



**Oxidación electrolítica por plasma de metales binarios Ti-Mg fabricados por
pulvimetalurgia**

Katherine Pérez Zapata

Tesis de maestría para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Tutores

Félix Echeverría Echeverría, Doctor (PhD)

Alejandro Alberto Zuleta Gil, Doctor (PhD)

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

Cita	K. Pérez Zapata [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] K. Pérez Zapata, "Oxidación electrolítica por plasma de metales binarios Ti-Mg fabricados por pulvimetalurgia", Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.



Maestría en Ingeniería de Materiales.

Grupo de Investigación Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT).

Sede de Investigación Universitaria (SIU).



Vicerrectoría de Docencia



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

RESUMEN

Actualmente, se ha estado impulsando desde diferentes industrias la generación de productos más ligeros para nuevas aplicaciones. Las aleaciones de magnesio se han utilizado debido a su baja densidad y elevada resistencia/peso; por ello, este tipo de materiales ligeros ha encontrado aplicaciones diversas en industrias como la aeroespacial, automovilística y biomédica, que cada vez demuestran un creciente interés en la mejora de las propiedades en función de su rendimiento. Pese a esto, la elevada actividad del magnesio se presenta como un problema que reduce la resistencia a la corrosión y provoca el deterioro acelerado del material, especialmente en medios corrosivos. Por tal razón, las aleaciones Ti-Mg representan una propuesta alternativa que, de ser implementada, puede presentar un material alternativo, con mejorada resistencia a la corrosión, gracias al Ti, y menor densidad gracias a la presencia del magnesio. Sin embargo, el hecho de que el magnesio y el titanio sean metales con baja solubilidad entre sí, limita la posibilidad de obtener las aleaciones en volumen; no obstante, la pulvimetalurgia se vislumbra como una solución por la cual se permite obtener aleaciones procesando polvos comercialmente puros, mediante molienda de alta energía, compactación y prensado isostático en caliente. Por otra parte, buscando mejorar la aplicación de estas aleaciones, se hace necesario desarrollar un tratamiento superficial adecuado para proteger el sustrato contra la corrosión. El tratamiento más afín para sustratos metálicos, acorde a los objetivos de la investigación es la oxidación electrolítica por plasma, que en este caso crea una capa anódica de carácter cerámico, con la incorporación de iones que le brindarán al recubrimiento propiedades y características morfológicas y composicionales, decisivas en el comportamiento del material frente al medio. En el presente estudio se encontró que los materiales binarios modificados superficialmente mediante PEO, adquirieron una superficie homogénea de apariencia

cerámica. En estos materiales modificados se encontró una superficie con mejoras en resistencia a la corrosión frente al material desnudo y una importante respuesta biológica con posible aplicación antitumoral.

Palabras clave: aleaciones ligeras, molienda de alta energía, oxidación electrolítica por plasma, prensado isostático en caliente, aleación Ti-Mg

ABSTRACT

Currently, the generation of lighter products for new applications has been driven by different industries. Magnesium alloys have been used due to their low density and high strength/weight; therefore, this sort of lightweight material has found diverse applications in industries such as aerospace, automotive, and biomedical, which are showing increasing interest in improving properties based on their performance. Despite this, high magnesium activity is found to be a problem that reduces corrosion resistance and causes accelerated deterioration of the material, especially in corrosive environments. For this reason, Ti-Mg alloys represent an alternative proposal, which, if implemented, can present an alternative material with improved corrosion resistance, thanks to Ti, and lower density due to the presence of magnesium. However, the fact that magnesium and titanium are metals with low solubility between them, limits the possibility of obtaining the alloys in volume; nevertheless, powder metallurgy is seen as a solution by which alloys can be obtained by processing commercially pure powders, through high-energy milling, compaction, and hot isostatic pressing. To improve the application of these alloys, it is necessary to use a suitable surface treatment to protect the substrate against corrosion. The most appropriate treatment for metallic substrates, according to the objectives of the research, is plasma electrolytic oxidation which in this case creates an anodic layer of ceramic character, incorporating ions that will provide the coating with morphological and compositional properties and characteristics, decisive for the behavior of the material in the medium. In the present study, it was found that the binary materials modified superficially by PEO, acquired a homogeneous surface of ceramic appearance. In these modified materials it was found a surface with improved corrosion resistance compared to the bare material and an important biological response with the possible antitumor application.

Keywords: Light alloy, high energy ball milling, plasma electrolytic oxidation, hot isostatic pressing, Ti-Mg alloy.

Tabla de contenido

1. Introducción
2. Marco Teórico
 - 2.1. Generalidades metales binarios Ti-Mg
 - 2.2. Oxidación Electrolítica por Plasma
3. Planteamiento del problema
4. Objetivos
 - 4.1. Objetivo General
 - 4.2. Objetivos Específicos
5. Experimental
 - 5.1. Materiales
 - 5.2. Preparación de las muestras
 - 5.3. Proceso de oxidación electrolítica por plasma
 - 5.3.1. Soluciones empleadas
 - 5.3.2. Condiciones eléctricas
 - 5.4. Caracterización de los recubrimientos anódicos
 - 5.4.1. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
 - 5.4.2. Difracción de rayos X
 - 5.4.3. Espectroscopía micro-Raman
 - 5.4.4. Ensayos de corrosión
 - 5.4.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

- 5.4.4.2. Evolución de hidrógeno
- 5.4.5. Ensayos biológicos
 - 5.4.5.1. Citotoxicidad
 - 5.4.5.2. Proliferación celular
 - 5.4.5.3. Adhesión celular
- 6. Tratamiento PEO en solución de fosfato
 - 6.1. Introducción
 - 6.2. Curvas de potencial vs tiempo
- 7. Caracterización de los recubrimientos anódicos
 - 7.1. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante SEM-EDS
 - 7.2. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante DRX
 - 7.3. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante espectroscopía micro-Raman
 - 7.4. Evaluación de la resistencia a la corrosión
 - 7.4.1. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica
 - 7.4.2. Evolución de hidrógeno
 - 7.5. Ensayos biológicos
 - 7.5.1. Citotoxicidad
 - 7.5.2. Proliferación celular
 - 7.5.3. Adhesión celular
- 8. Conclusiones
- 9. Productos
- 10. Trabajos a futuro

11. Referencias

Lista de figuras

Fig. 1. Diagrama del sistema binario Ti-Mg [22].	18
Fig. 2. Descripción esquemática del montaje PEO.	22
Fig. 3. Esquema del fenómeno de descarga y desarrollo de la microestructura durante la oxidación electrolítica por plasma[34].	24
Fig. 4. Esquema celda utilizada en ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica.	37
Fig. 5. Montaje para cuantificar evolución del gas.	38
Fig. 6. Curvas Potencial – Tiempo obtenidas en condiciones galvanostáticas a 50 mA cm^{-2} en a) Mg c.p y b) Ti c.p.	43
Fig. 7. Curvas Potencial – Tiempo obtenidas en condiciones galvanostáticas a 50 mA cm^{-2} en a) Composiciones $\text{Ti}_x\text{-Mg}_{100-x}$ con $x= 17, 33, 50, 67$ y 75% , b) Composición Ti_{33} .	44
Fig. 8. Evolución superficial del recubrimiento PEO en muestra Ti_{33} .	47
Fig. 9. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti_{17} a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.	50
Fig. 10. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti_{33} a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.	51
Fig. 11. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti_{50} a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.	52
Fig. 12. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti_{67} a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.	53
Fig. 13. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti_{75} a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.	54

Fig. 14. Micrografías SEM del recubrimiento y análisis EDS para las muestras Ti-Mg: a) 17%, b) 33%, c) 50%, d) 67% y e) 75%.	57
Fig. 15. Micrografías SEM del recubrimiento y mapeo elemental para las muestras Ti-Mg: a) micrografías a 500X, b) imágenes procesadas, azul: Ti, verde: Mg; c) imágenes procesadas, amarillo: O y P, violeta: O.	60
Fig. 16. Micrografías SEM (BSE) sección transversal del recubrimiento en la muestra Ti33. a) sección Ti, b) sección Mg, c) sección Ti-Mg.....	62
Fig. 17. Micrografías SEM tomadas en diferentes etapas del proceso para muestra Ti33... 64	
Fig. 18. Etapas de crecimiento de la capa anódica en muestra Ti33, a) gráficos de potencial vs tiempo, b) mapeo elemental y micrografías SEM de los recubrimientos azul: Ti, verde: Mg, amarillo: O y P, violeta: O, c) Porcentajes atómicos elementales.	65
Fig. 19 Patrones DRX, (a) sustratos Ti-Mg, (b) recubrimientos anódicos Ti-Mg.	67
Fig. 20. Espectros Raman de recubrimientos anódicos Ti-Mg.....	69
Fig. 21 Diagramas Nyquist de los recubrimientos PEO en Ti-Mg.....	71
Fig. 22 a) Esquema del circuito: material y la solución, b) Circuito equivalente.....	73
Fig. 23. Volumen desplazado en función del tiempo, procedentes de los ensayos de evolución de hidrógeno de las muestras anodizadas y sin anodizar de los materiales Ti-Mg. a) Ti17, b) Ti33, c) Ti50, d) Ti67, e) Ti75.....	77
Fig. 24. Porcentajes de viabilidad de las células Saos-2 cultivadas sobre recubrimientos Ti- Mg.....	82
Fig. 25. Resultados de proliferación de células Saos-2 cultivadas sobre recubrimientos Ti- Mg a 24 h y 48 h.....	84
Fig. 26. Muestra Ti33 con recubrimiento anódico luego de proceso de fijación.	84

Lista de tablas

Tabla 1. Parámetros de proceso de anodizado para muestras de Ti c.p y Mg c.p	33
Tabla 2. Porosidad de los recubrimientos PEO desarrollados.....	56
Tabla 3. Porcentajes atómicos de elementos presentes en los recubrimientos anódicos.	58
Tabla 4. Parámetros eléctricos de los recubrimientos Ti-Mg obtenidos del ajuste del circuito equivalente	74

1 Introducción

El uso de materiales ligeros ha tenido gran importancia dada la necesidad de disminuir peso a estructuras y componentes, sin afectar sus propiedades mecánicas. Disminuir el peso de algún componente puede ser de gran interés para diferentes industrias tecnológicas y automotrices y ahí, las aleaciones ligeras son competentes por tener buena resistencia a la corrosión, maquinabilidad, conductividad eléctrica y demás [1].

Los metales ligeros más ampliamente utilizados son el magnesio y el titanio, debido a su densidad inferior a la del acero, excelente relación de la resistencia mecánica frente a su peso y biocompatibilidad [2]. El titanio tiene un amplio rango de desempeño debido a sus propiedades insignia como los son su resistencia a la corrosión, alta temperatura de trabajo, baja densidad ($4.54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) y biocompatibilidad [3], [4].

El interés por el magnesio se ha dado por el acelerado crecimiento de industrias aeronáuticas, aeroespaciales y biomédicas; siendo uno de los materiales comúnmente utilizados en vehículos y aviones por su baja densidad ($1.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [5]. En la industria biomédica se benefician de su biodegradabilidad y biocompatibilidad inherente, por ser considerado benéfico en la proliferación de células óseas y formación de hueso nuevo [6]. Una de las propiedades aprovechables de este material, según sea la tendencia a la viabilidad celular, es

la generación de H_2 y de iones Mg^{2+} y OH^- , que modifican el ambiente alcalino y propician la necrosis de células malignas a causa del gas generado durante la degradación del Mg [5].

Las propiedades de estos metales se basan en el enlace metálico de los átomos en su red cristalina, a esto se debe principalmente las respuestas en dureza, resistencia y ductilidad. La abundancia de ambos elementos (Ti y Mg) en la corteza terrestre ha motivado el procesamiento de los metales y a su vez se han dedicado investigaciones a desarrollar la optimización de estos materiales para ampliar su gama de desempeño [7][8]. Por lo anterior, podría pensarse que la unión de estos dos metales en diferentes porcentajes modifica el comportamiento individual del material y mejora sus propiedades en conjunto. Esto significaría que para una matriz de magnesio, el adicionar titanio mejoraría la resistencia a la corrosión, sin perder el carácter biocompatible; mientras en una matriz de titanio, con la adición de magnesio se esperaría una reducción en el módulo de elasticidad, asemejándose más al hueso [9].

Con la intención de incrementar propiedades como la resistencia a la corrosión, topografía, mojabilidad, y energía superficial [10], diversos investigadores a nivel mundial han optado por la modificación superficial de estos materiales, de manera que pueda mejorar la interacción de estos con el medio. En el siguiente capítulo se presenta el estado del arte identificando los avances que hasta ahora se han tenido en el procesamiento de las aleaciones de titanio y magnesio con las opciones de modificación superficial respectivas. Se ha recopilado esta información desde proyectos de investigación, libros y artículos que presentan metodologías y fundamentos teórico-prácticos, para indagar sobre la viabilidad de la modificación superficial mediante oxidación electrolítica por plasma de las aleaciones ligeras matriz titanio y magnesio.

