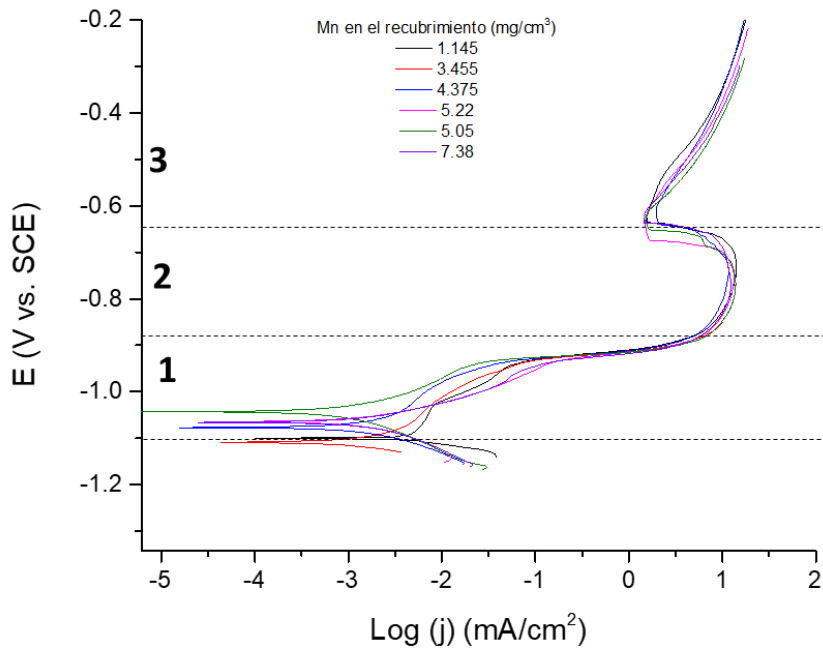
De cada uno de los recubrimientos de Zn-Mn, electrodepositados con diferentes condiciones de concentración de  $MnCl_2$  en el baño electrolítico, se calculó el contenido de Mn en el recubrimiento en mg/cm<sup>3</sup> ( $Mn_{recubrimiento}$ ) de acuerdo con la ecuación 2, a partir del contenido de Mn obtenido del análisis por ICP (de la sección 1.2.1.3) de cada uno de los recubrimientos.

$$Mn_{recubrimiento} = \frac{Mn_{ICP}}{V} \quad (2)$$

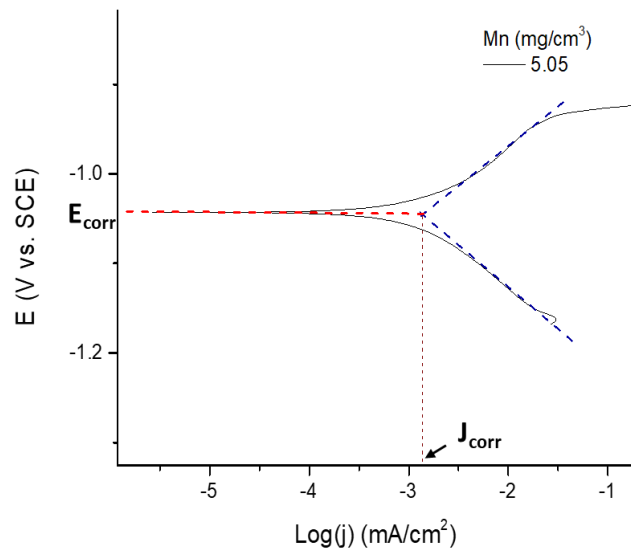
En la ecuación 2, el  $Mn_{ICP}$  corresponde al contenido de Mn obtenido por la técnica de ICP en mg,  $V$  es el valor de volumen del electrodeposición (en cm<sup>3</sup>) obtenido al multiplicar el área electrodepositada por el espesor del electrodeposición.

En las curvas de polarización (figura 1.2.9), obtenidas de cada uno de los recubrimientos de Zn-Mn estudiados con diferente contenido de Mn, se definen tres zonas características, las cuales, también han sido reportadas en otros trabajos sobre el comportamiento de recubrimientos de Zn y aleaciones de Zn-Mn en un ambiente de cloruros [29]. La zona 1 es la zona de activación (corresponde al potencial de -1.1 V a -0.85 V), la zona 2 es pasivación (potencial de -0.85 a -0.65 V) y la zona 3 es la zona de transpasivación (potenciales mayores a -0.65 V) de cada una de las curvas. Esto quiere decir que los recubrimientos de Zn-Mn primero se disuelven (oxidación) en la zona de activación, seguidamente en la segunda zona (pasivación) los óxidos formados sobre la superficie del electrodo hacen la función de película protectora, lo que impide el paso de la corriente que a su vez inhibe una rápida difusión de las especies corrosivas, logrando

así impedir la corrosión del sustrato. Posteriormente, a potenciales aún más positivos, se llega a la última zona (transpasivación) donde esta película protectora se disuelve completamente y por consiguiente aparece la superficie del sustrato (acero AISI 1018).

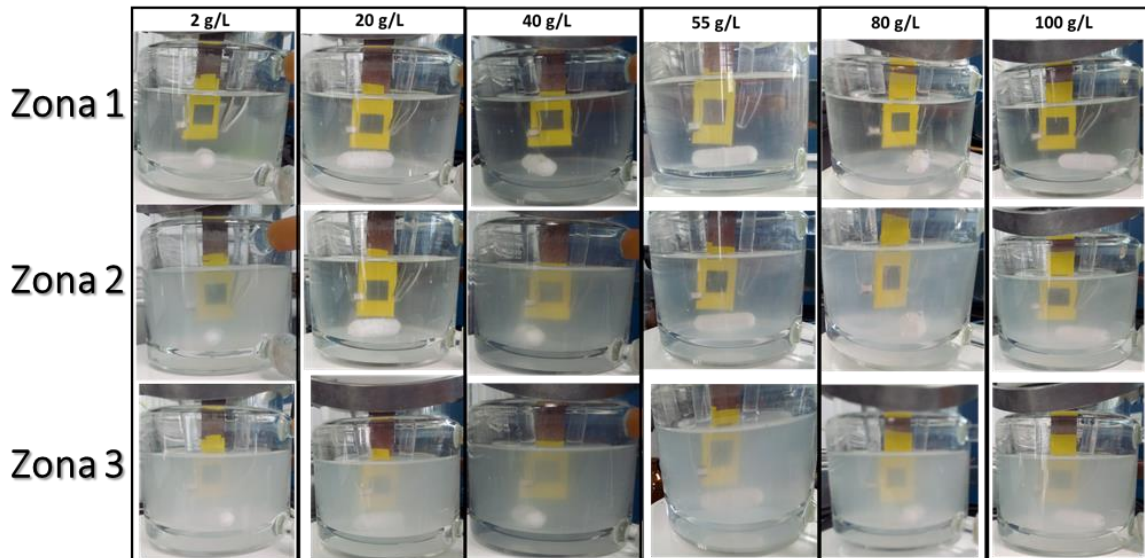


**Figura 1.2.9** Curvas de polarización de los recubrimientos de aleación Zn-Mn con diferente contenido de Mn ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) en sustratos de acero AISI 1018, evaluados en solución Hank con un pH de 7 y una temperatura de  $37^\circ\text{C}$ . Tres zonas definidas en las curvas; zona 1 de activación, zona 2 de pasivación y zona 3 de transpasivación.



**Figura 1.3** Extrapolación de rectas de Tafel para obtener el  $E_{\text{corr}}$  y la  $J_{\text{corr}}$  en la curva de polarización del recubrimiento de Zn-Mn con un contenido de Mn de 5.05.

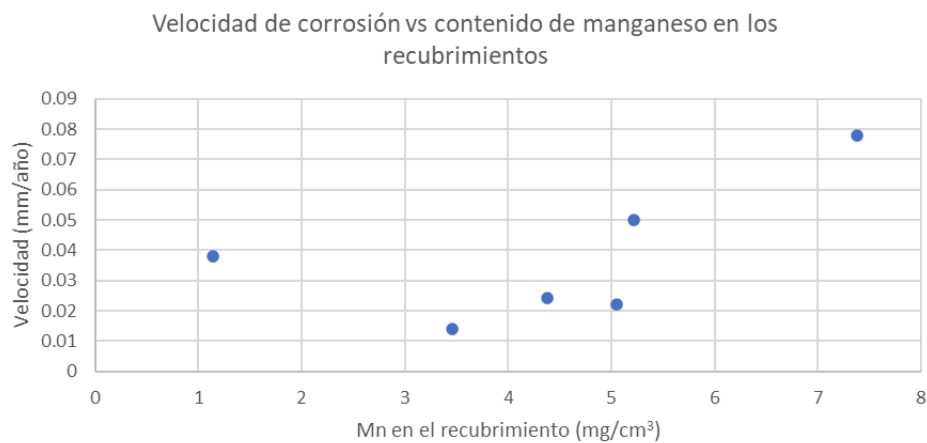
La solución Hank en cada una de las zonas de la curva tomó una coloración diferente, las cuales se observan en la figura 1.3.1. Donde la solución en la zona de activación no mostró un cambio significativo en la coloración, pero conforme se avanzó a las siguientes zonas (potenciales anódicos) la coloración se volvió turbia a tal grado de no poder definirse los electrodos sumergidos en la solución. Es importante destacar que no se observaron precipitados en la solución en ninguna zona durante el estudio electroquímico de corrosión. De acuerdo a los diagramas de Pourbaix de Zn, propuesto por Drelich et al. [40], bajo condiciones de trabajo similares a un medio fisiológico (concentraciones similares al plasma de la sangre y  $\text{pH} \approx 7.4$ ) se considera que los productos de corrosión son iones solubles y en caso de un incremento de  $\text{pH}$  se obtendría la combinación de estos iones con  $\text{ZnO}_{(s)}$  y  $\text{Zn}(\text{CO}_3)_{(s)}$ . Del mismo modo, el diagrama de Pourbaix para el Mn [41] propone la obtención de iones solubles como productos de corrosión, y si existe un incremento de  $\text{pH}$ , la combinación de iones solubles con  $\text{Mn}(\text{OH})_{2(s)}$ . Por esta razón, se determina que los productos de corrosión formados durante la disolución de los electrodepósitos de Zn-Mn son en forma de iones solubles y no en precipitados.