El anodizado es un proceso que se realiza mediante electrolisis de corriente continua, donde la pieza que está por modificarse superficialmente está conectada a la fuente de alimentación y toma el rol de ánodo. En este proceso de anodizado se utilizan electrolitos ácidos con voltajes entre 20-80 V y densidades de corriente entre 1-10 A·dm⁻² [11]. El empleo de la técnica de oxidación electrolítica por plasma (PEO) surge con el fin de obtener recubrimientos cerámicos con propiedades mejoradas, más resistentes, menos porosos y con mayor dureza [12]. En esta técnica se alcanzan voltajes por encima de los 120 V y se utilizan soluciones acuosas diluidas de sales [13].

El tipo de recubrimiento que se genera está determinado por la naturaleza de las especies que están presentes en la solución, de esta manera influye en la velocidad de disolución y la habilidad que tiene para formar óxidos en la superficie [14]. Por medio de esta técnica se obtienen recubrimientos relativamente gruesos, que pueden cambiar dependiendo del tipo de sustrato y de la modificación de los parámetros electroquímicos como densidad de corriente y concentración de sales [15], [16].

Por ende, se abarca en este trabajo el efecto del electrolito, base fosfato Na₃PO₄·12H₂O/NaOH, con parámetros eléctricos constantes en el tiempo sobre sustratos Ti-Mg para observar los cambios en el recubrimiento en función de la concentración de Ti y Mg en el sustrato. A su vez comprendió la formación de los poros y las diferentes distribuciones de tamaño, forma y tipo de poro generado por el proceso PEO.

2 Marco teórico

2.1. Generalidades de los metales binarios Ti-Mg

El titanio y el magnesio son dos metales compatibles de acuerdo con las aplicaciones en las que son ampliamente utilizados; especialmente en las áreas con alto desempeño mecánico y biomédico, respectivamente. Como bien se sabe, las aleaciones de titanio de primera generación, Ti-6Al-4V para ser precisos, liberan iones V y Al que han sido reportados como tóxicos para el cuerpo humano, ocasionando alteraciones bioquímicas y enfermedades como el Alzheimer [6], [17]. Por otra parte, el magnesio, aunque sea de alto uso biomédico por su capacidad biodegradable, continúa teniendo baja resistencia a la corrosión, lo que genera la pérdida de sus propiedades estructurales en poco tiempo [18].

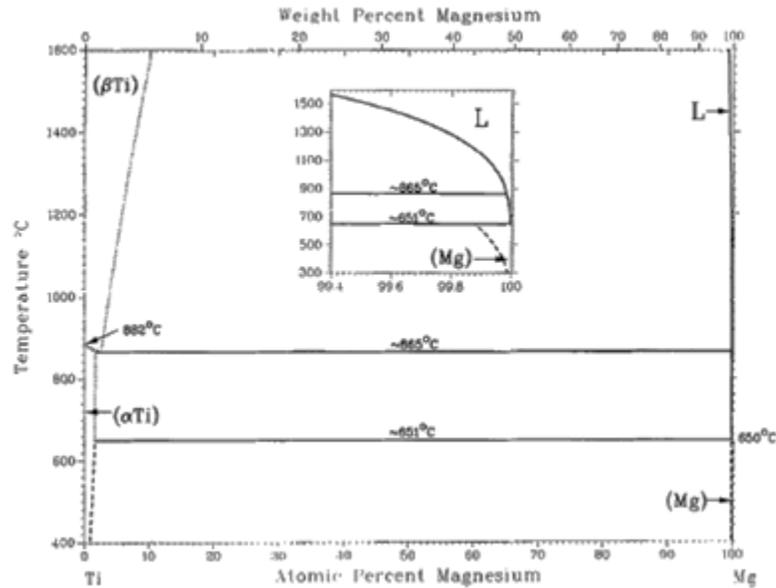
El desarrollo de este tipo de aleaciones reporta estudios a partir del siglo XX, donde la reducción de peso de los componentes y el alto desempeño mecánico empezaron a ser factores fundamentales en el estudio de estas. Los estudios llevados a cabo han demostrado que la adición de magnesio al titanio puede producir aleaciones de baja densidad, pero con alta resistencia específica; de este modo, una adición del 11% de magnesio reduce hasta un 15% del peso de la aleación del titanio [19], [20]. De esta manera se estima que por cada 1% atómico de magnesio que se agregue a la solución sólida habrá aproximadamente una reducción de la densidad del 1% [21].

Las principales diferencias en tamaño atómico (10%), electronegatividad y valencia de cada elemento (4 para titanio y 2 para magnesio), no permiten que se forme una solución sólida estable en el sistema; esta dificultad no se debe a la estructura cristalina ya que ambos metales comparten la misma (hcp) [20]. Adicionalmente, estos metales cuentan con temperaturas de fusión muy diferentes, siendo para el magnesio 650°C y para el titanio 1668°C, de modo que estos elementos no pueden formar aleación mediante métodos convencionales.

El diagrama de fases para el sistema Ti-Mg publicado por J.L. Murray Fig. 1 se basa en cálculos teóricos de la energía libre de Gibbs y en datos experimentales de resistividades eléctricas [22]. Siguiendo el diagrama de fase Ti-Mg, este indica la baja solubilidad de un elemento en el otro, sin formación evidente de compuestos intermetálicos, se ha encontrado que al menos un 2.9%at de magnesio es soluble en titanio a 882°C; ambos componentes son inestables en solución sólida y cuando se calientan ocurre descomposición a los elementos base, titanio y magnesio [21].

Los porcentajes de solubilidad cambian a temperatura ambiente, en este caso la solubilidad del magnesio en el titanio es de 0.3 % at. y del titanio en el magnesio es 0.1 % at.; esto indica que los dos elementos son casi inmiscibles. La otra dificultad que presenta este sistema está en la diferencia de temperaturas de fusión y de ebullición del magnesio frente al titanio. Ambas condiciones expuestas, la solubilidad y las temperaturas de fusión, sugieren que la fabricación del metal binario Ti-Mg desde el punto de vista termodinámico no se inclina hacia métodos convencionales de fundición [18].

Assessed Ti-Mg Phase Diagram



J.L. Murray, 1986.

Fig. 1. Diagrama del sistema binario Ti-Mg [22].

Algunas técnicas novedosas de consolidación para metales fuera del equilibrio son: deposición fase vapor (PVD), templado desde vapor (VQ), Magnetron Sputter (MS), sinterizado por spark plasma (SPS) y aleación mecánica (MA).

Uno de los procesos de alto reporte científico ha sido el Vapor Quenching o templado desde vapor, en el cual se ha alcanzado hasta 28% de magnesio en solución sólida con el titanio; mediante esta técnica se evaporan los metales de manera separada, luego se mezclan y se condensan sobre una superficie a temperatura entre 200-300°C, esto permite que se deposite una capa de aleación. Por este método se ha logrado reducciones de densidad del 12% evidenciando a su vez mejoras en el esfuerzo específico respecto al titanio y a la aleación Ti-6Al-4V [23].

Otro de los métodos reportados, que ha sido ampliamente utilizado como alternativa para fabricación de diferentes aleaciones, es la denominada aleación mecánica mediante molienda

de alta energía; por este método se producen mayores volúmenes de material con control de microestructura y de composición química, además, se pueden obtener soluciones sólidas supersaturadas con microestructuras de grano refinado [24]. La molienda es un proceso en el que cada uno de los parámetros: atmósfera, relación peso carga/bolas, velocidad de molienda, tamaño de bolas, tiempo de permanencia y tamaño inicial de los polvos, tienen un efecto en la constitución final del polvo molido, modificando la fase o microestructura final [25]. Se ha estudiado el proceso de aleación mecánica por molienda de alta energía complementado con prensado isostático en caliente (HIP), con variables de temperatura a 700°C y presión a 40000 psi, con esto se logró obtener una solución sólida metaestable con contenido de Mg al 3% de estructura fcc, habiendo partido de estructura hcp [20]. Algunos autores ampliaron las composiciones de las aleaciones con Ti-xMg (x=10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 95 %at), porcentajes desafiantes en solubilidad, donde se obtuvieron resultados prominentes para una solución supersaturada de composición al 60% Mg [26]. Durante la molienda de alta energía se produce una deformación plástica principalmente en los límites de grano y dislocaciones de las partículas de titanio; el magnesio se disuelve en los límites de grano del titanio, lo que forma una solución supersaturada en los límites de grano y subsecuentemente el magnesio termina por migrar hacia el interior de grano, lo que aumenta gradualmente la solubilidad [19].

Otra variación del sinterizado de la molienda de alta energía es por sinterizado por arco eléctrico (spark plasma sintering SPS), en este procesamiento las temperaturas de sinterización alcanzan 560°C, lo que propicia la formación de la solución sólida supersaturada del magnesio solo en los límites de grano del titanio [27]. Las aleaciones obtenidas exhiben propiedades mecánicas asociadas a bajos módulos de compresión,

biocompatibilidad y bioactividad. En cuanto a los estudios de corrosión, los ensayos resultantes de la evolución de hidrógeno muestran una mejora en su comportamiento frente a los resultados obtenidos para el magnesio puro [18].

Diferentes modificaciones en procesamiento han tenido lugar para hacer plausible el desarrollo de aleaciones Ti-Mg, los estándares de uso en sectores automotrices y biomédicos esperan en este tipo de aleaciones mejores comportamientos frente a la corrosión, manteniendo la relación con las propiedades mecánicas sin perder su capacidad biodegradable.

2.2. Oxidación electrolítica por plasma

El diseño de materiales en el campo ingenieril está enfocado y tiene como objetivo funcionalizarlos y hacerlos más duraderos en el tiempo; lo cual se logra inicialmente con las propiedades que aporta cada metal a la aleación, sin embargo, hay algunas propiedades que dependen de la química, la morfología, la mojabilidad, la carga y la energía de superficie [28]. Se ha encontrado que la modificación superficial ajusta las características de los materiales de manera eficaz, proveyéndolos de mejoras en resistencia al desgaste, corrosión y biocompatibilidad [29]. La viabilidad de estos tratamientos superficiales radica en que estos solo modifican la superficie sin sacrificar el rendimiento mecánico de la aleación ya constituida.

El anodizado es un proceso electrolítico en corriente continua, en el cual la pieza de interés se conecta a la fuente de alimentación como ánodo; comúnmente se utilizan electrolitos ácidos como el sulfúrico, fosfórico, crómico y otros. Los voltajes y corrientes de celda están entre 20-80 V y 1-10 A·dm⁻², respectivamente [11]. Las técnicas tradicionales de anodizado

se han modificado con el fin de obtener recubrimientos más resistentes, menos porosos y con mayor dureza, por ello surge la oxidación electrolítica por plasma (PEO) como una técnica modificada del anodizado, en la que se producen recubrimientos cerámicos con propiedades mejoradas [12]; aunque ambos procesos tienen cierta similitud, las diferencias radican en que en PEO el voltaje está por encima de 120V, los electrolitos no son tóxicos y están libres de metales pesados, usando soluciones acuosas muy diluidas de sales que no representan un riesgo de contaminación medio ambiental [13]. El proceso PEO asocia la formación de plasma a la presencia de microdescargas en la superficie del metal acompañado por evolución de gas [30]; durante su desarrollo ocurren procesos químicos, electroquímicos y termodinámicos que generan un aumento en la temperatura y en la presión (≈ 102 MPa). El tratamiento por PEO tiene condiciones en voltaje que inducen a la formación de un área de alta presión de descarga; el voltaje aplicado incrementa de decenas a cientos de voltios, produciendo un cambio en la tensión y dando lugar al fenómeno de descarga de microarco en la superficie [31]. La Fig. 2 representa esquemáticamente el proceso PEO. En este montaje el material que será modificado superficialmente es utilizado como ánodo, y la parte catódica está compuesta por un material noble sea platino o acero inoxidable. Durante el proceso PEO, se tiene un medio electrolítico que circula por el recipiente con ayuda de la bomba peristáltica y el intercambiador de calor [32], en algunos sistemas la circulación del electrolito se da gracias a un mezclador mecánico o magnético, y el enfriamiento no se da por intercambiadores de calor sino por agua fría en el sistema.

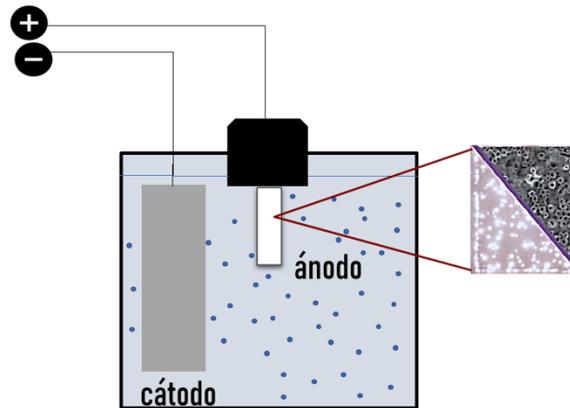


Fig. 2. Descripción esquemática del montaje PEO.

Una vez que la muestra está en contacto con el electrolito, se genera una capa de óxido inmediatamente después de la energización, las partes débiles de óxido se rompen una vez el voltaje excede un valor crítico y ocurre el fenómeno de microdescarga [33]. Este rompimiento eléctrico lleva consigo procesos físicos, químicos y electroquímicos que se reflejan finalmente en el crecimiento del recubrimiento, y aunque se ha tratado de explicar con algunas teorías e hipótesis, se considera un mecanismo complejo de exponer. Estudios han mostrado que el crecimiento del recubrimiento sucede simultáneamente por encima y por debajo de la superficie del sustrato debido a la combinación de tres mecanismos. (i) formación de canales de descarga como resultado de microregiones inestables al alcanzar el voltaje de ruptura, ocurriendo un efecto de colapso de electrones en donde se promueve el desplazamiento rápido de los materiales del recubrimiento hacia los canales de descarga (10-6 segundos), la magnitud del campo eléctrico hace que los aniones presentes en la solución entren en los canales al mismo tiempo que por causa de la alta temperatura y la presión los elementos del sustrato se fundan o difundan dentro de los canales; (ii) solidificación de los óxidos producidos en el electrolito, lo que incrementa el espesor del recubrimiento en el área de canales de descarga, conforme estos se van enfriando los productos de reacción se

depositan en las paredes y terminan por cerrar el canal de descarga; y (iii) formación de poros tipo volcán a causa del escape de gases a través de los canales de descarga. Esto se repite una y otra vez durante el tiempo determinado de oxidación, produciéndose en cada una de las regiones del recubrimiento que quedan débiles, lo que a su vez genera uniformidad en el espesor [34], [35].

La técnica PEO tiene dos modos de proceso, potencioestático y galvanostático, el primero de ellos consiste en fijar el valor del voltaje en el cual el sistema experimenta cambios en la densidad de corriente, mientras que en el modo galvanostático se opera bajo una corriente constante y el sistema experimenta cambios en el voltaje [36]. En la Fig. 3 se muestra, de forma esquemática, el proceso PEO en modo galvanostático. En la región I se encuentra la zona de anodizado tradicional formando una capa delgada aislante, donde el voltaje incrementa linealmente con el tiempo. En la región II ocurre una competencia entre el crecimiento del recubrimiento anódico y la disolución, en esta zona el voltaje incrementa más lento y decrece la velocidad de crecimiento del óxido. Posteriormente, en la región III se crea la microregión inestable acompañada de una gran liberación de oxígeno, en esta el voltaje incrementa rápidamente hasta exceder el valor crítico. Por último, en la región IV aparece la zona de microarco donde el voltaje se mantiene constante [37].

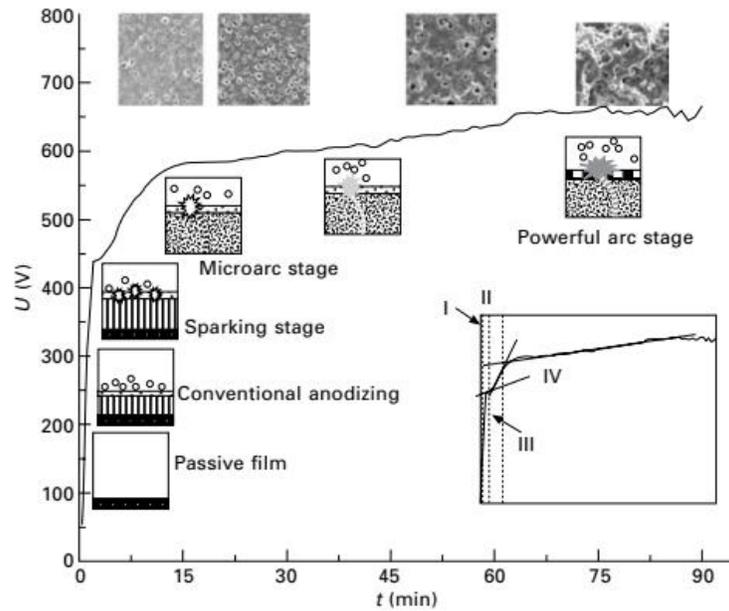


Fig. 3. Esquema del fenómeno de descarga y desarrollo de la microestructura durante la oxidación electrolítica por plasma[34].

Para el caso de las aleaciones base titanio y magnesio, se ha encontrado que son altamente reactivas al ambiente, lo cual requiere un acabado cuidadoso que permita producir una capa superficial que le brinde resistencia al ambiente, corrosión y desgaste [38]. Los recubrimientos cerámicos obtenidos por PEO no están compuestos solo por los óxidos de los metales predominantes en el sustrato (TiO_2 y MgO), suelen formarse también óxidos más complejos a partir de los componentes presentes en la solución [39]. Los recubrimientos PEO en el magnesio cambian su composición dependiendo del electrolito en el cual se realice el proceso; por ejemplo, algunas soluciones están compuestas por silicatos, fosfatos, aluminatos e hidróxidos y generan productos como MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgSiO_3 , $\text{MgO}_x(\text{OH})_y$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, Mg_2SiO_4 , MgAl_2O_4 que, generalmente, le confieren mejor resistencia a la corrosión sin perder su carácter biodegradable, dureza y resistencia al desgaste, pues se crea una capa barrera con buena adhesión a la superficie [40]–[42]. Para el titanio sucede de

manera similar, con la diferencia de que mediante PEO pueden ser producidos decenas de óxidos que aportan dureza y cristalinidad. En el caso de los electrolitos alcalinos, le brindan al titanio alta dureza y buena resistencia a la corrosión y al desgaste, estas soluciones electrolíticas están compuestas por fases $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ y Al_2TiO_5 que promueven una buena adhesión del recubrimiento [43]. Adicionalmente, estudios han demostrado que el uso de electrolitos alcalinos mejora significativamente el comportamiento tribológico y mecánico de la superficie, potenciando su desempeño cuando hay iones fósforo presentes en la solución [44]. El impacto cambia cuando se utilizan electrolitos ácidos como el sulfúrico o el fosfórico, para lo cual se ha encontrado que estos generan condiciones superficiales como porosidad, rugosidad, textura y morfología que estimulan la adhesión celular de manera similar al tejido óseo [45]–[47]. Además de la influencia de la naturaleza del electrolito utilizado, se ha encontrado una relación entre la concentración de la solución y el crecimiento de la capa; cuando se utilizan concentraciones más altas de soluto, la capa adquiere mayor espesor, pero tiene mayor probabilidad de generar poros abiertos y generar fracturas en el proceso [40], [41], [48]. Este comportamiento es similar para los demás parámetros del proceso, la densidad de corriente y el tiempo de oxidación tienen una influencia directa en el espesor final de la capa, se ha encontrado que a densidades de corriente superiores a los $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ la capa crece rápidamente alcanzando un espesor superior, pero con mayor porosidad al final, en comparación con densidades de corriente más bajas [40], [49], [50].

De forma paralela se ha estado llevando a cabo una amplia investigación científica acompañada de desarrollo tecnológico a nivel comercial, dando paso a recubrimientos obtenidos con nuevos procesos electrolíticos basados en plasma en las que se destacan altas prestaciones mecánicas, prevención de la corrosión y el desgaste. Las capas de óxido

surgieron para mejorar la aplicabilidad del magnesio en entornos agresivos; sin embargo, ha surgido una aplicabilidad de estos como sistema base para posteriores sistemas, brindando un papel de anclaje y promoviendo la adhesión de los revestimientos [34]. En general, todas las aleaciones ligeras de titanio o magnesio pueden ser tratadas con PEO independientemente de su proceso de fabricación; por lo tanto, la gama de aplicaciones se amplía principalmente a la industria automotriz, aeroespacial, medicina, aviación y electrónica. Este tipo de piezas recubiertas también se encuentran en objetos estructurales y de carga, como ruedas y palancas, pero también en aplicaciones de consumo común como gafas, utensilios de cocina, maquinaria textil y moldes de embalaje. Debido a esto, se considera el procesamiento mediante PEO de alto alcance ya que brinda soluciones en diferentes campos de aplicación [51], [52].

3 Planteamiento del problema

La alta demanda industrial por estructuras y artículos cada vez más livianos ha desencadenado intereses múltiples por los materiales ligeros, de los cuales el titanio y el magnesio han demostrado tener potencial aplicación en diferentes industrias como la biomédica, automotriz, aeronáutica y aeroespacial [3], [53]. El magnesio y sus aleaciones tienen especial atención en la industria biomédica debido a su carácter biocompatible, biodegradable, de baja densidad y fácil procesamiento, lo que lo hace ideal como material de implante reabsorbible. A su vez, el magnesio ha sido introducido en la industria del transporte como material ligero, de bajo costo y con alta resistencia a la deformación, siendo su bajo peso la característica más importante para reducir el consumo de combustible y porcentaje de emisiones contaminantes [54]. Sin embargo, aunque este metal puede utilizarse para fabricación de objetos de baja densidad, la masificación de su aplicación no ha sido posible debido a su alta reactividad y velocidad de corrosión en diferentes ambientes, entre ellos, la intemperie y el interior del cuerpo humano [18].

Por otra parte, el titanio y sus aleaciones presentan excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y biocompatibilidad. Este se considera un material de baja densidad comparado con los utilizados tradicionalmente como el acero, lo cual lo hace un material óptimo para aplicaciones de alto desempeño mecánico donde sea de gran importancia la reducción de peso [3]. A pesar de las buenas propiedades que poseen el titanio y el magnesio,

ambos presentan limitaciones para su mayor uso; de manera independiente, se ha buscado mejorar la resistencia a la corrosión y las propiedades mecánicas del magnesio [3], mientras que para el titanio la mejora se ha centrado en el procesamiento y en alcanzar propiedades mecánicas similares a las del hueso humano que mejoren su desempeño [55]. De esta manera, se concibe el magnesio y el titanio como dos metales compatibles con las aplicaciones finales, tal que se considera que la unión de estos permite tomar las propiedades de cada uno constituyendo aleaciones Titanio-Magnesio, de manera que exhiban un mejor desempeño en las debilidades mencionadas. Desafortunadamente, existen obstáculos en la obtención de estas aleaciones, algunos de ellos son: gran diferencia entre los puntos de fusión (650°C vs. 1668°C , para el Mg y el Ti, respectivamente), baja miscibilidad en condiciones de equilibrio termodinámico y alta actividad frente al oxígeno; sin embargo, existen factores favorables para la formación de soluciones sólidas, como: el tamaño atómico, la estructura cristalina y la electronegatividad [23]. Los pocos estudios que reportan fabricación de aleaciones Ti-Mg han empleado técnicas de procesamiento que se limitan a la obtención de materiales de película delgada, lo cual está fuera del contexto de interés de la obtención de materiales en volumen [56]. Por otro lado, la manufactura aditiva ha tenido un impacto positivo en la fabricación de este tipo de aleaciones, donde el amplio uso de la pulvimetalurgia con un proceso posterior de sinterizado ha reemplazado los difíciles métodos de fabricación tradicionales [57]. El sinterizado en caliente a alta presión (HIP) permite aumentar la temperatura y la presión del tratamiento mientras se disminuye la presión de vapor del metal, por lo tanto, es posible elevar la temperatura del tratamiento para mejorar la difusión del aleante en la matriz [58], [59]. Investigadoras como I. Hoffman [9] han encontrado que las aleaciones Mg₈₀Ti₂₀ presentan mejor desempeño frente a la corrosión en ambientes agresivos en comparación con el magnesio puro, comprobando que la adición de titanio al

magnesio logra aumentar la resistencia a la corrosión manteniendo aún su carácter biocompatible. Según lo anterior, es de gran importancia estudiar los metales binarios Ti_xMg_{100-x} , cuya composición variará con valores de $x= 17, 33, 50, 67, 75$; bajo el método de procesamiento de molienda mecánica de alta energía con posterior prensado isostático de alta temperatura (HIP) en el cual se permita obtener una pieza funcional con baja densidad y alta resistencia. A pesar de que los metales binarios Ti-Mg exhiben mejoras atractivas en sus propiedades, aún inquieta la extrema susceptibilidad a la corrosión del magnesio; es por eso que se hace necesario el desarrollo de tratamientos superficiales para los metales binarios Ti-Mg, que permitan mejorar su comportamiento frente a la corrosión [60]. La oxidación electrolítica por plasma es una técnica novedosa que emplea alto voltaje y un medio electrolítico para producir un recubrimiento cerámico sobre un metal ligero [61]; no obstante, la dificultad de modificar la superficie con esta técnica recae en que el electrolito debe ser compatible y susceptible de formar óxido para las dos especies que componen el material [62]. El tipo de capa que se genera en la superficie depende del tipo de sal y concentración que se utilice en el electrolito, y de parámetros de proceso como tipo y densidad de corriente [63]. El objetivo de generar esta capa cerámica sobre el material es evitar el contacto entre el sustrato y el medio para que la resistencia a la degradación pueda verse mejorada. Después de todo, el estudio de estas aleaciones y su modificación superficial se encuentran en una fase primaria de investigación en la que aún no se ha evaluado el efecto de los aleantes en el proceso de modificación superficial; así se plantea la posibilidad de obtener mediante pulvimetalurgia y oxidación electrolítica por plasma estos materiales con los que se amplifiquen las ramas de aplicación frente al comportamiento mecánico, la resistencia a la corrosión y el desempeño general en el área biomédica e ingenieril.