**Figura 1.3.1.** Imágenes de la solución electrolítica Hank tomadas en las 3 zonas de potencial de las curvas de polarización, de la figura 1.2.9, de los recubrimientos de aleación Zn-Mn obtenidos en una solución  $\text{Sol}_0$  a diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$ .

En la tabla 1.2.4, se concentran los datos obtenidos de las curvas de polarización de los recubrimientos de Zn-Mn. Sobre todo, los datos de la velocidad de corrosión de cada una de las condiciones evaluadas con diferente contenido de manganeso en el recubrimiento y se comparan con los datos de Mg reportados de curvas

potenciodinámicas por Vojtěch et al. [3]. De la misma forma, al comparar estas velocidades con la reportada por recubrimientos de cinc puro ( $V_{corr} = 0.325$  mm/año), en un medio Hank [1] y una velocidad de 0.144 mm/año en un medio SBF [3], se puede observar que; el Mg es significativamente más activo que el Zn y que todos los recubrimientos de Zn-Mn, y que el Mn presente en los recubrimientos ayuda a obtener una mayor protección contra la corrosión a diferencia de la proporcionada por los recubrimientos de zinc puro. Sin embargo, el incremento del contenido de Mn en los recubrimientos de Zn-Mn (de bajo contenido de Mn), el cual se observa en la gráfica de la figura 1.3.2, permite aumentar la velocidad de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn en el mismo medio y bajo las mismas condiciones de trabajo.



**Figura 1.3.2.** Efecto del contenido de Mn ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) en la velocidad de corrosión ( $\text{mm}/\text{año}$ ) de los recubrimientos de Zn-Mn en un ambiente de solución Hank.

**Tabla 1.2.4.** Efecto del contenido de Mn en la velocidad de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn en un ambiente de solución Hank y parámetros de corrosión de Mg en un ambiente SBF reportado por Vojtěch [3].

Concentración de $\text{MnCl}_2$ (g/L)	Mn en el recubrimiento ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ )	$E_{corr}$ (mV vs SCE)	$J_{corr}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\beta_a$ (mV)	$\beta_c$ (mV)	$V_{corr}$ ( $\text{mm}/\text{año}$ )	$SD$ de $V_{corr}$	$V_{dis}$ ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ día)
Mg (puro)*	0	-1640.0	0.0530	-	-	1.211	-	209.5
2	1.145	-1080.2	0.0025	96.3	45.7	0.038	$7 \times 10^{-3}$	0.074
20	3.455	-1109.3	0.0012	51.1	35.9	0.014	$3 \times 10^{-3}$	0.027
40	4.375	-1073.2	0.0016	112.7	75.2	0.024	$4 \times 10^{-3}$	0.046
55	5.22	-1064.9	0.0033	64.5	108.8	0.050	$4 \times 10^{-3}$	0.097
80	5.05	-1043.8	0.0014	82.9	97	0.022	$4 \times 10^{-3}$	0.042
100	7.38	-1065.4	0.0052	70.6	94.9	0.078	$2 \times 10^{-3}$	0.150

\* $E_{corr}$  y  $J_{corr}$  de Mg puro en un medio SBF ( $\text{NaCl}$  8 g/L,  $\text{KCl}$  0.4 g/L,  $\text{CaCl}_2$  0.14 g/L,  $\text{NaHCO}_3$  0.35 g/L, Glucosa 1 g/L,  $\text{MgSO}_4$  0.2 g/L,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.09 g/L y  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0.08 g/L) a  $37^\circ\text{C}$  y a un pH de 7 [3]. El cálculo de su velocidad de corrosión fue realizado de acuerdo con la ecuación 1 y su  $V_{dis}$  con la ecuación 3.

Una vez obtenida la velocidad de corrosión en la solución Hank, se estimó la concentración de los elementos de Zn y Mn en la solución Hank por día, por medio de la velocidad de disolución, para determinar si la concentración de estos elementos en la solución fisiológica es considerada una concentración saludable, es decir, que este debajo de la cantidad de ingesta diaria recomendada de una persona.

El cálculo se basó en convertir la velocidad de corrosión (obtenida en la tabla 1.2.4) en unidades de cm/día y multiplicar por la densidad del elemento ( $\rho_{mat}$ ) que compone el recubrimiento (se consideró el Zn por ser el elemento de mayor % wt presente en el recubrimiento), como lo muestra la ecuación 3.

$$V_{dis} = V_{corr} \times \rho_{mat} \quad (3)$$

En la tabla 1.2.4 se observó que la máxima velocidad de disolución ( $V_{dis}$ ) del recubrimiento de Zn-Mn en mg/cm<sup>2</sup> día es menor a la ingesta diaria recomendada para una persona adulta de Mn y Zn, para adultos es recomendable una ingesta en el rango de 1.8-2.3 mg/día y de 8-11 mg/día respectivamente [24] y [15], lo cual es un factor muy favorable para un recubrimiento biodegradable.

Es importante resaltar que los recubrimientos de Zn-Mn obtenidos son categorizados como recubrimientos de bajo contenido de Mn y el aumento que éste presenta si tiene un impacto en su velocidad de corrosión.

### 1.3 Conclusiones

De acuerdo con el análisis químico realizado (XRD, ICP e GDS) a los recubrimientos electrodepositados a partir de una solución electrolítica Solo<sub>0</sub>, están compuestos de una aleación Zn-Mn, categorizados como recubrimientos de bajo contenido de Mn (<1% wt.) y formados principalmente de Zn y de fases intermetálicas ζ-ZnMn (ζ-MnZn<sub>13</sub> monoclinica) y ε-Zn-Mn (MnZn<sub>3</sub> hexagonal compacta). Además, se observó que al incrementar la concentración de iones Mn(II) en el baño electrolítico (Solo<sub>0</sub>) se incrementa el contenido de Mn en los recubrimientos y su morfología es modificada (de acuerdo con los resultados de SEM), logrando así, controlar el contenido de Mn en la aleación por medio de la concentración de MnCl<sub>2</sub> en el baño electrolítico. Seguidamente, se demostró que la velocidad de corrosión de recubrimientos de Zn-Mn (Mn <1% wt.), en ambientes de solución Hank, se puede modificar por medio del contenido de Mn en los recubrimientos. Y que la velocidad con la que se disuelven los recubrimientos en este ambiente no muestra un problema de biocompatibilidad por concentración de iones de los elementos de Zn y Mn, ya que la cantidad liberada por día es significativamente menor a la ingesta diaria recomendada para una persona adulta, lo que nos permite proponerlos como recubrimientos de materiales biodegradables que se desintegran en un ambiente fisiológico humano.