4 Objetivos

4.1. Objetivo General

Estudiar las películas anódicas obtenidas mediante oxidación electrolítica por plasma en soluciones alcalinas sobre sustratos binarios Ti-Mg fabricados por pulvimetalurgia con el fin de establecer sus posibles aplicaciones.

4.2. Objetivos Específicos

1. Establecer los parámetros del proceso PEO requeridos para obtener películas homogéneas sobre sustratos binarios Ti-Mg.
2. Evaluar el efecto del electrolito base fosfato y de la composición química del sustrato en las características morfológicas, químicas y microestructurales de las películas formadas por PEO.
3. Determinar las propiedades de resistencia a la corrosión y bioactividad de las películas PEO formadas mediante ensayos de evolución de hidrógeno, espectroscopía de impedancia electroquímica y pruebas de biocompatibilidad.
4. Proponer aplicaciones potenciales de los recubrimientos obtenidos de acuerdo con sus características.

5 Experimental

5.1. Materiales

Las muestras utilizadas en este proyecto se obtuvieron bajo un proceso de pulvimetalurgia a partir de polvos comerciales de Mg y Ti. Estos polvos inicialmente pasaron por una molienda de alta energía en un molino Retsch Emax, seguido a esto se realizaron mezclas con variaciones en los porcentajes composicionales de la forma Ti_x-Mg_{100-x} . Para el estudio se seleccionaron las muestras con $x= 17, 33, 50, 67$ y 75% molar, con el fin de abarcar un espectro de porcentajes que permitiera observar los comportamientos y cambios relacionados a la composición del metal base. Luego de las mezclas se realizó la compactación de polvos en una prensa hidráulica y, por último, se sinterizaron por prensado isostático en caliente a $800^{\circ}C$. El procesamiento de estos materiales se describe a profundidad en el trabajo previamente realizado por Jesús Ríos [64]. De este proceso se obtuvieron como muestras, barras de perfil cuadrado de dimensiones variables entre 3-4 mm de lado y una altura de 9 mm.

5.2. Preparación de las muestras

Para cada una de las composiciones del metal base descritas en el numeral anterior se prepararon, en una cortadora de precisión Isomet 1000, especímenes de dimensiones

aproximadas a 3-4 mm y espesor de 0.9 mm. Estas muestras se pulieron con papel abrasivo de SiC con la serie 400, 600, 1000 y 1200, luego se desengrasaron con acetona en un baño de ultrasonido durante 30 minutos, después de esto se eliminaron los residuos de acetona en la superficie con agua destilada y se secaron inmediatamente con un chorro de aire frío.

5.3. Proceso de oxidación electrolítica por plasma

El montaje consiste en una celda como la que se observa en la Fig. 2. En esta se encuentra el metal base Ti-Mg que es usado como ánodo, el cual es el material que será modificado superficialmente; en este esquema se tiene que la parte catódica es un recipiente de acero inoxidable que está a su vez inmerso en un baño maría de agua fría para mantener la temperatura del electrolito cerca de 27°C. Debido a que durante el proceso de oxidación hay un medio electrolítico circulando por el recipiente, se utilizó una agitación magnética constante de 120 rpm para homogenizar la solución y mantener estable la temperatura de esta. La sujeción empleada para tener el ánodo en la solución consistió en un alambre de Ti c.p, que representa la zona de contacto eléctrico; se consideró el área de contacto del alambre de titanio para calcular de manera acertada el área total a anodizar. Se utilizó una fuente de poder de corriente directa (DC) marca Kepco BHK 500-0.4 MG, conectada a un computador, en el cual, mediante el software Labview 8.1 (National Instruments) se tomaron los datos de respuesta en voltaje para posterior análisis.

5.3.1. Soluciones empleadas

La oxidación electrolítica por plasma – PEO es un proceso en el cual la capa producida depende en gran medida de la solución electrolítica utilizada, por lo que la solución debe cumplir con requerimientos específicos que garanticen estabilidad electroquímica en el crecimiento de los óxidos y demás especies [65]; así mismo, debe verse reflejada tal estabilidad en la morfología final de la superficie. De esta manera, se realizaron ensayos preliminares en magnesio y titanio comercialmente puros; utilizando soluciones de fosfato de sodio dibásico dodecahidratado ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sodio (NaOH) grado analítico. La concentración de los reactivos se varió, finalmente seleccionando una formulación con fundamento en la bibliografía encontrada sobre los recubrimientos PEO en uniones Ti-Mg.

La solución de anodizado seleccionada para los materiales Ti-Mg, se realizó según criterios de apariencia en homogeneidad y color de la superficie tanto en el Mg como en el Ti. Los resultados obtenidos en el primer acercamiento de la investigación se obtuvieron con los parámetros descritos en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de proceso de anodizado para muestras de Ti c.p y Mg c.p

Solución Anodizado	Densidad de corriente (mA cm⁻²)	Tiempo (s)
10 g l ⁻¹ Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O / 1 g l ⁻¹ NaOH	50	600

La formulación de la solución es de gran influencia en el proceso debido a que es la variación de los electrolitos la que evidencia diferentes resultados en la velocidad de crecimiento, morfología y distribución de los elementos en los recubrimientos obtenidos [63]. La selección

de un electrolito base fosfato, se debe a la opinión de diferentes investigadores a cerca de la formación de $Mg_3(PO_4)_2$ como una de las especies resistentes a la corrosión y biocompatible con el cuerpo humano [66], [67]. El efecto de la concentración de fosfato en la solución modifica la apariencia de las microdescargas, así como la respuesta en el voltaje máximo alcanzado durante el procesamiento, logrando un valor más bajo cuando la solución tiene una alta concentración de fosfato[68], [69]. Las características morfológicas asociadas a la porosidad y tamaño de poro también se ven afectadas por la concentración de fosfato en la solución; se ha encontrado como tendencia que una alta concentración de fosfato ayuda a que la porosidad y el espesor de la capa disminuyan pero que aumente el tamaño de los poros en la superficie [70].

5.3.2. Condiciones eléctricas

Si bien se hizo énfasis en la importancia de los factores intrínsecos, como la composición del electrolito en la calidad final de la capa; las condiciones eléctricas corresponden a los factores extrínsecos que se modifican en búsqueda de producir capas con características finales específicas [34]. La sinergia existente entre la composición del electrolito y las condiciones eléctricas es la que juega un papel importante en la obtención de la capa deseada [71]. Por tanto, se definió el modo galvanostático como único modo de trabajo para obtener las capas, debido a que este permite estudiar la respuesta en voltaje y su relación con la resistencia de la capa de óxido al aplicar una densidad de corriente continua. La densidad de corriente es un parámetro que modifica el espesor de la capa y existe generalmente una relación directa entre el incremento de la corriente y el aumento del espesor de la capa [72].

Se consideraron diferentes densidades de corriente y bajo el criterio visual de apariencia y homogeneidad, los mejores resultados se evidenciaron cuando el valor fue 50 mA cm^{-2} . Definiéndose así este valor de densidad de corriente para cada uno de los experimentos realizados, tal como se mostró en la Tabla 1.

5.4. Caracterización de los recubrimientos anódicos

Para ver el efecto del electrolito y la composición del material base, se caracterizó la morfología y composición química del recubrimiento mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y espectroscopía Raman. Mientras que, para evaluar la resistencia a la corrosión de los materiales, se realizaron ensayos de evolución de hidrógeno y espectroscopía de impedancia electroquímica. La caracterización final de los materiales se enfocó en evaluar la bioactividad del material, donde se realizaron pruebas de biocompatibilidad para evaluar el efecto tóxico del material.

5.4.1. Microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X

Se utilizó un microscopio electrónico referencia JEOL JSM-6940LV con microsonda de rayos X-EDX referencia INCA PentaFETx3. El análisis morfológico superficial y transversal de las imágenes obtenidas se realizó con ayuda del software ImageJ [73]. Las muestras para sección transversal se embebieron en resina y se pulieron manualmente con papel abrasivo

de SiC desde #1000 a #2500, posteriormente se pulió la sección en paño con abrasivo base alúmina de 0.3 μm .

5.4.2. Difracción de rayos X

La composición química de las fases cristalinas presentes en el recubrimiento fue analizada mediante un difractómetro de rayos X referencia Empréam Malvern-PANalytical con detector Pixel 3D y fuente de Cu ($\lambda=1.541874$) a 45kV y 40mA, barrido en el rango $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$, paso de 0.01° y un tiempo por paso de 52 s. Los patrones DRX obtenidos se analizaron con el software X'pert HighScore y la base de datos ICSD.

5.4.3. Espectroscopía micro-Raman

Se analizaron los especímenes con un espectrómetro micro-Raman Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución, a través de objetivo de 50X utilizando un láser de He-Ne con longitud de onda 633 nm de 17mW.

5.4.4. Ensayos de corrosión

5.4.4.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Las medidas fueron realizadas en un potencióstato IM6e BAS Zahner, en modo potencióstático con perturbación de amplitud 20 mV y un barrido en frecuencias desde 10^6 a 0.01 Hz se tomaron 7 puntos por década para bajas frecuencias y 10 para altas frecuencias. En la Fig. 4 se esquematiza el montaje empleado, este fue un sistema tradicional de 3 electrodos compuesto por: contraelectrodo de grafito, electrodo de referencia (K_2SO_4) y electrodo de trabajo (muestra con recubrimiento). Para la toma de las medidas se dejó

estabilizar el sistema por 30 minutos, fijando como variación límite 5 mV. Cada una de las medidas se realizó a temperatura ambiente en una solución 0.01M Na_2SO_4 . Los resultados se ajustaron y se analizaron con el software Gamry Echem Analyst versión 6.33.

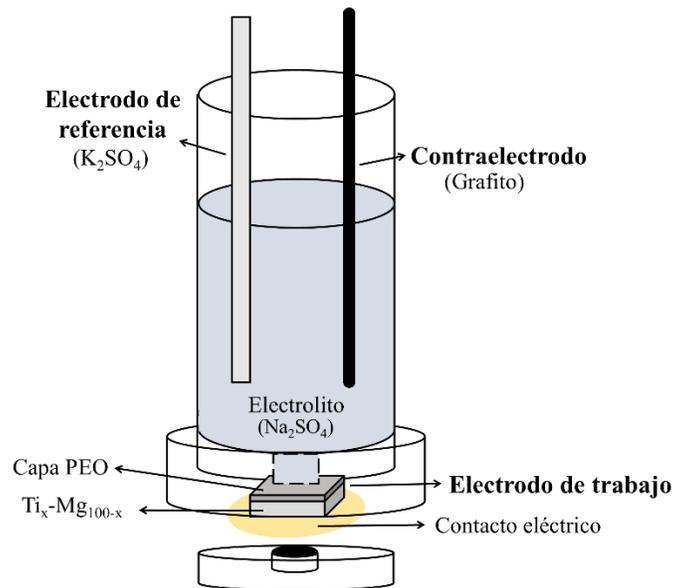


Fig. 4. Esquema celda utilizada en ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

5.4.4.2. Evolución de hidrógeno

Este tipo de ensayos son de gran utilidad para materiales que tienen Mg en su composición; pues se basa en la cuantificación del desplazamiento del volumen en la columna debido a la producción de gas de H_2 . Las muestras se sumergieron durante 13 días en 250 mL de solución de Na_2SO_4 al 0.01M y se hizo el montaje esquematizado en la Fig. 5.

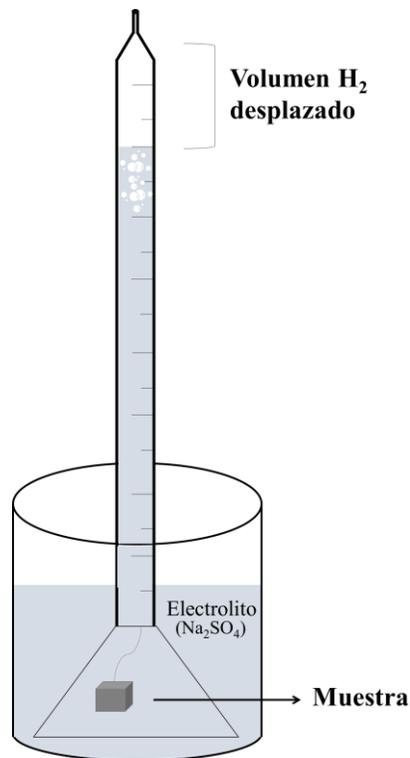


Fig. 5. Montaje para cuantificar evolución del gas.

5.4.5. Ensayos biológicos

Los ensayos biológicos se realizaron con el fin de evaluar el efecto citotóxico del material en general cuando entra en contacto con el cuerpo humano.

5.4.5.1. Citotoxicidad

Se determinó la citotoxicidad de los recubrimientos empleando células de la línea Saos-2, utilizando el método MTT. Las células fueron sembradas sobre cada uno de los materiales recubiertos en platos de cultivo usando como medio de cultivo McCoy's con suero fetal bovino al 10%. Se procedió a dejar incubar durante 48 horas a 37°C, 5% CO₂.

Luego del proceso de incubación se adicionó el MTT, y seguidas 4 horas de incubación a 37°C, se adicionó dimetilsulfóxido. Por último, se determinó la absorbancia a 570 nm en un espectrofotómetro.

5.4.5.2. Proliferación celular

Se determinó la proliferación de las células Saos-2 cultivadas sobre los recubrimientos utilizando el método Azul de Alamar. Las células fueron sembradas sobre los materiales recubiertos en platos de cultivo utilizando como medio de cultivo McCoy's con suero fetal bovino al 10%. Se incubaron durante 48 horas a 37°C, 5% CO₂, realizando mediciones cada 24 horas. Para cada una de las medidas se adicionó azul de alamar, y después de 4 horas de incubación, se determinó la intensidad de fluorescencia.

5.4.5.3. Adhesión celular

Luego del ensayo de proliferación celular, los materiales fueron sometidos al proceso de fijación para su observación mediante microscopía electrónica de barrido. En este ensayo se observó el proceso de anclaje de la célula a los recubrimientos y se determinó el resultado por medio de imágenes.

6 Tratamiento PEO en solución de fosfato

6.1. Introducción

Las características de los recubrimientos producidos por PEO dependen en gran medida de la composición electrolítica del baño. La composición de la solución aporta los iones responsables de las especies presentes al final del proceso; sin duda alguna, la formación de los óxidos no solo depende de la naturaleza de la solución sino también de la concentración, pH y conductividad de esta [74].

Una de las ventajas más notables del proceso PEO consiste en la versatilidad al momento de usar diferentes reactivos en un amplio rango de concentraciones. Generalmente, las soluciones base están compuestas por NaOH o KOH, y se busca adicionar reactivos como fosfatos, silicatos o aluminatos, que permitan la formación de especies protectoras en la superficie [75], [76]. Se ha encontrado que las modificaciones en los parámetros eléctricos del proceso son principalmente los que afectan la velocidad, espesor y morfología del recubrimiento [77]. Sin embargo, cuando se habla de la variación en la concentración del electrolito en la solución, esta es quien modifica la velocidad de crecimiento del recubrimiento, así como su porosidad y espesor. El rol de la adición de reactivos es principalmente mejorar la resistencia a la corrosión mediante la formación de óxidos y

especies como Mg_2SiO_4 y $Mg_3(PO_4)_2$ [67]. El efecto de la concentración del electrolito está directamente relacionado con la conductividad del electrolito y el voltaje de ruptura dieléctrica; tal que, a mayor concentración la porosidad disminuye, los recubrimientos son más compactos debido a que las capas son más densas y menos porosas [69]. También se ha encontrado que la presencia de fosfato favorece el crecimiento morfológico uniforme, grandes espesores y un aumento en la dureza; siendo todas estas características las que propician la protección a la corrosión [74], [78]. Pensando en las características finales que se buscaban obtener, se encontró una formulación en la que se fijaron los parámetros eléctricos y químicos del proceso adecuados para la obtención de los recubrimientos.

6.2. Curvas de potencial vs tiempo

En la Fig. 6 aparecen las curvas de potencial-tiempo obtenidas para el magnesio c.p y titanio c.p bajo las condiciones establecidas en la Tabla 1. El comportamiento para ambas curvas muestra un aumento de voltaje lineal en los primeros segundos de procesamiento; se alcanza a percibir que la pendiente para el magnesio es más empinada que para el titanio, lo que corresponde a que la formación de las especies resistivas es más rápida en el magnesio que en el titanio. Adicional a esto, las curvas comienzan a tomar diferentes comportamientos luego de los 100 V donde el titanio cambia su pendiente a causa de la disminución de velocidad de crecimiento de capa. Al observar cada proceso de la Fig. 6, se destaca que para el magnesio (a) el voltaje máximo alcanzado es de 420 V, sin fluctuaciones de voltaje, el cual alcanza su máximo desde los 200 segundos. Mientras que para el titanio (b) a los 200 segundos este apenas alcanza un valor de 310 V lo cual está 90 V por debajo de valor máximo alcanzado para este metal. A pesar de que ambas curvas no presentaron fluctuaciones en el

proceso se evidencia que la formación de óxidos, hidróxidos y fosfatos en la superficie de magnesio se alcanza en menos tiempo en comparación la superficie de titanio.

La curva potencial-tiempo, describe las etapas en el proceso PEO, cada uno de los puntos en la gráfica, está asociado a un cambio en el material. Como se explicó en la sección 5, los materiales Ti_x-Mg_{100-x} con $x= 17, 33, 50, 67$ y 75% molar se procesaron bajo las mismas condiciones eléctricas mostradas en la Tabla 1. Se verificó para cada una de las composiciones la reproducibilidad de las curvas y se reportó el comportamiento estándar de estas como se puede ver en la Fig. 7.

Se puede apreciar en la Fig. 7, que las curvas para cada una de las composiciones tienen un aumento de voltaje con la misma tendencia. En el modo de corriente constante, el aumento de voltaje es una respuesta a la tensión, tal que, el voltaje se ve forzado a aumentar y lograr el equilibrio [8], el cual corresponde al voltaje máximo con valores cercanos a 400 V. Para la descripción de las diferentes etapas se tomó como ejemplo la gráfica potencial – tiempo para el material Ti33 mostrado en la Fig. 7, dado su comportamiento estable en el tiempo. Se puede observar que la curva tiene marcadas diferentes etapas, en las cuales se desarrollan diferentes tipos de descarga.

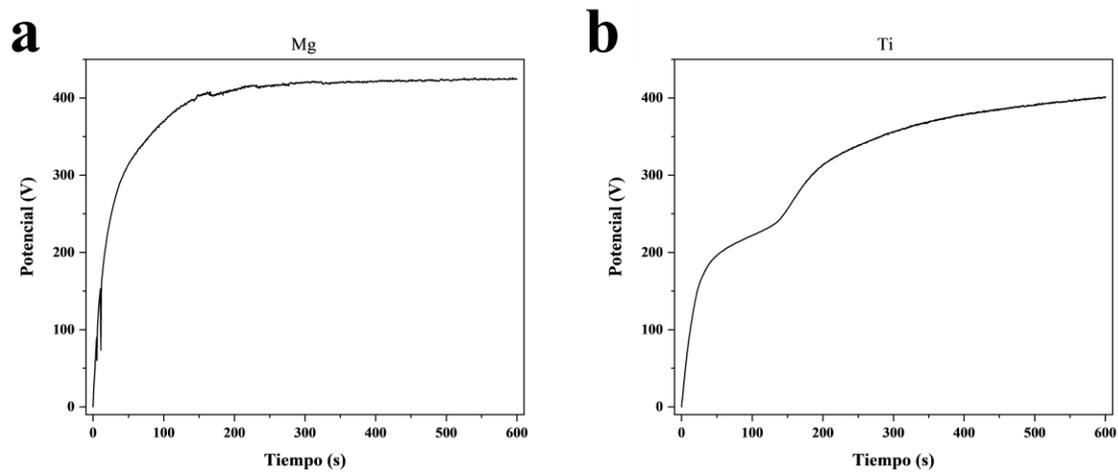


Fig. 6. Curvas Potencial – Tiempo obtenidas en condiciones galvanostáticas a 50 mA cm^{-2} en **a)** Mg c.p y **b)** Ti c.p.

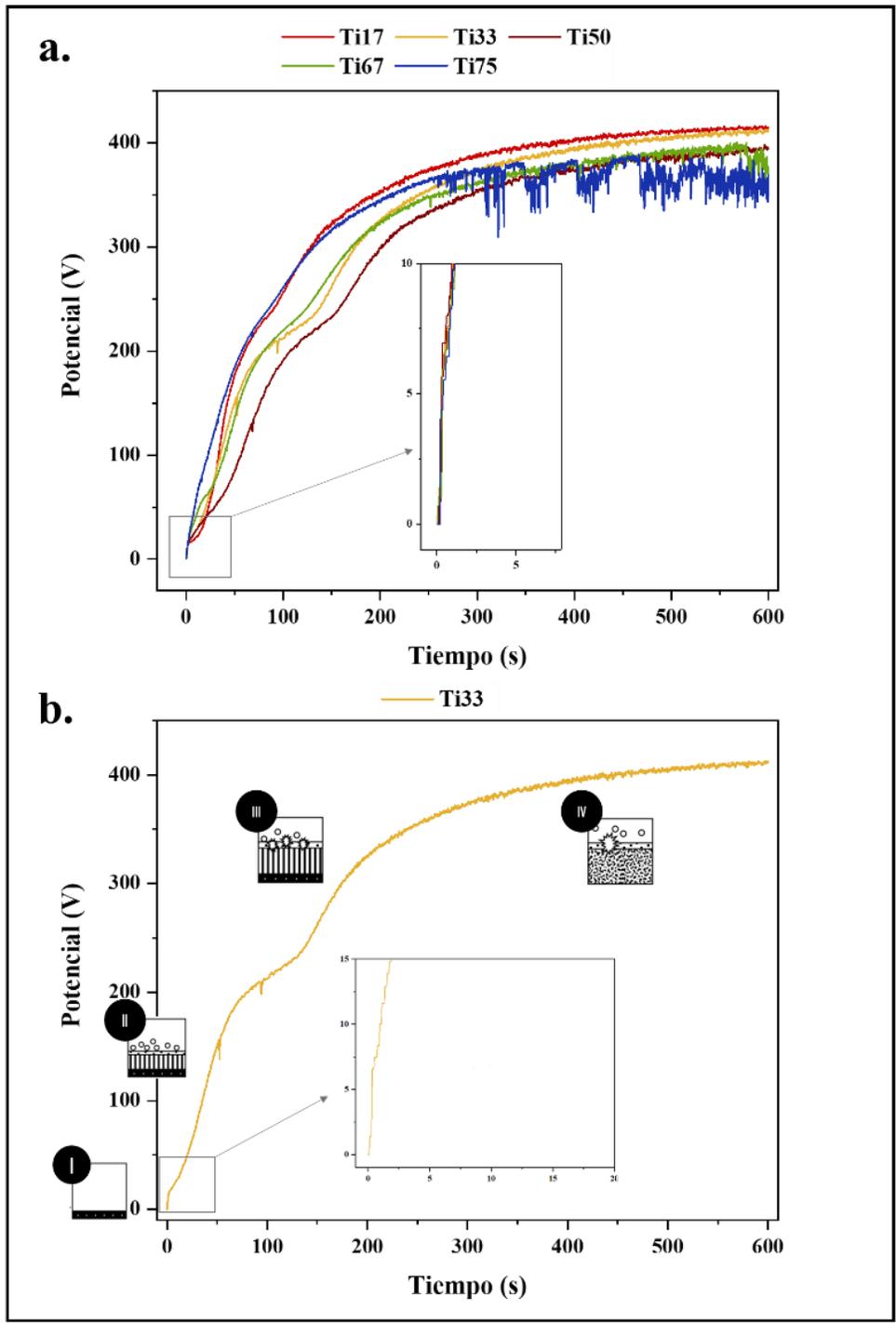


Fig. 7. Curvas Potencial – Tiempo obtenidas en condiciones galvanostáticas a 50 mA cm^{-2} en **a)** Composiciones $\text{Ti}_x\text{-Mg}_{100-x}$ con $x = 17, 33, 50, 67$ y 75% , **b)** Composición Ti_{33} .

La formación del recubrimiento empieza en la Etapa I, que se caracteriza por tener un incremento lineal de voltaje correspondiente a la formación de una primera capa aislante acompañada de burbujas de gas en toda la superficie [79], que para todas las muestras tienen un comportamiento similar. En la Etapa II y III, se pierde la linealidad y la pendiente de la curva decrece dando lugar al rompimiento dieléctrico; en esta etapa empiezan a aparecer chispas de baja intensidad en toda la superficie, y conforme la capa de óxido crece con el aumento de voltaje hacia la Etapa III, las chispas aumentan de tamaño y energía [49], [80]. En la Etapa IV, se encuentra la región de microdescargas y el voltaje alcanza un estado estable hasta el final del proceso. Los detalles asociados a algunas de las etapas mencionadas son analizados en el capítulo 7.