## Capítulo 2

### “Electrodeposición de recubrimientos Zn-Mn y evaluación de su velocidad de corrosión en solución fisiológica Ringer”

#### 2.1 Desarrollo Experimental

##### 2.1.1 Electrodeposición de recubrimientos de aleación Zn-Mn de diferente composición.

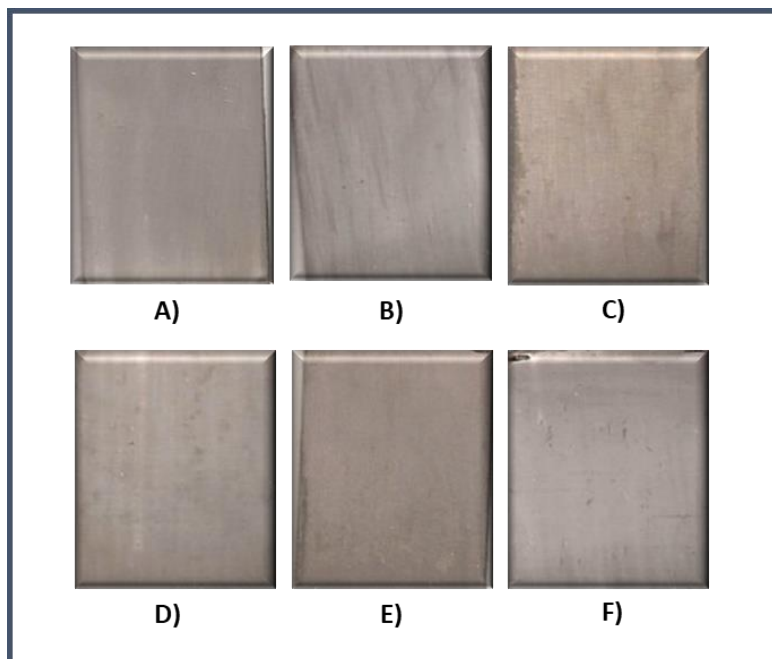
Los recubrimientos de aleación Zn-Mn fueron manufacturados con un proceso semejante al comentado en el capítulo anterior sección 1.1, con determinados ajustes, los cuales, para estos recubrimientos consistieron en ampliar el rango de variación de la concentración del  $MnCl_2$  de la solución  $Sol_0$ ; de 2, 40, 80, 140, 160 y 180 g/L, y en el cambio de área electrodepositada en los sustratos (placas de acero AISI 1018) a un área de  $3\text{ cm}^2$  (por lado de la placa). De manera general, el proceso consistió en la preparación del sustrato; con una limpieza en HCl al 30%, un enjuague en agua desionizada y una activación de la superficie en HCl al 10%, para posteriormente iniciar con la electrodeposición en la celda de placas paralelas, donde se utilizaron ánodos de Zinc colocados en forma paralela respecto a cada una de las caras de la placa de acero AISI 1018 (cátodo), todos sumergidos en el baño electrolítico de solución  $Sol_0$ , y conectados a una fuente de poder galvanostática, como se mostró en la sección 1.1 en la figura 1.1.1. La corriente, aplicada, se ajustó de acuerdo con el área total ( $6\text{ cm}^2$ ), aplicando una densidad de corriente de  $0.015\text{ A/cm}^2$  por un tiempo de 23 minutos, con agitación constante del baño electrolítico.

Por último, a la placa electrodepositada con un recubrimiento de la aleación de Zn-Mn se le dio un post-tratamiento en ácido nítrico al 5% por un segundo, un enjuague en agua desionizada y se secó al ambiente. Prácticamente, los pasos que formaron el proceso de electrodeposición fueron idénticos al de los recubrimientos de Zn-Mn, que se obtuvieron para evaluar su corrosión en una solución Hank, de la primera sección del capítulo 1.

## 2.2. Resultados

### 2.2.1 Caracterización de los recubrimientos obtenidos de aleación Zn-Mn sobre sustratos de acero AISI 1018.

Se obtuvieron recubrimientos de Zn-Mn, por electrodeposición sobre las placas de acero AISI 1018; homogéneos, con una cobertura total del sustrato, suaves y con un color gris metálico. En los bordes de las placas es donde se llegaron a presentar zonas oscuras que exhiben cierta porosidad algunas de las placas, especialmente las placas de las condiciones de mayor concentración de  $MnCl_2$  en la solución  $Sol_0$ , como son las imágenes D y F de la figura 2.2.1.

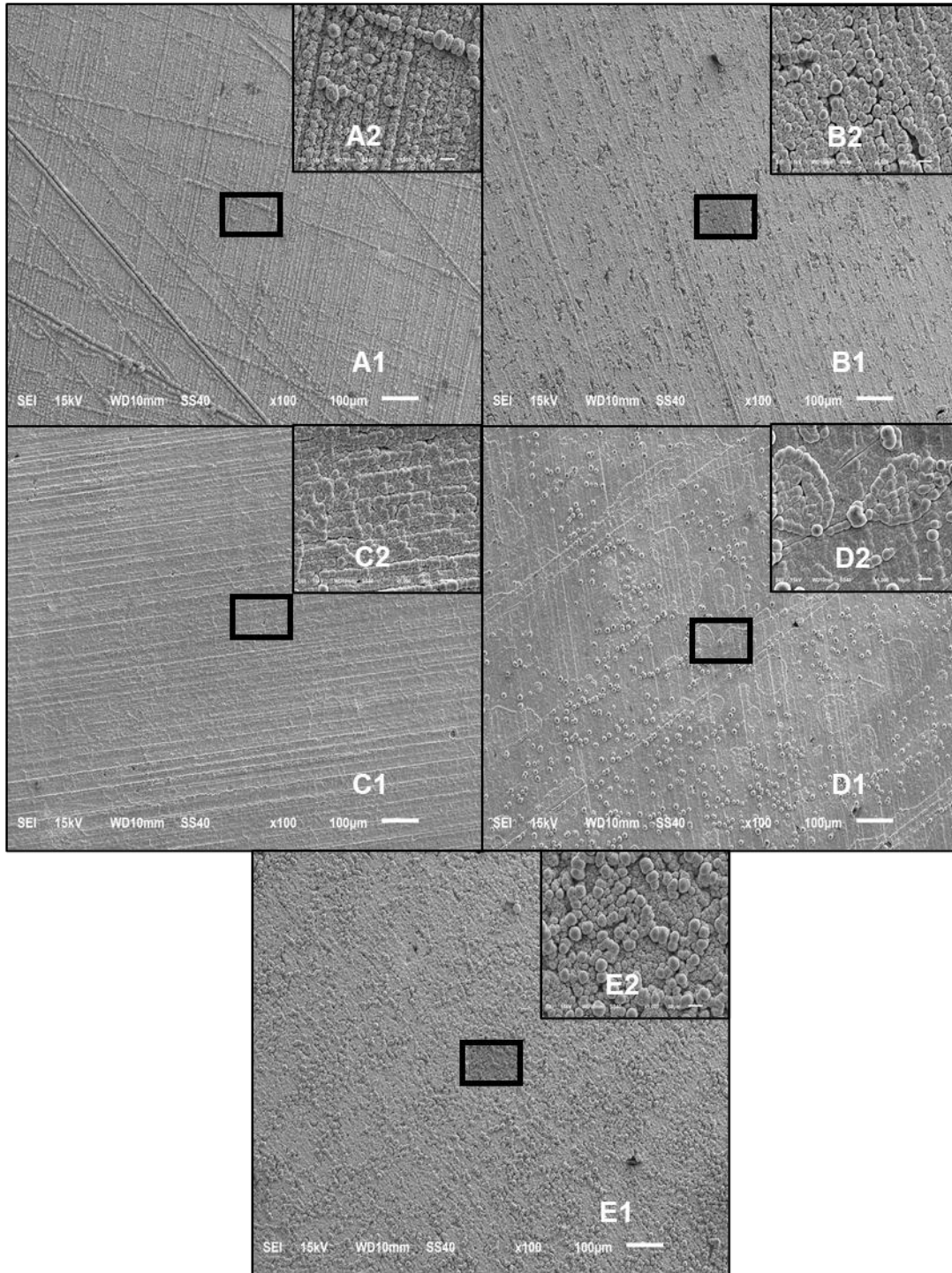


**Figura 2.2.1.** Imágenes de los recubrimientos de la aleación Zn-Mn, obtenidos por electrodeposición en un baño electrolítico  $Sol_0$  con variación en la concentración de  $MnCl_2$ : A) 2 g/L, B) 40 g/L, C) 800g/L, D) 140 g/L, E)160 g/L y F) 180 g/L.  $j = 0.015 A/cm^2$  y  $t = 23$  minutos.