El voltaje de rompimiento dieléctrico varía dependiendo del metal y de las condiciones química y eléctricas bajo las cuales se efectúa el proceso, tal que, para cada uno de los metales ligeros, este valor cambia. El rompimiento dieléctrico ocasiona la ruptura de la capa de óxido según llega a un espesor crítico, debido a la resistencia generada por el óxido formado. En las curvas de respuesta de potencial frente al tiempo, se pueden asociar los cambios de pendiente a la disminución de la velocidad del incremento de voltaje, con las microdescargas observadas en la superficie[81]–[83].

En la Fig. 7 puede apreciarse, que las curvas, indistintamente del porcentaje de magnesio y titanio en su composición, presentan un crecimiento lineal en los primeros segundos hasta que ocurre el cambio en la pendiente de la curva. La rápida respuesta de potencial en los primeros segundos está atribuida al crecimiento de la capa barrera, tal que, el aumento de voltaje sigue la ley de Ohm [84], [85]. Durante esta etapa la capa de óxido crece como resultado del movimiento iónico de Mg^{2+} , Ti^{4+} y O^{2-} debido al campo eléctrico aplicado entre

el ánodo y el cátodo. Se observa además que cuando se alcanza un voltaje cercano a los 200 V, las curvas disminuyen la velocidad del aumento del voltaje, y entre los 200-210 segundos del proceso se alcanza el voltaje del estado estacionario en el que la velocidad de aumento de voltaje decae drásticamente. En las curvas se aprecia una alta estabilidad sin fluctuaciones en el sistema hasta ~ 370 V, a excepción de la muestra Ti75 en la que el voltaje oscila entre $\pm 10 - 50$ V en la última etapa del proceso. En el proceso existen diferentes factores que modifican el aumento del voltaje y la intensidad de las descargas; de tal manera, existe influencia de la composición del material base en la aparición de las chispas y la intensidad de esta [86]. Las fluctuaciones de voltaje presentes en la muestra Ti75 están atribuidas a la intensidad y el tamaño de las descargas; es importante ver que el aumento de potencial en una muestra de alto titanio se debe a que mayoritariamente la superficie está compuesta por TiO_2 y pequeñas cantidades de MgO. Generalmente, los óxidos de titanio presentan mayor resistencia a ser disueltos durante el proceso y el aumento de voltaje es una respuesta resistiva que a su vez se ve reflejada en color amarillo de las chispas y el ocasional desprendimiento de material.

El proceso PEO, se caracteriza por formar plasma a causa de la presencia de microdescargas seguida de una etapa de evolución de gas. En la Fig. 8 se pueden observar los cambios de la superficie con el aumento de voltaje en el tiempo.

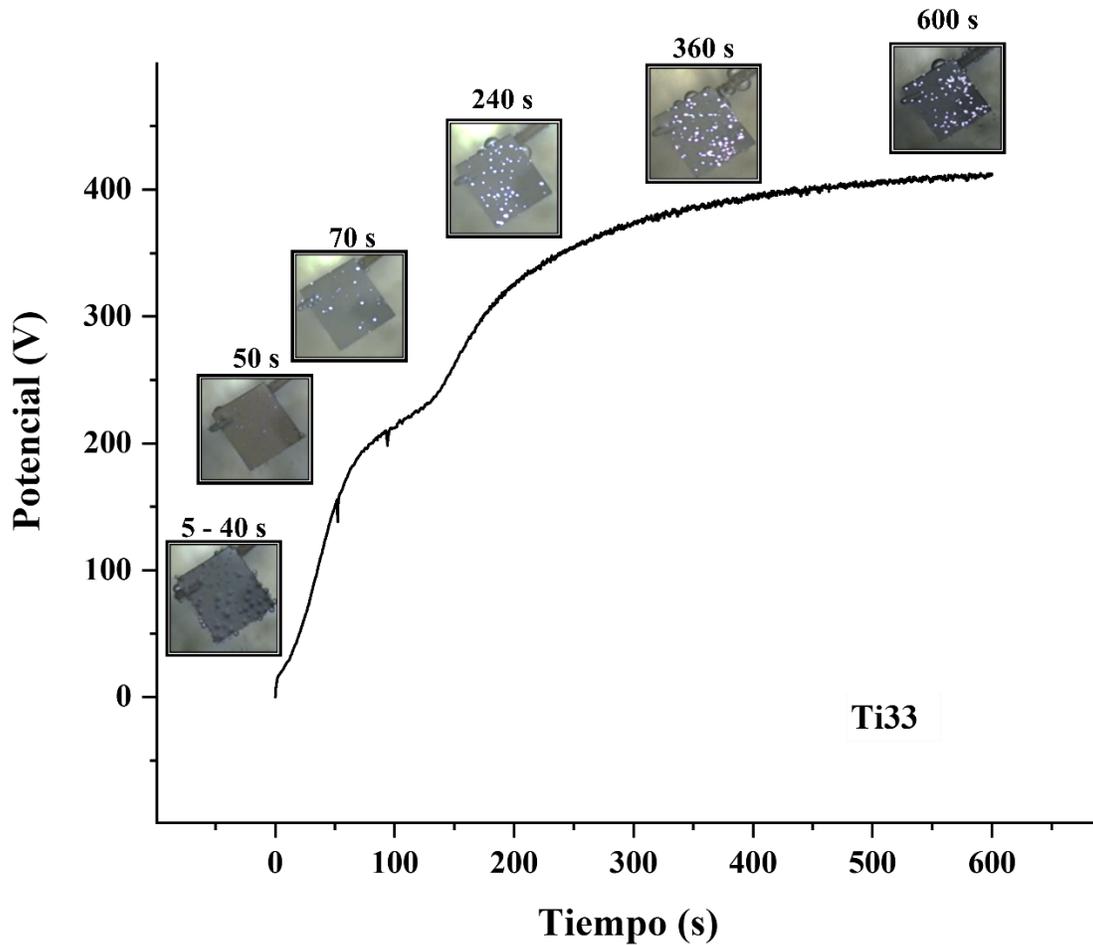


Fig. 8. Evolución superficial del recubrimiento PEO en muestra Ti33.

Se tiene que hasta los 40 segundos ocurre la evolución del gas e inmediatamente esta termina, da paso a la formación de chispas de baja intensidad en la superficie. A los 70 segundos de proceso, ocurre el primer cambio en la apariencia de las chispas, aumentando la intensidad en estas. Entre los 240 segundos y los 360 segundos el cambio más notable se presentó en aumento de tamaño y en el cambio de coloración a amarillo, estas características representan la etapa de más alta energía del proceso donde el fenómeno de microdescarga tiene un efecto importante en la formación del recubrimiento de óxido y su morfología. Finalmente, a los 600 segundos del proceso se observa que las chispas mantuvieron constante la intensidad y

tamaño una vez se alcanzó el voltaje de estado estable en la curva [87]. Como bien se describió, el recubrimiento crece con el tiempo de acuerdo con la formación de las diferentes especies, la resistencia que cada una de ellas presenta se ve reflejada en el aumento de voltaje que a su vez está relacionado con la apariencia de las chispas en la superficie. La evolución de las chispas empieza con baja energía asociada con un color blanco sobre toda la superficie, conforme las especies de óxidos, hidróxidos y fosfatos se vuelven más resistivas, aumenta el voltaje, y las chispas pasan a color amarillo donde los voltajes son de alta energía y la capa ha crecido en varias micras; finalmente, la magnitud de las chispas aumenta y su coloración cambia a naranja en su estado de mayor energía cuando alcanza el máximo voltaje [49], [88].

7 Caracterización de los recubrimientos anódicos

7.1. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante SEM-EDS

Se analizó la morfología y la composición química de los recubrimientos obtenidos sobre los diferentes materiales Ti-Mg bajo las condiciones descritas en la Tabla 1.

Las imágenes de la Fig. 9 - Fig. 13 muestran las micrografías SEM, desde 200X a 2000X, de las superficies obtenidas. Para la muestra con concentración más baja de Ti (Ti17) se observa, en la Fig. 9 que el recubrimiento cubre toda la superficie con tres morfologías diferentes. Entre las características principales se encuentran algunos nódulos, poros circulares con tamaño de diámetro menor a $3\mu\text{m}$ y una región con una morfología irregular y con alta presencia de grietas. Por otra parte, se evidencia en la Fig. 10, que al aumentar el porcentaje de Ti a 33% en el metal base, el recubrimiento crece de manera más homogénea y con morfología definida; en cuya superficie no se vio modificado el tamaño del poro, predominando aquellos con morfología circular de tipo panqueque, volcán y algunos nódulos. Para las muestras con mayores porcentajes de Ti: Ti50, Ti67 y Ti75, corresponden las Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13 respectivamente; se observa que para las muestras Ti50 y Ti67 predominan los poros circulares y alargados con tamaños de diámetros no mayores a $2\mu\text{m}$, evidenciándose que la presencia de nódulos disminuye notablemente en estas superficies con

respecto a las muestras de más bajo contenido de titanio. Para la muestra con el mayor porcentaje de Ti (Fig. 13), es característico encontrar en la superficie algunos nódulos y poros circulares de menor tamaño, tal que en promedio los diámetros de los poros son en su mayoría de 1 μm y la superficie puede describirse como homogénea, de morfología refinada tipo panqueque y volcán.

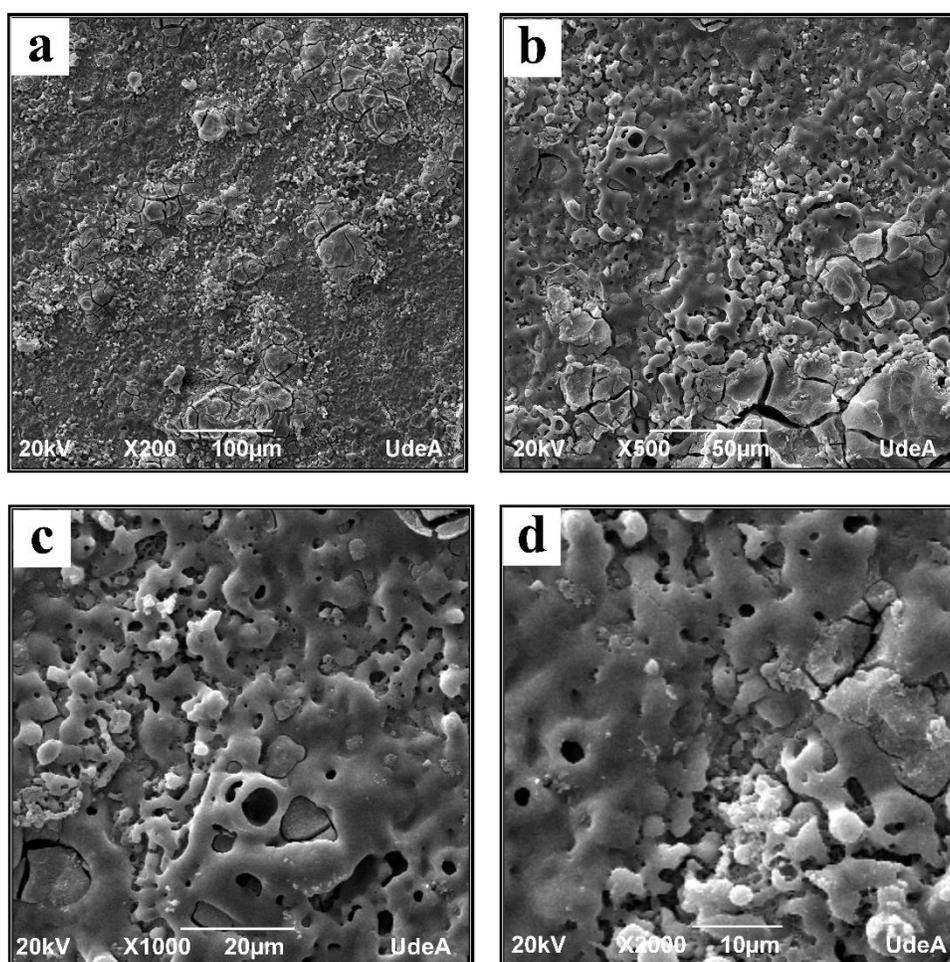


Fig. 9. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti17 a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d)2000X.

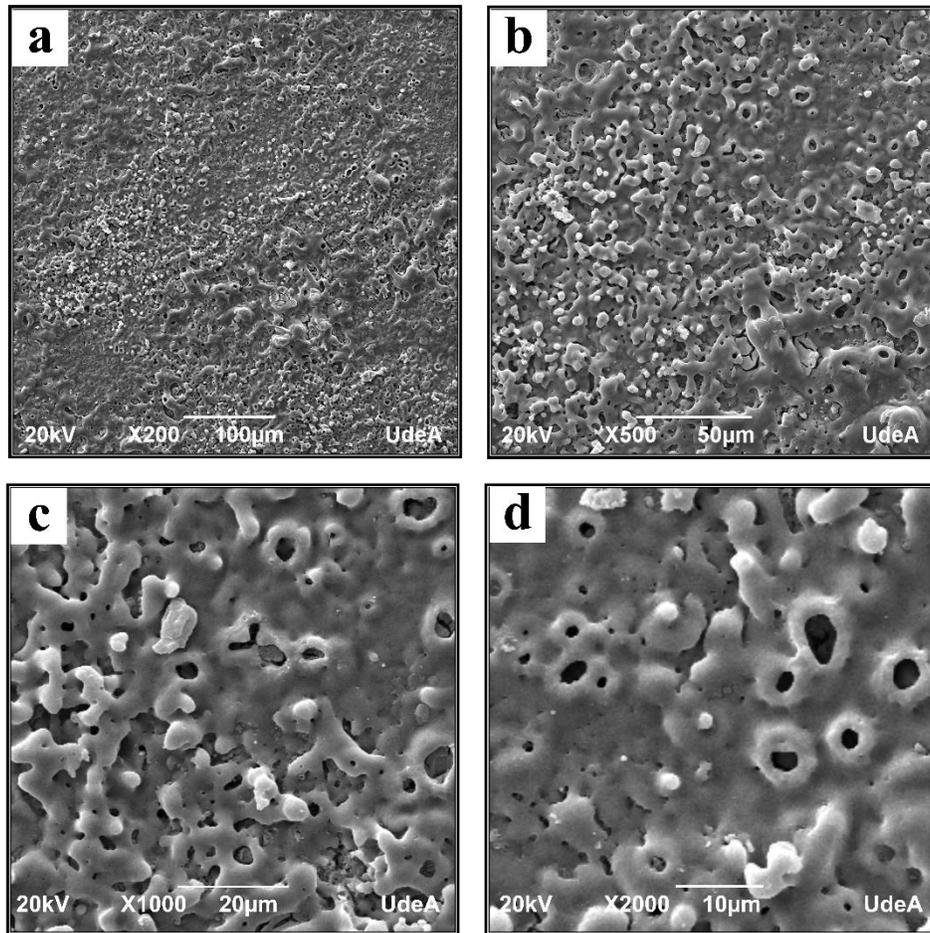


Fig. 10. Micrográficas SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti33 a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.

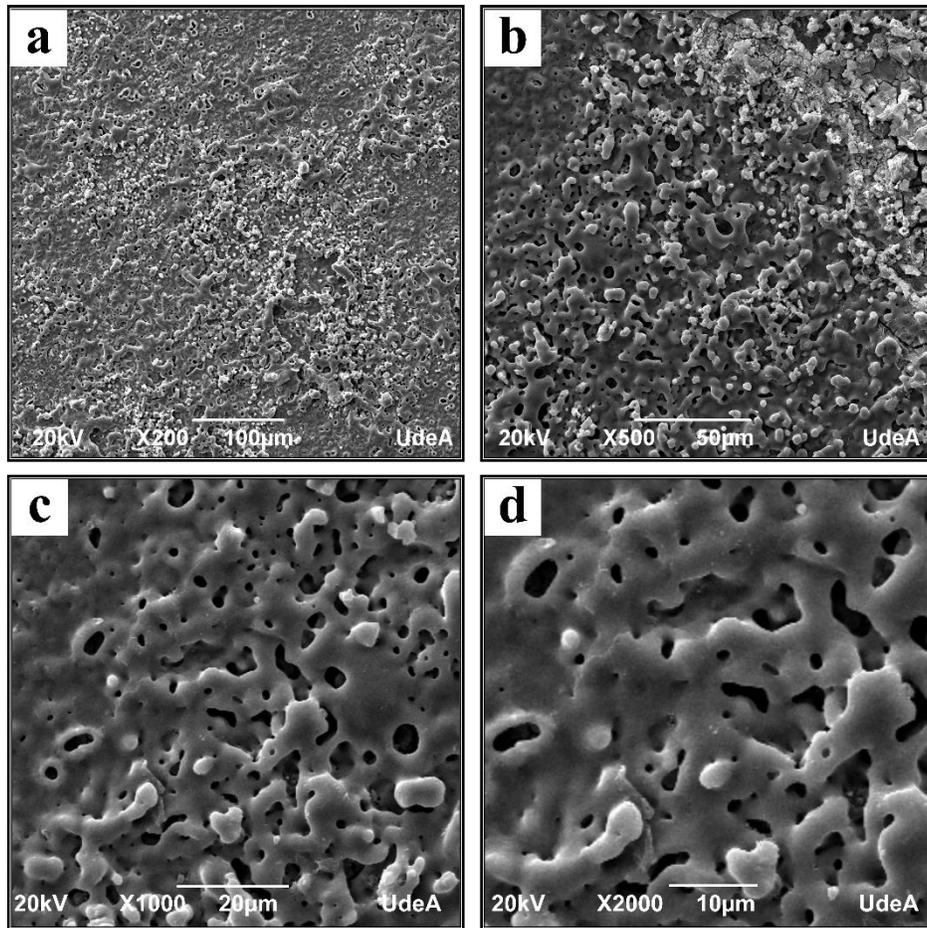


Fig. 11. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti50 a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.

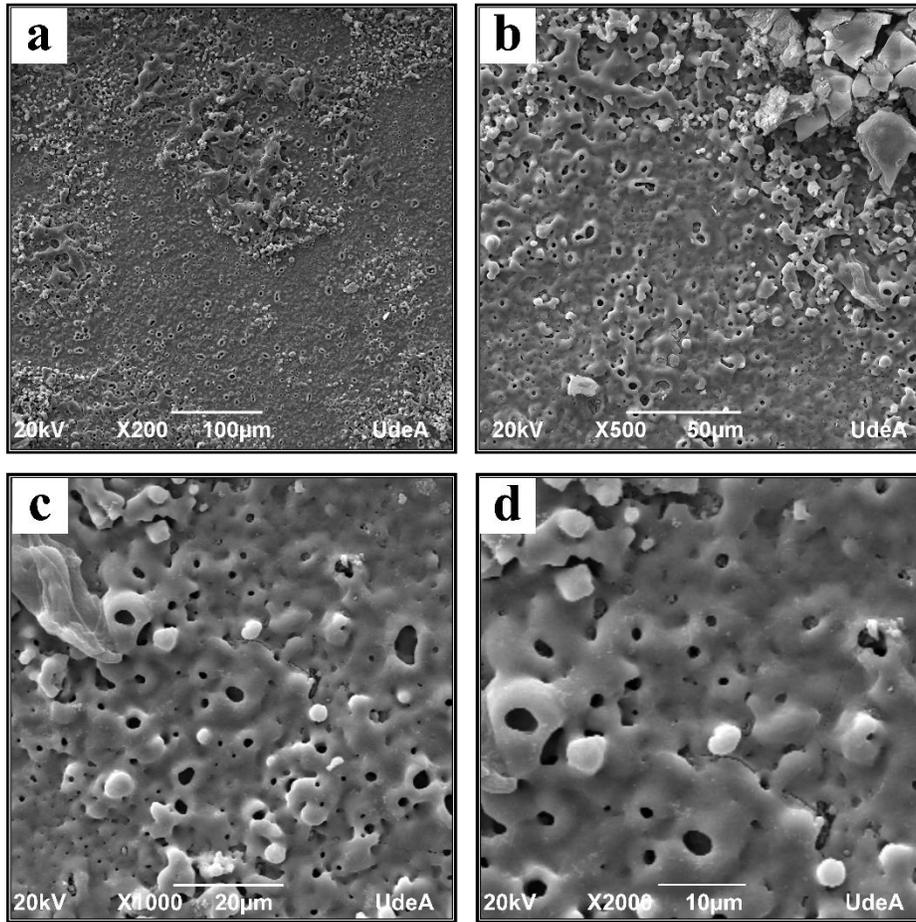


Fig. 12. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti67 a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.

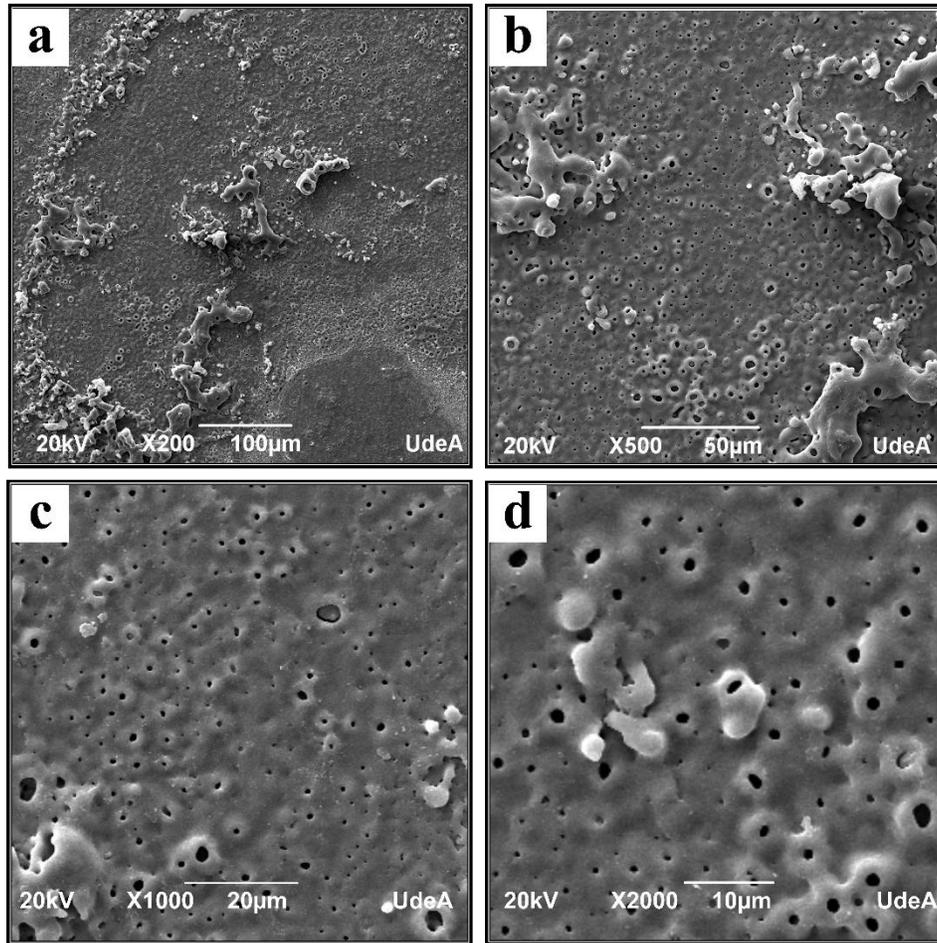


Fig. 13. Micrografías SEM del recubrimiento obtenido sobre Ti75 a los siguientes aumentos: a) 200X, b) 500X, c) 1000X y d) 2000X.

Las observaciones del análisis de porosidad de los recubrimientos evidencian que las morfologías no corresponden exclusivamente a poros circulares con tamaños de diámetro constantes; se puede asociar este comportamiento a los diferentes porcentajes de Ti y Mg en la composición del material base. En la Tabla 2, se muestran los porcentajes de porosidad de cada superficie, en esta se puede observar una tendencia a la disminución de la porosidad con el aumento de porcentaje de titanio en el metal base. Se observa que el recubrimiento para la muestra Ti17 pasa de tener una porosidad del 11% distribuido entre grietas, poros y nódulos,

a una porosidad del 3% con morfología definida con poros circulares en el recubrimiento para la muestra Ti75.

Lo anterior puede explicarse debido a que existen diferentes fenómenos como la presencia de microdescargas en la superficie y la generación de gases, que son los responsables de la formación del recubrimiento y de la morfología final de la capa [89], [90]. En metales como titanio y magnesio existe un flujo de corriente a través del recubrimiento que genera la aparición de los canales de microdescarga, en los que comienzan a alojarse diferentes especies químicas presentes en la solución y dan paso a la formación de poros internos [91], [92]. En este sentido, es entonces coherente la relación inversamente proporcional de la morfología y el porcentaje de porosidad con la composición química.

Tal como se abordó en la sección 6 para los materiales de referencia, se infiere que la oxidación para el Mg se lleva a cabo con mayor velocidad, lo que implica que el rompimiento dieléctrico se alcance en menos tiempo, por lo que, los anodizados para Mg en soluciones de fosfato suelen producir capas con poros de mayor tamaño y morfologías más rugosas [93]; mientras que, para los anodizados de Ti en fosfatos, la oxidación es más lenta, el rompimiento dieléctrico toma más tiempo y la morfología final tiende a ser más homogénea y de poro más cerrado en toda la superficie [94]. Así, se establece que existe una tendencia en el cambio de tamaño, morfología y cantidad de poros asociado al aumento del porcentaje de Ti en el metal base. Todo lo anterior se evidenció en el comportamiento de las curvas observadas en la Fig. 7.