### 2.2.1.1 Análisis morfológico por SEM

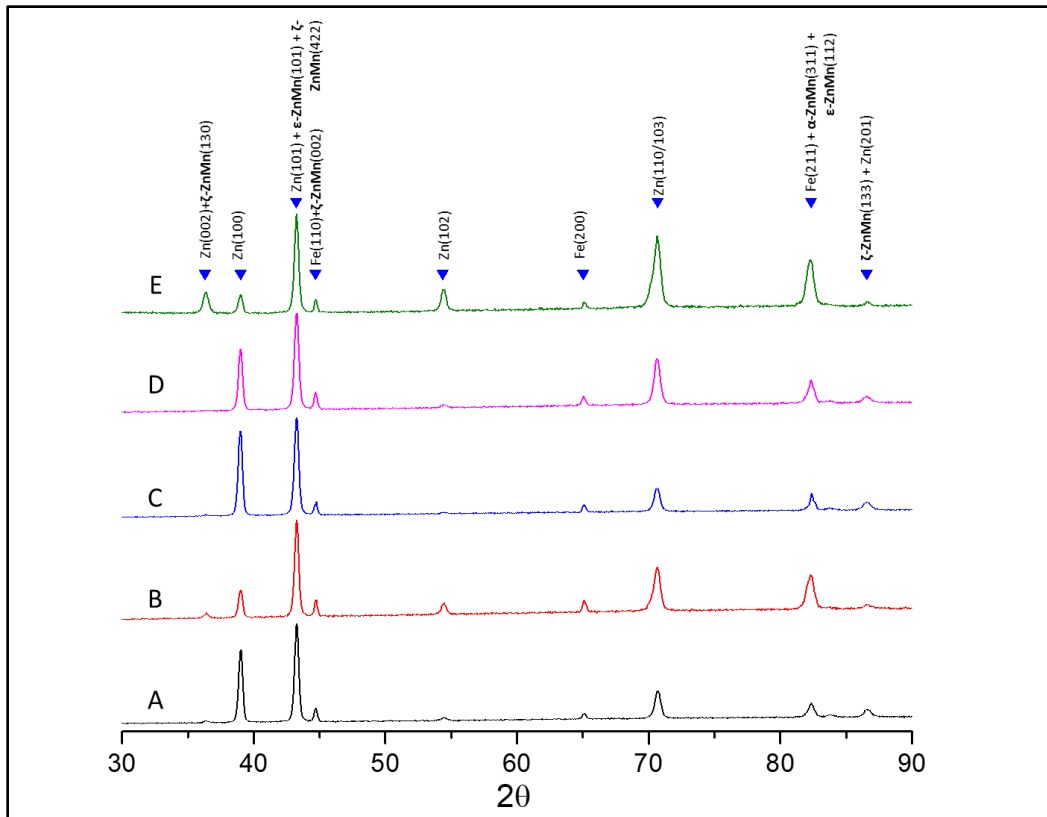
Se caracterizó por medio de la técnica de SEM, la morfología de los recubrimientos Zn-Mn obtenidos a partir de soluciones  $Sol_0$  con diferente concentración de  $MnCl_2$ ; 2 g/L, 40 g/L, 80 g/L, 140 g/L y 180 g/L. Demostrando, por medio de esta técnica, que se logró reproducir la morfología obtenida en los recubrimientos previos (capítulo 1), donde se observa en los recubrimientos de bajo concentración de iones de  $Mn(II)$ , es decir en los recubrimientos Zn-Mn obtenidos a partir de soluciones con concentración de  $MnCl_2$  de 2 y 40 g/L, una morfología tipo clusters semiesféricos, formadas por rosetas, orientadas en líneas (imágenes A y B de la figura 2.2.1). Adicionalmente, en esta sección, se caracterizaron los recubrimientos obtenidos en soluciones electrolíticas  $Sol_0$  con una mayor concentración de iones  $Mn(II)$ , imágenes C, D y E. Donde se observa que al aumentar la concentración de iones  $Mn(II)$  los recubrimientos muestran estructuras similares, pero generando una superficie más saturada, compacta y con una aparente reducción en su rugosidad (imágenes B y C). En los recubrimientos con la concentración más alta de iones  $Mn(II)$ , imágenes E y D, se observa en su superficie la formación de una capa compacta (semejante a los recubrimientos C) y sobre esta, el crecimiento de una nueva capa formada de estructuras muy similares. Tal como se mencionó anteriormente, la superficie va sufriendo cambios en el tamaño de las estructuras y en su acomodo, conforme se incrementó el contenido de iones de  $Mn(II)$  en el baño electrolítico. En general los recubrimientos son de aspecto suaves, adherentes (no presentan desprendimiento de material durante su manejo) y con brillo metálico.



**Figura 2.2.2.** Imágenes de los recubrimientos de la aleación Zn-Mn, electrodepositados en un baño electrolítico  $Sol_0$  con variación en la concentración de  $MnCl_2$ : A) 2 g/L (con un tamaño de grano promedio de  $30.6 \mu$  y SD. de 0.64), B) 40 g/L (con un tamaño de grano promedio de  $27.1 \mu$  y SD. de 0.35), C) 80 g/L (con un tamaño de grano promedio de  $14.3 \mu$  y SD. de 0.13), D) 140 g/L (con un tamaño de grano promedio de  $35.7 \mu$  y SD. de 0.91 y E) 180 g/L (con un tamaño de grano promedio de  $44.2 \mu$  y SD. de 0.41). Obtenidas por SEM a dos magnificaciones.

### 2.2.1.2 Análisis por XRD de las fases formadas de la aleación Zn-Mn

Por medio de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés) se identificaron las fases presentes en los diferentes recubrimientos: con contenido bajo (placa A), medio (placa B y C) y alto (placa D y E) de iones Mn (II) en la solución electrolítica. Donde se identificaron los picos característicos del Zn, Fe y fases del Zn-Mn, y debido a la dificultad que presenta la interpretación de los patrones de difracción por tener picos traslapados, no es posible determinar cuantitativamente en cuál de los recubrimientos estudiados (A, B, C, D o E) se presenta con mayor intensidad la fase  $\epsilon$ -ZnMn y en cual la fase  $\zeta$ -Zn-Mn. Así mismo, en cuál de estos picos su intensidad es afectada por la presencia del Zn o el Fe. Recordando que la presencia del Fe es por ser un elemento que forma parte del sustrato y el Zn por ser un electrodeposición de una aleación de Zn con Mn. Por lo que podemos concluir que son recubrimientos de una aleación Zn-Mn que presentan las fases  $\zeta$ -Zn-Mn y  $\epsilon$ -ZnMn, los cuales también fueron identificados en la sección anterior (capítulo 1) y en la literatura como: fases intermetálicas características de recubrimientos de aleaciones de Zn-Mn con bajo contenido de Mn. Termodinámicamente esta reportado que para contenidos menores al 2% wt de Mn la fase  $\zeta$ -Zn-Mn es la más estable. Mientras que trabajos realizados por Syllla y sus colaboradores, reportan en recubrimientos con contenido de Mn menor al 10.3% wt, como las fases  $\zeta$ -Zn-Mn y  $\epsilon$ -ZnMn presentes en los recubrimientos electrodepositados de Zn-Mn. [30] y [31].



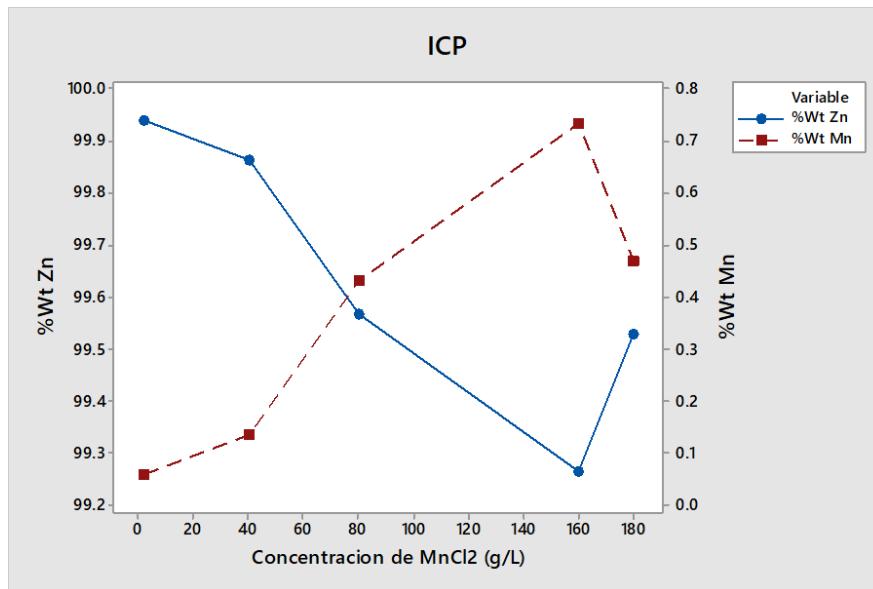
**Figura 2.2.3.** Patrones de difracción de Rayos X de los recubrimientos de la aleación Zn-Mn, electrodepositados en un baño electrolítico Sol<sub>0</sub> con variación en la concentración de MnCl<sub>2</sub>: A) 2 g/L, B) 40 g/L, C) 80 g/L, D) 140 g/L y E) 180 g/L.

### 2.2.1.3 Análisis cuantitativo por ICP de los recubrimientos formados de la aleación Zn-Mn.

Para el análisis por medio de plasma de acoplamiento inductivo (ICP, por sus siglas en inglés), se prepararon previamente las soluciones de decapado de los recubrimientos de Zn-Mn en HCl al 30%, como se muestra en la figura 1.2.4 del primer capítulo, para posteriormente ser analizados en solución utilizando la técnica ICP.

En la figura 2.2.4 se graficaron los resultados obtenidos de todos los recubrimientos evaluados: 2 g/L, 40 g/L, 80 g/L, 160 g/L y 180g/L de MnCl<sub>2</sub> en la solución electrolítica Sol<sub>0</sub>. La figura muestra el comportamiento del contenido en porcentaje en peso (% wt) de Zn y Mn en los recubrimientos respecto al contenido de MnCl<sub>2</sub> en el baño electrolítico Sol<sub>0</sub>. Al incrementar el contenido de iones Mn(II) en la solución Sol<sub>0</sub>, aumenta el contenido de Mn en el recubrimiento hasta 0.74 % wt., pero a concentraciones mayores a 160 g/L de MnCl<sub>2</sub> en solución, se presenta un decremento en el contenido de Mn, indicando un límite máximo de Mn en el recubrimiento al incrementar el MnCl<sub>2</sub> en el baño

electrolítico (Sol<sub>0</sub>). Este límite máximo se debe a la máxima solubilidad que tiene el Mn en el Zn, la cual es reportada en el diagrama de fase de Zn-Mn por Lolov y sus colaboradores como el 0.8 wt.% de Mn en el Zn [31].



**Figura 2.2.4.** Gráfico del porcentaje en peso de los elementos presentes en las soluciones analizadas en ICP; wt. % de Zinc en color azul y en color guinda wt % de Mn.

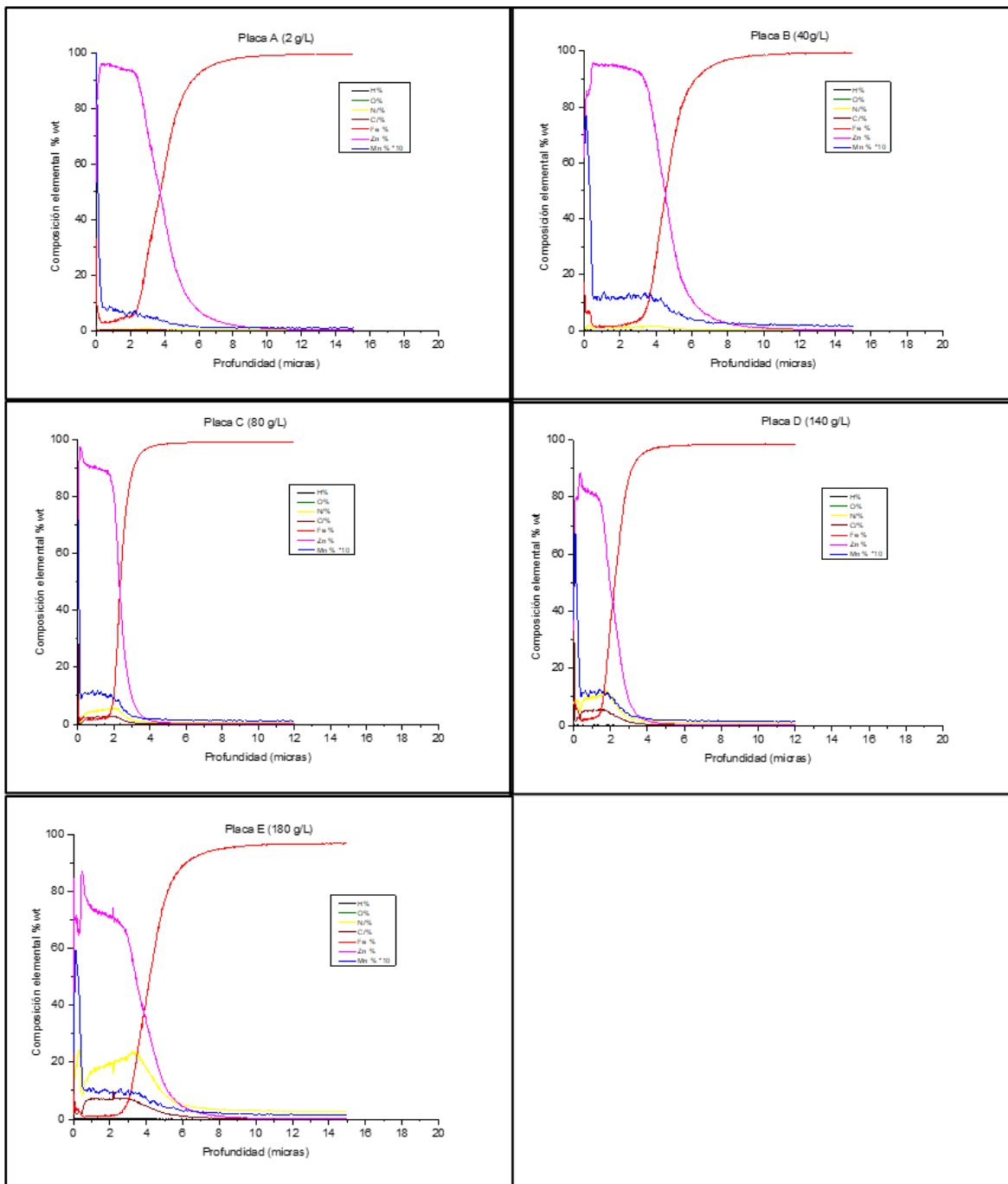
#### 2.2.1.4 Análisis del perfil de composición por GDS (Glow Discharge Spectroscopy).

Los recubrimientos de Zn-Mn fueron analizados por GDS para conocer de manera cualitativa el perfil de composición química de los recubrimientos, específicamente el perfil del contenido de Zn y Mn en todo el recubrimiento. Tales perfiles, de 5 condiciones evaluadas (2 g/L, 40 g/L, 80 g/L, 140 g/L y 180 g/L de MnCl<sub>2</sub> en la sol<sub>0</sub>) se muestran en la figura 2.2.5.

En el análisis de los espectros de todas las condiciones evaluadas, se puede observar la superficie del recubrimiento a una profundidad de 0  $\mu\text{m}$ , posteriormente, en intervalo de 0.5 a 5 micrometros de profundidad, se puede apreciar el comportamiento de las señales de Zn y Mn, donde se observa que ambos comportamientos son similares y mantienen una proporción constante en todo el espesor del recubrimiento. Por último, en

el intervalo de 7 a 14 micras se observa la presencia únicamente de Fe (sustrato Acero AISI 1018), lo que indica que se trata del sustrato.

Además, se observa que de los diferentes recubrimientos evaluados, el contenido de Mn aumenta en el recubrimientos al incrementar de 2-140 g/L (placa A, B, C y D) la concentración de  $MnCl_2$  en la solución electrolítica (Sol<sub>0</sub>) pero, a una concentración mayor de 140 g/L (placa E) de iones de Mn (II) en el baño la cantidad de Mn no aumenta, indicando como se muestra en los datos obtenidos por ICP (figura 2.2.4), un límite máximo de Mn en el recubrimiento al variar la concentración de  $MnCl_2$  en la solución Sol<sub>0</sub>.



**Figura 2.2.5.** Espectros GDS de los recubrimientos de aleación Zn-Mn electrodepositados en diferentes baños electrolíticos, en los cuales se modificó la concentración de los iones de  $Mn^{2+}$ , nombrados placa A  $\rightarrow$  2 g/L de  $MnCl_2$ , B  $\rightarrow$  40 g/L de  $MnCl_2$ , C  $\rightarrow$  80 g/L de  $MnCl_2$ , D  $\rightarrow$  140 g/L de  $MnCl_2$  y E  $\rightarrow$  180 g/L de  $MnCl_2$ .

## 2.2.2 Estudio de la corrosión de recubrimientos Zn-Mn en solución fisiológica Ringer.

Para evaluar la velocidad de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn, en un ambiente similar a un medio fisiológico, se estudió, por la técnica electroquímica de curvas de polarización, su velocidad de corrosión en solución Ringer. La solución Ringer es una solución sintética que simula un medio fisiológico, compuesta principalmente de sales disueltas en agua (composición en tabla 2.2.1), esta solución es frecuentemente usada en evaluaciones de materiales con aplicaciones biomédicas, tal como, en experimentos in vitro en órganos y tejidos [35-37].

La preparación de la solución consistió en disolver una tableta de Ringer de ¼ de fuerza tipo 96724 (Sigma-Aldrich) en 500 ml de agua desionizada, para posteriormente ser utilizada como electrolito en la medición de la velocidad de corrosión de los recubrimientos de aleación Zn-Mn. El método de preparación y la composición de la solución Ringer fue obtenido de la información del producto de sigma-aldrich "96724 Ringer solution ¼ strength tablets".

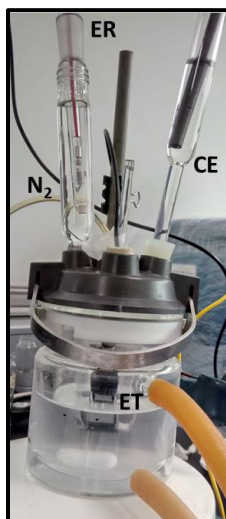
**Tabla 2.2.1.** Composición de solución Ringer

<b>Componentes</b>	<b>g/L</b>
<i>NaCl</i>	2.25
<i>KCl</i>	0.105
<i>CaCl<sub>2</sub></i>	0.12
<i>NaHCO<sub>3</sub></i>	0.05

Las condiciones de trabajo, para el estudio de corrosión de los recubrimientos de aleación de Zn-Mn con diferente contenido de Mn en un electrolito de solución Ringer, se realizaron de acuerdo con recomendaciones de operación establecidas por las normas ASTM G5-94 y ASTM G59-97 [34] y [38]. Se utilizó una celda convencional de tres electrodos (como se muestra en la figura 2.2.6), donde el electrólito (solución Ringer con un pH de 7), previo a cada experimento, se burbujeo por 30 minutos con gas Nitrógeno. Posteriormente se introdujeron los tres electrodos en la solución Ringer; el electrodo de trabajo, formado por el recubrimiento de Zn-Mn con un área de 1 cm<sup>2</sup>, una barra de grafito como contra electrodo, y un electrodo de referencia de Calomel saturado



(todos los voltajes están referidos a este electrodo). Durante la prueba, en la celda se mantuvo una temperatura constante de 37°C con un equipo recirculador de agua y se trabajó con una atmósfera de Nitrógeno. Se utilizó un potenciostato/galvanostato marca Bio-logic SP-150, el cual, se conectó a la celda de tres electrodos y por medio de una computadora se monitoreó y desarrolló el estudio electroquímico de corrosión.



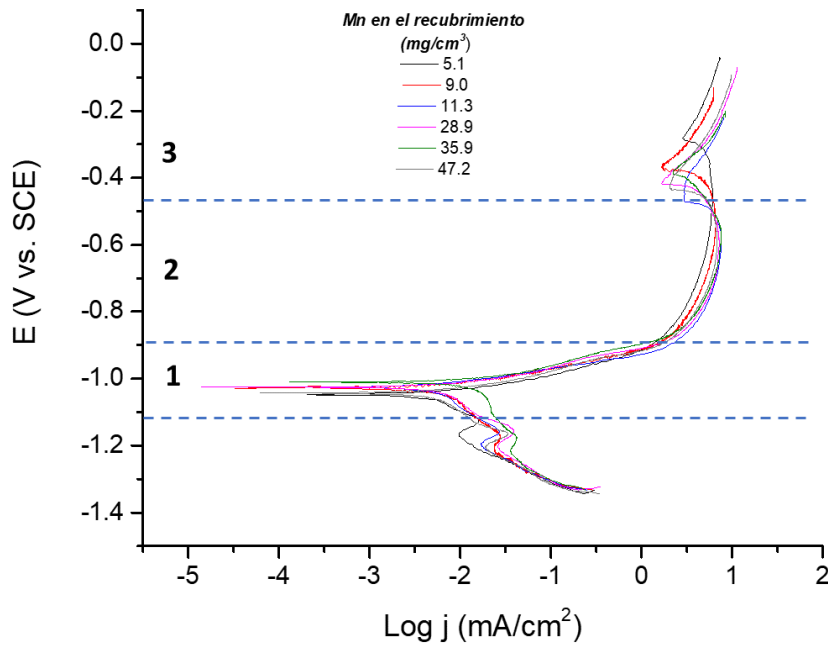
**Figura 2.2.6.** Imagen de celda de tres electrodos en una solución electrolítica Ringer; con control de temperatura, placa de recubrimiento de Zn-Mn como electrodo de trabajo (ET), barra de grafito como contraelectrodo (CE), con un electrodo de referencia (ER) de Calomel Saturado y con una atmósfera de Nitrógeno.

Una vez inmersos los electrodos en la solución electrolítica se midió el potencial de circuito abierto ( $E_{ocp}$ ) al inicio y después de 55 minutos, sin agitación y con control de temperatura de 37°C (ambas condiciones se mantuvieron durante todo el estudio). Posteriormente, partiendo del potencial obtenido a los 55 minutos de inmersión, se aplicó un potencial 300 mV más negativo que el medido y se realizó un barrido de potencial en dirección positiva, con una velocidad de 0.166 mV/s hasta llegar a un potencial de 1000 mV más positivo que el potencial de inicio del barrido. La ventana de potencial de trabajo fue más amplia, que la recomendada por la norma ASTM G59-97, para lograr exponer en la curva de polarización si se presenta un comportamiento de pasivación de los recubrimientos. Ya obtenidos los datos de las curvas de polarización se realizó un análisis, similar al realizado en solución Hank, por medio de gráficas, tablas e imágenes de la corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn.

En la gráfica de potencial (E en volts) contra densidad de corriente logarítmica (J en mA/cm<sup>2</sup>) de la figura 2.2.7, se observan las curvas de polarización que presentaron los recubrimientos de la aleación de Zn-Mn con diferente contenido de Mn, resultado de la variación de concentración de iones de Mn (II), de 2-160 g/L, en el baño electrolítico durante su electrodeposición (sección 2.1). El contenido de Mn en los recubrimientos estudiados ( $Mn_{recubrimiento}$ ), fue obtenido a partir del análisis por ICP del contenido de Mn ( $Mn_{ICP}$ ) en cada uno de los recubrimientos y de su volumen (V) en cm<sup>3</sup> (ecuación 2.1), el cual fue calculado al multiplicar el área electrodepositada por el espesor del electrodepósito.

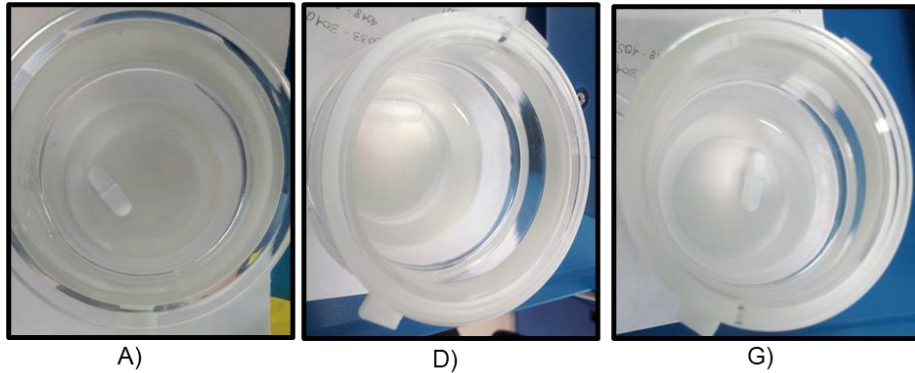
$$Mn_{recubrimiento} = \frac{Mn_{ICP}}{V} \quad (2.1)$$

Las curvas muestran tres zonas típicas de recubrimientos de Zn y Zn-Mn, descritas en la literatura en ambientes de iones cloruro [25] y [29]; una zona de activación (región 1), seguida (hacia potenciales más anódicos) de una zona de pasivación y por último una zona de disolución (región 3), también llamada de transpasivación, en la que se disuelve cualquier película formada a potenciales más catódicos y donde comienza la oxidación del sustrato. Se observa el efecto del contenido de Mn en los recubrimientos, en dos zonas. En la zona de pasivación (región 2) ya que todas las curvas presentan diferentes rangos de potencial en esta región, este efecto se ve reflejado conforme el ancho de esta zona disminuye cuando la condición evaluada es de un contenido de Mn en el recubrimiento mayor, es decir, a mayor concentración de Mn en el recubrimiento, la curva presenta una región pasiva menor. La otra zona es la activa, en la que se observa que el contenido de Mn también tiene un impacto en el potencial de corrosión de las curvas, ya que, al aumentar el Mn, el potencial de corrosión se mueve a potenciales más positivos.



**Figura 2.2.7.** Curvas de polarización de los recubrimientos de aleación Zn-Mn con diferente contenido de Mn ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ). En sustratos de acero AISI 1018. Evaluados en un electrolito Ringer con un pH de 7 y una temperatura de  $37^\circ\text{C}$ . Tres zonas definidas en las curvas; zona 1 de activación, zona 2 de pasivación y zona 3 de transpasivación.

El análisis visual de las soluciones durante las pruebas de corrosión muestra que: referente a la solución Ringer, en las tres zonas de las curvas de polarización no se presentó precipitado en ninguna de las condiciones evaluadas durante el proceso de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn (figura 2.2.8). Solo se presentó un cambio en la coloración, de una solución cristalina transparente a una solución color rojizo (característico del  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) muy claro o amarillo, cuando el sustrato de las placas comenzaba a disolverse (parte final de la última zona de las curvas de polarización), como se logra observar en muy pocas imágenes (A) con un color amarillo. Debido a que no se mostró un cambio significativo (coloración, pH o formación de precipitados), en la solución posterior al proceso de corrosión en solución Ringer, podemos considerar que en la solución solo se encuentran iones solubles disueltos.



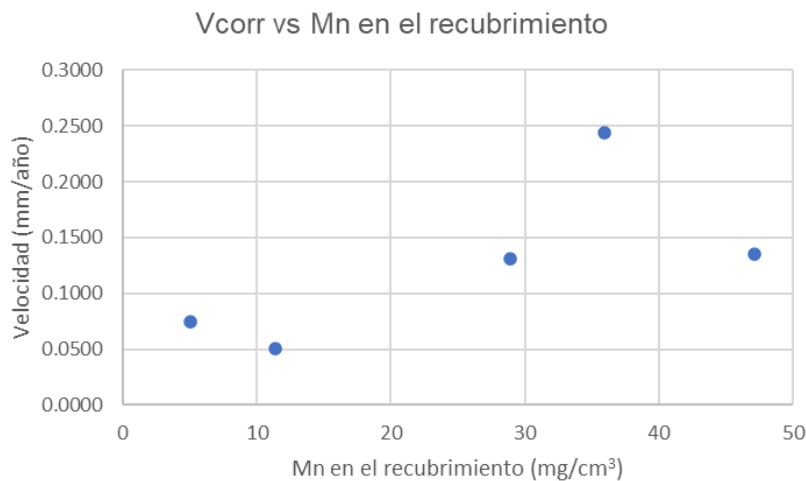
**Figura 2.2.8.** Imágenes de solución Ringer después del proceso de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn: A) 2 g/L, D) 55 g/L y G) 160 g/L sin cambios en su coloración o presencia de precipitados.

De una forma más detallada se observa, en la tabla 2.2.2, el conjunto de los datos de corrosión obtenidos de los recubrimientos de Zn-Mn evaluados en solución Ringer. Donde se determinó el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), su densidad de corrosión ( $J_{corr}$ ) y los coeficientes de Tafel ( $\beta_a$  y  $\beta_c$ ) por medio del método de rectas de Tafel en la zona de activación. Posteriormente, se calculó su velocidad de corrosión ( $V_{corr}$ ) con la ecuación 2 obtenida de la norma ASTM G59-97. En donde la  $J_{corr}$  se trabajó en  $\mu A/cm^2$ , el peso equivalente ( $EW$ ) en g/equivalente y la densidad ( $\rho$ ) en  $g/cm^3$ . Obteniendo así, la velocidad de corrosión en unidades de milímetros sobre año (mm/año).

$$V_{corr} = 3.27 \times 10^{-3} \frac{J_{corr} EW}{\rho} \quad (2)$$

En la gráfica de la figura 2.2.9. se observa el efecto que tiene la concentración de Mn (en los recubrimientos Zn-Mn) sobre la velocidad de corrosión, mostrando un incremento en la velocidad de corrosión al aumentar el contenido de Mn (dato obtenido a partir de la caracterización por ICP y calculado con la ecuación 1) en el recubrimiento. Sin embargo, en la concentración más alta de Mn ( $47 \text{ mg/cm}^3$ ) en el recubrimiento se observa que disminuye la velocidad de corrosión, generando así, un cambio en la tendencia de la  $V_{corr}$  a contenidos de Mn altos en el recubrimiento de Zn-Mn. Dicho cambio, se ve relacionado con un contenido de Mn cercano a 1% en peso en la aleación de los recubrimientos (figura 2.2.4) y de acuerdo con lo reportado por varios autores, en

recubrimientos considerados de medio y alto contenido de Mn (>2% wt.) la velocidad de corrosión, en ambientes cloruro, disminuye al incrementar el contenido de Mn en los recubrimientos [25] y [26], debido a que a estas concentraciones de Mn reportan la fase  $\epsilon$ -Zn-Mn con mayor presencia y algunos investigadores como Boskov la consideran como la fase que provee mayor resistencia a la corrosión [39]. En cambio, recubrimientos con un contenido de manganeso menor se observa una composición de más de una fase;  $\zeta$ -Zn-Mn y  $\epsilon$ -Zn-Mn. Lo que sugiere que la presencia de más de una fase (recubrimientos con muy bajo contenido de Mn) nos genere un aumento en la velocidad de corrosión como es el caso de la mayoría los recubrimientos evaluados en este trabajo. Así mismo, para el tipo de aplicaciones biodegradables de los recubrimientos, es importante resaltar que todas las velocidades de corrosión de recubrimientos de Zn-Mn presentan una velocidad significativamente menor a la reportada (por Jamesh et al. [41]) de Mg puro, obtenida por curvas de polarización en un ambiente Ringer y bajo condiciones similares de temperatura y pH.



**Figura 2.2.9.** Efecto del contenido de Mn en la velocidad de corrosión de los recubrimientos de Zn-Mn en un ambiente de solución Ringer.

Por otra parte, la velocidad de disolución ( $V_{dis}$ ) de los recubrimientos Zn-Mn en solución Ringer con un área de  $1 \text{ cm}^2$ , es menor a la ingesta diaria de Zn (8-11 mg/día) y Mn (1.8-2.3 mg/día) recomendada para una persona adulta [24] y [15], del mismo modo que la evaluación en solución Hank, esto nos demuestra que recubrimientos electrodepositados de aleación de Zn-Mn con bajos contenidos de Mn (< 1% wt.) pueden ser utilizados como materiales para evaluaciones con aplicaciones biomédicas.

**Tabla 2.2.2.** Datos de corrosión obtenidos de las curvas de polarización con ajuste de las rectas de Tafel y la norma ASTM G9-97 de los recubrimientos de Zn-Mn con diferente contenido de Mn, al variar la concentración de  $MnCl_2$  en la solución, evaluado en solución Ringer. También se observan parámetros de corrosión de Mg puro reportado por Jamesh [42].

<b>Concentración de <math>MnCl_2</math> (g/L)</b>	<b>Mn en el recubrimiento (<math>mg/cm^3</math>)</b>	<b><math>E_{corr}</math> (mv vs SCE)</b>	<b><math>J_{corr}</math> (<math>mA/cm^2</math>)</b>	<b><math>\beta_a</math> (mV)</b>	<b><math>\beta_c</math> (mV)</b>	<b><math>V_{corr}</math> (mm/año)</b>	<b>SD de <math>V_{corr}</math></b>	<b><math>V_{dis}</math> (<math>mg/cm^2</math> día)</b>
Mg (puro)*	0	-1589.0	0.0230	-	-	0.526	-	
2	5.09	-1056.4	0.0049	40.65	123.2	0.075	0.006	0.146
40	11.34	-1038.7	0.0034	37.45	130.4	0.051	0.015	0.099
55	28.92	-1019.4	0.0087	51.45	329.3	0.131	0.04	0.256
80	35.93	-997.8	0.0163	61.7	465.9	0.244	0.01	0.478
160	47.17	-1010.2	0.0090	50.95	826	0.135	0.032	0.264

\* $E_{corr}$  y  $J_{corr}$  de Mg puro en un medio Ringer ( $NaCl$  8.9 g/L,  $KCl$  0.45 g/L,  $CaCl_2$  0.24 g/L,  $NaHCO_3$  0.2 g/L) a  $37^\circ C$  y a un pH de 7.8 [42]. El cálculo de su velocidad de corrosión fue realizado de acuerdo con la ecuación 2 y su  $V_{dis}$  con la ecuación 3 (capítulo 1).

### 2.3 Conclusiones.

Se logró confirmar con los resultados obtenidos de ICP, XRD y GDS, de los recubrimientos de Zn-Mn en sustratos de acero AISI 1018, que se modifica la concentración de Mn en los recubrimientos al variar la cantidad de iones de Mn(II), de 2 g/L hasta 180 g/L, en el baño electrolítico (Sol<sub>0</sub>) durante su electrodeposición de los recubrimientos. Obteniendo recubrimientos considerados como bajo contenido de Mn (menor al 2% wt.); cuando la concentración de los iones Mn(II) está en el rango de 2 – 180 g/L, el contenido de Mn varía de 0.05 %wt. hasta un 0.75 % wt. en los recubrimientos y están compuestos principalmente por las fases  $\zeta$ -Zn-Mn y  $\epsilon$ -ZnMn.

El incremento de la concentración de iones Mn (II) en la Sol<sub>0</sub>, muestra un límite máximo de solubilidad del Mn en los recubrimientos, ya que a concentraciones mayores de 160 g/L de Mn (II) la concentración de Mn en el recubrimiento no aumenta, por el contrario, disminuye. Esto se atribuye a límite máximo de solubilidad del Mn en el Zn, reportado en los diagramas de fase de ZnMn de Lolov [31], y al pasar este límite máximo se considera que la incorporación del Mn es para formar un porcentaje mayor de una fase intermetálica ( $\zeta$ -Zn-Mn o  $\epsilon$ -ZnMn).

Por otra parte, el impacto que tiene el contenido de Mn en los recubrimientos de Zn-Mn en ambientes de solución Ringer, es similar al comportamiento y velocidad de corrosión de la solución Hank, al presentar en sus curvas de polarización las tres regiones; activación, pasivación y transpasivación. Sin embargo, en Ringer la región de pasivación alcanza un rango de potencial más amplio, comparada con la obtenida en un ambiente Hank (capítulo 1). Respecto a la velocidad de corrosión también tiene un impacto la concentración de Mn en los recubrimientos, aumentando la velocidad de corrosión cuando la concentración de Mn se incrementa hasta un máximo del 1% en wt. en el recubrimiento, debido a que a contenidos de Mn cercanos al 1% en wt. se observa que la velocidad de corrosión disminuye. Lo que nos sugiere que a esas o a mayores concentraciones de Mn, en los recubrimientos, hay un cambio en las fases presentes en el recubrimiento de Zn-Mn que tienen un impacto en la velocidad de corrosión al mejorar la resistencia a la corrosión.

## Capítulo 3

### 3. CONCLUSIONES GENERALES

Con los resultados presentados, en este trabajo, sobre el estudio de recubrimientos electrodepositados de aleación de Zn-Mn sobre sustratos de acero AISI 1018, se demostró que la variación en la composición del baño electrolítico, como es el caso de la concentración de iones de Mn(II), adicionado como sal de  $MnCl_2$ , es un factor del proceso de electrodeposición que afecta la cantidad de Mn en el recubrimiento de la aleación de Zn-Mn electrodepositado, es decir, se puede controlar la concentración del contenido de Mn en el recubrimiento por medio de la concentración de iones de Mn (II) en el baño electrolítico. Además, la estructura que componen los recubrimientos está determinada por la concentración de Mn en los recubrimientos; recubrimientos de bajo contenido de Mn (<1% wt.) presentan dos fases principalmente: la fase  $\zeta$ -Zn-Mn ( $\zeta$ - $MnZn_{13}$  monoclinica) y  $\epsilon$ -ZnMn ( $\epsilon$ - $MnZn_3$  hexagonal compacta).

Respecto a la velocidad de corrosión de los recubrimientos en ambientes que simulan un medio fisiológico; como solución Hank y Ringer, podemos concluir que su desempeño depende del contenido de Mn en los recubrimientos; incrementando la velocidad cuando el contenido de Mn aumenta, siempre que la concentración de este sea menor al 1 %wt, ya que, a valores cercanos o iguales al 1% wt. la velocidad de corrosión cambia de dirección debido al cambio de fase en la aleación Zn-Mn formada. De tal forma, que se puede controlar la velocidad de corrosión por medio de la concentración de Mn en los recubrimientos en ambientes fisiológicos sintéticos.

Respecto a los productos de corrosión, no presenta un problema en este tipo de soluciones, ya que tanto en solución Hank como en Ringer no se presentan precipitados durante la degradación de los recubrimientos de Zn-Mn y de acuerdo con la cantidad diaria de su disolución (mg/día) no muestran algún problema los recubrimientos estudiados. Por lo tanto, los recubrimientos Zn-Mn, en primera instancia, pueden proponerse como recubrimientos con características biodegradable y posibles candidatos para ser utilizados implantes biodegradables, como por ejemplo en stents coronarios.



## Referencias

- [1] Cheng J, Liu B, Wu YH, Zheng YF (2013) Comparative invitro study on pure metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as biodegradable metals. *J Mater Sci Technol* 29:619–627
- [2] Li N, Zheng Y (2013) Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application : A Review. *J Mater Sci Technol* 29:489–502
- [3] Vojětch D, Kubásek J, Šerák J, Novák P (2011) Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation. *Acta Biomater* 7:3515–3522
- [4] Heublein B, Rohde R, Kaese V, Niemeyer M, Hartung W, Haverich A (2003) Biocorrosion of magnesium alloys: a new principle in cardiovascular implant technology ? *Heart* 89:651–657
- [5] Krause A, von der Höh N, Bormann D, Krause C, Bach F, Windhagen H, Meyer A (2010) Degradation behaviour and mechanical properties of magnesium implants in rabbit tibiae. *J Mater Sci* 45:624–632
- [6] Zhang S, Li J, Song Y, Zhao C, Zhang X, Xie C, Zhang Y, Tao H, He Y, Jiang Y, Bian Y (2009) In vitro degradation , hemolysis and MC3T3-E1 cell adhesion of biodegradable Mg – Zn alloy. *Mater Sci Eng C* 29:1907–1912
- [7] Sun Y, Zhang B, Wang Y, Geng L, Jiao X (2012) Preparation and characterization of a new biomedical Mg – Zn – Ca alloy. *Mater Des* 34:58–64
- [8] Törne K, Larsson M, Norlin A, Weissenrieder J (2016) Degradation of zinc in saline solutions , plasma , and whole blood. *J Biomed Mater Res B* 104:1141–1151
- [9] Bowen PK, Drelich J, Goldman J (2013) Zinc Exhibits Ideal Physiological Corrosion Behavior for Bioabsorbable Stents. *Adv Mater* 25:2577–2582
- [10] Formire G (1990) Zinc toxicity. *Am J Clin Nutr* 51:225–227
- [11] Tapiero H, Tew KD (2003) Trace elements in human physiology and pathology : zinc and metallothioneins. *Biomed Pharmacother* 57:399–411
- [12] Niu J, Tang Z, Huang H, Pei J, Zhang H, Yuan G, Ding W (2016) Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application. *Mater Sci Eng C* 69:407–413

- [13] Törne KB, Khan FA, Örnberg A, Weissenrieder J (2017) Zn – Mg and Zn – Ag degradation mechanism under biologically relevant conditions. *Surf Innov* 6:81–92
- [14] Sikora-jasinska M, Mostaed E, Mostaed A, Beanland R, Mantovani D, Vedani M (2017) Fabrication, mechanical properties and in vitro degradation behavior of newly developed Zn-Ag alloys for degradable implant applications. *Mater Sci Eng C* 77:1170–1181
- [15] Mostaed E, Sikora-jasinska M, Mostaed A, Loffredo S, Demir A, Previtali B, Mantovani D, Beanland R, Vedani M (2016) Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications : Design , development and in vitro degradation. *J Mech Behav Biomed Mater* 60:581–602
- [16] Hehrlein C, Schorch B, Kress N, Arab A, Mühlen C, Bode C, Epting T, Haberstroh J, Mey L, Schwarzbach H, Kinscherf R, Stachniss V, Schiestel S, Kovacs A, Fischer H, Nennig E (2019) Zn-alloy provides a novel platform for mechanically stable bioresorbable vascular stents. *PLoS One* 14:1–17
- [17] Alabbasi A, Liyanaarachchi S, Kannan MB (2012) Polylactic acid coating on a biodegradable magnesium alloy: An in vitro degradation study by electrochemical impedance spectroscopy. *Thin Solid Films* 520:6841–6844
- [18] Park M, Lee J, Park C, Lee S, Seok H, Choy Y (2013) Polycaprolactone coating with varying thicknesses for controlled corrosion of magnesium. *J coatings Technol Res* 10:695–706
- [19] Ascencio M, Pekguleryuz M, Omanovic S (2018) Corrosion behaviour of polypyrrole-coated WE43 Mg alloy in a modified simulated body fluid solution. *Corros Sci* 133:261–275
- [20] Chang L, Tian L, Liu W, Duan X (2013) Formation of dicalcium phosphate dihydrate on magnesium alloy by micro-arc oxidation coupled with hydrothermal treatment. *Corros Sci* 72:118–124
- [21] Conceição T, Scharnagl N, Dietzel W, Kainer KU (2012) Controlled degradation of a magnesium alloy in simulated body fluid using hydrofluoric acid treatment followed by polyacrylonitrile coating. *Corros Sci* 62:83–89
- [22] Zhang S, Zhang X, Zhao C, et al (2010) Research on an Mg – Zn alloy as a degradable biomaterial. *Acta Biomater* 6:626–640

- [23] Buschow KHJ (1977) Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals. *Rep Prog Phys* 40:1179–1250
- [24] Smith MR, Fernandes J, Go Y, Jones DP (2017) Redox dynamics of manganese as a mitochondrial life-death switch. *Biochem Biophys Res Commun* 482:388–398
- [25] Ganesan S, Prabhu G, Popov BN (2014) Electrodeposition and characterization of Zn - Mn coatings for corrosion protection. *Surf Coat Technol* 238:143–151
- [26] Díaz P, Ortiz ZI, Ruiz H, Ortega R, Meas Y, Trejo G (2009) Electrodeposition and characterization of Zn – Mn alloy coatings obtained from a chloride-based acidic bath containing ammonium thiocyanate as an additive. *Surf Coat Technol* 203:1167–1175
- [27] Müller C, Sarret M, Andreu T (2002) Electrodeposition of Zn-Mn Alloys at Low Current Densities. *J Electrochem Soc* 149:600–606
- [28] Savall C, Rebere C, Sylla D, et al (2006) Morphological and structural characterisation of electrodeposited Zn – Mn alloys from acidic chloride bath. *Mater Sci Eng A* 430:165–171
- [29] Ortiz ZI, Díaz P, Meas Y, Ortega R, Trejo G (2009) Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn , Zn – Co and Zn – Mn alloys coatings. *Corros Sci* 51:2703–2715.
- [30] Sylla D, Creus J, Savall C, Roggy O, Gadouleau M, Refait Ph (2003) Electrodeposition of Zn-Mn alloys on steel from acidic Zn-Mn chloride solutions. *Thin Solid Films* 424:171-178
- [31] Lolov M, Djulgerov N, Gyurov S (2016) Study of the Peculiarities of the Zn-Mn Phase Diagram and Their Effect on the Superplastic Behavior of Fine-Grained Zn-Mn Alloys. *J Mater Eng Perform* 25:3838–3844.
- [32] Kamachi Mudali U, Sridhar TM, Baldev RAJ (2003) Corrosion of bio implants. *Sadhana - Acad Proc Eng Sci* 28:601–637.
- [33] Gebert A, Kochta F, Voß A, Oswald S, Fernandez M, Kühn U, Hufenbach J (2017) Corrosion studies on Fe-30Mn-1C alloy in chloride-containing solutions with view to biomedical application. *Mater Corros* 1–11
- [34] ASTM G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, in ASTM International. 2004: West Conshohocken, PA

- [35] Agiladevi S, Rajendran S, Jeyasundari J, Pandiarajan M (2013) Corrosion resistance of metals in simulated Ringer solution A. *Eur Chem Bull* 2:84–87
- [36] Azzi M, Paquette M, Szpunar JA, et al (2009) Tribocorrosion behaviour of DLC-coated 316L stainless steel. *Wear* 267:860–866
- [37] Azzi M, Szpunar JA (2007) Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials. *Biomol Eng* 24:443–446
- [38] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, in ASTM International. 2014: West Conshohocken, PA
- [39] Boshkov N, Petrov K, Kovacheva D, Vitkova S, Nemska S (2005) Influence of the alloying component on the protective ability of some zinc galvanic coatings. *Electrochim Acta* 51:77–84
- [40] Drelich A, Zhao S, Guillory R, Drelich W, Goldman J (2017) Long-term surveillance of Zinc implant in murine artery: surprisingly steady biocorrosion rate. *Act Bio* 58:539-549
- [41] Yi P, Majid R (2018) The electrochemical performance of deposited manganese oxide-based film as electrode material for electrochemical capacitor application. *IN Semiconductors- Growth and Characterization. INTECH*, pp133-150
- [42] Jamesh M, Kumar S, Sankara Narayanan TSN (2011) Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution - Long term evaluation by EIS. *Corros Sci* 53:645–654.