Tabla 2. Porosidad de los recubrimientos PEO desarrollados.

Muestra	Ti17	Ti33	Ti50	Ti67	Ti75
Porosidad (%)	11	8	8	5	3

Como se mosotró en la caracterización inicial por SEM para estas muestras, en las superficies se encuentran dos zonas características y diferentes entre sí, en las Fig.9 – Fig.13 puede observarse que hay una zona con morfología homogénea y una zona con morfología rugosa y agrietada. Por esta razón, se seleccionaron esas dos zonas para análisis composicional por EDS. El análisis para todos los especímenes se muestra en la Fig. 14; para esta caracterización se logran ver los espectros y composiciones asociadas a cada una de las zonas seleccionadas para el análisis. En azul se señala la zona uno (Z1) asociada a la morfología porosa y en amarillo la zona dos (Z2) asociada a la morfología rugosa y agrietada.

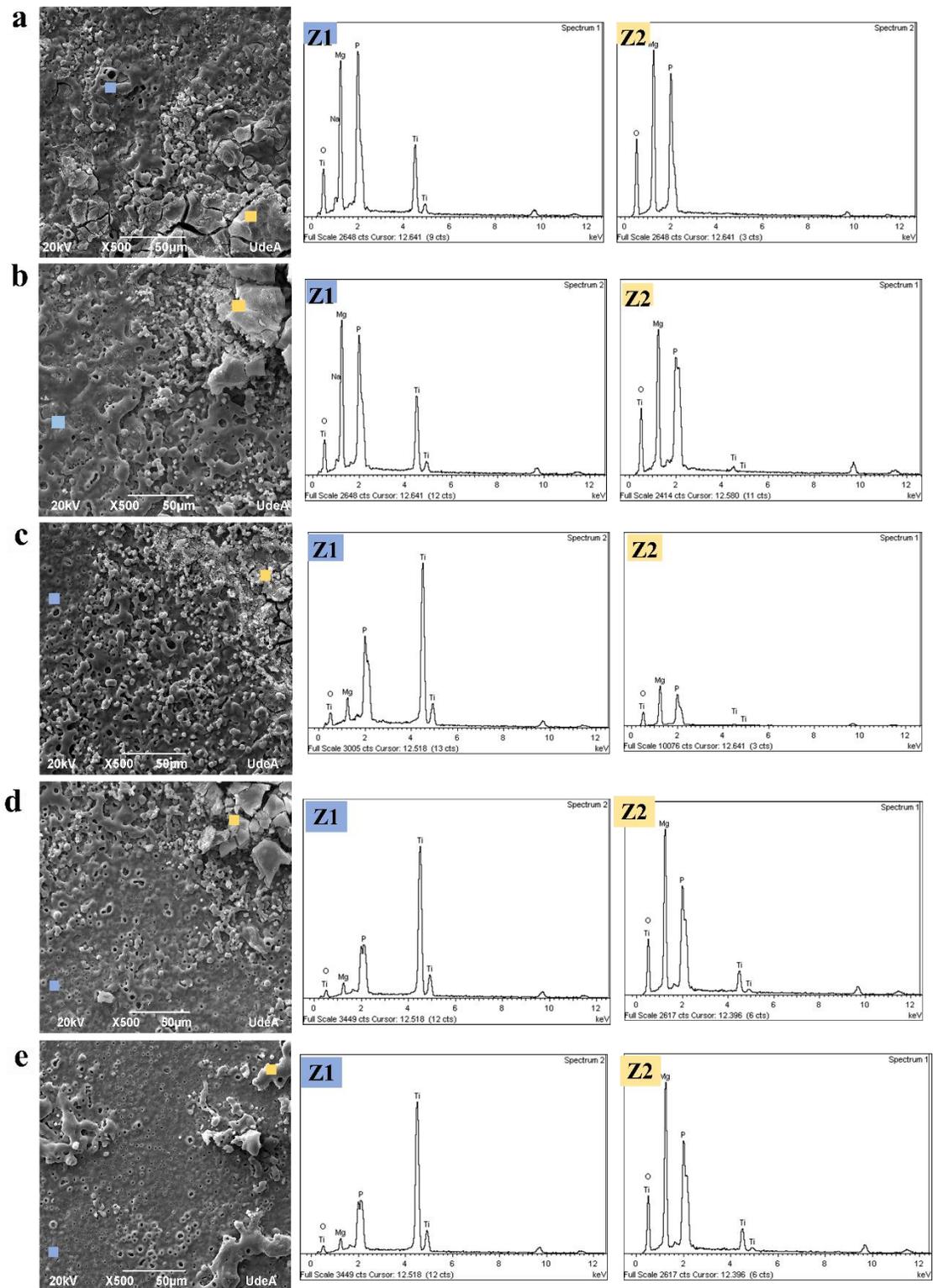


Fig. 14. Micrografías SEM del recubrimiento y análisis EDS para las muestras Ti-Mg: a)17%, b) 33%, c) 50%, d) 67% y e) 75%.

En la Tabla 3 se registran los valores para el análisis composicional de cada una de las zonas seleccionadas en los recubrimientos anódicos obtenidos en solución fosfato. Se observa para cada muestra la presencia de titanio, magnesio, oxígeno, fósforo y sodio en el recubrimiento. Cada uno de estos elementos está asociado al electrolito, material base y óxidos producidos en la superficie del material. Cada una de las zonas en la superficie sigue un patrón de comportamiento relacionado a la formación de fosfatos y óxidos; se observa que la Z1 tiene mayor porcentaje de titanio, mientras que Z2 siempre tiene porcentajes superiores de magnesio y de fósforo.

Tabla 3. Porcentajes atómicos de elementos presentes en los recubrimientos anódicos.

Muestra	Zona	% Atómico Ti	% Atómico Mg	% Atómico O	% Atómico P	% Atómico Na
Ti17	Z1	9,2	21,2	52,7	14,6	2,3
	Z2		24,7	58,3	17	
Ti33	Z1	23,6	25	33,1	16,74	1,6
	Z2	1,9	32,4	48,04	17,72	
Ti50	Z1	35,6	6,9	47,8	9,6	
	Z2	0,9	27,9	56	15,3	
Ti67	Z1	47,7	5,3	40,7	6,3	
	Z2	3,8	27,4	58,2	10,6	
Ti75	Z1	53,4	3,1	34,6	8,95	
	Z2	5	25,4	36,3	30,8	2,5

Evidentemente, las especies presentes en el recubrimiento se han incorporado directamente del electrolito utilizado en el proceso PEO. Algunos autores han estudiado la incorporación del fósforo en los recubrimientos crecidos sobre metales y aleaciones ligeras [95], y se ha encontrado que la incorporación de este elemento tiene avidez por el magnesio y permite la formación de fosfato de magnesio ($Mg_3(PO_4)_2$); es por esto que las Z2 son zonas ricas en magnesio y con alto porcentaje de fósforo en la superficie. Por otra parte, los estudios enfocados en el titanio y sus aleaciones se ha comprobado que el titanio en presencia del

medio electrolítico de fosfatos, forma TiO_2 en fase anatasa o rutilo dependiendo de las condiciones de procesamiento [30]. La naturaleza de las especies formadas fue identificada y se hablará de esto más adelante.

Para los materiales Ti-Mg, independientemente del porcentaje de metal en su composición base, ocurre la incorporación de elementos y de iones debido al campo eléctrico generado por el potencial aplicado en el proceso. La intensidad del campo eléctrico modifica la manera en la que los iones son atraídos hacia la superficie y permite que las especies iónicas presentes en la solución formen óxidos, hidróxidos y fosfatos simultáneamente [81], [88], [96]. Con ayuda del procesamiento y análisis de imagen con el programa Image J®, puede observarse, en la Fig. 15, la evolución de la composición química en función de los porcentajes de metal en el material base. En la fila b, se encuentra coloreado en verde las zonas con señales de Mg y en azul las zonas con señales asociadas al Ti. De la misma manera, puede verse en la fila c, que al aplicar un filtro de color amarillo para las señales de O y P, las tonalidades para cada zona rica en Mg o Ti cambia su coloración inicial asociada al metal. Se observa que todas las zonas correspondientes al Mg ahora están coloreadas de amarillo, asociando estas composiciones a especies de fosfato y óxido de magnesio; mientras que, en las zonas ricas en Ti, la coloración cambia a violeta indicando principalmente la formación de óxidos de titanio. Asociando las características morfológicas descritas para las Fig. 9 – Fig. 13 y el cambio de colores asociado a la composición química analizado para la Fig. 15, existe una relación entre la composición química y la morfología. Para las mayores cantidades de Mg en el material base, predominan los poros alargados y la morfología rugosa con grietas; en contraste, mientras mayor sea la cantidad de Ti en el material base, la morfología es más refinada, es decir, con poros más circulares y zonas menos rugosas.

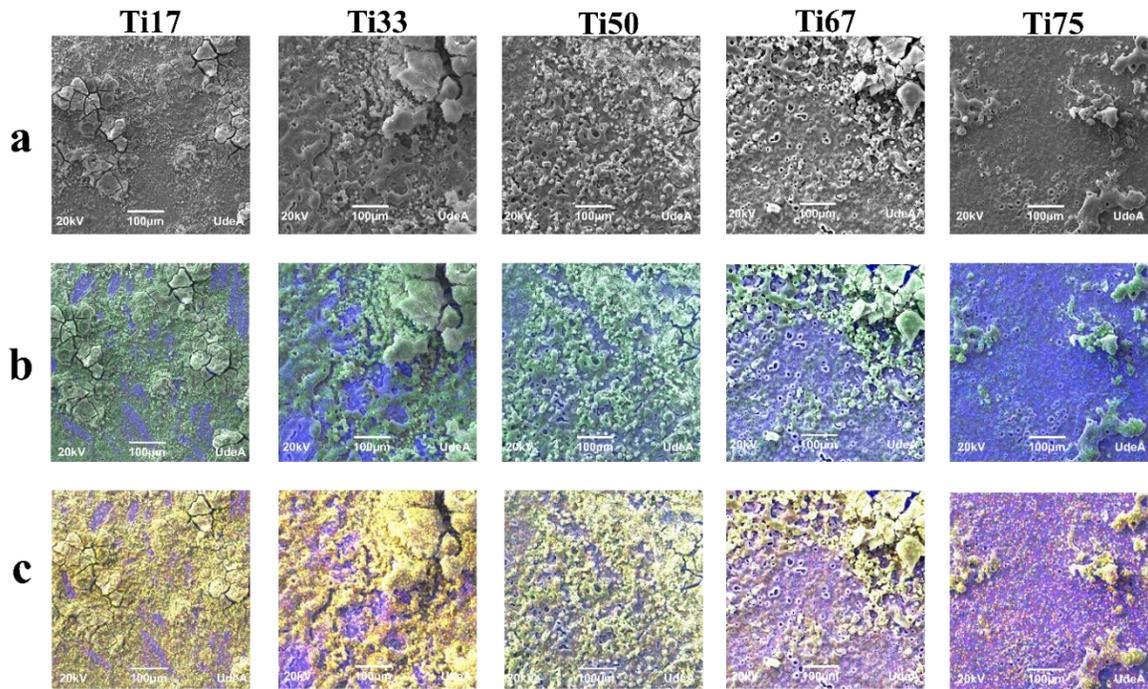


Fig. 15. Micrografías SEM del recubrimiento y mapeo elemental para las muestras Ti-Mg: a) micrografías a 500X, b) imágenes procesadas, azul: Ti, verde: Mg; c) imágenes procesadas, amarillo: O y P, violeta: O.

Debido a la evolución composicional homogénea y a las características morfológicas superficiales de la muestra Ti33, se selecciona esta para hacer el análisis de la sección transversal. En la Fig. 16 se observan las secciones transversales preparadas metalográficamente para la muestra Ti33 acompañado del análisis EDS, en donde las secciones (a), (b) y (c) de la Fig. 16 corresponden a 3 partes diferentes del recubrimiento para esta muestra. En (a), según el mapeo elemental, se tiene una zona en la que el recubrimiento creció sobre titanio; puede evidenciarse que el recubrimiento está compuesto por una capa con dos zonas: compacta y porosa. La zona compacta es de aproximadamente $1 \pm 0,04 \mu\text{m}$ y crece uniformemente sobre toda la superficie del sustrato. El espesor de toda la capa anódica (incluida la zona compacta), es de $7 \pm 1,7 \mu\text{m}$. En (b) se observa una sección rica en Mg

principalmente; la capa completa tiene un espesor de $8,5 \pm 0,6 \mu\text{m}$ y la capa compacta es de $1,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Este crecimiento homogéneo se manifiesta en todas las secciones seleccionadas, incluida la zona Ti-Mg que se observa en (c); para esta zona es común encontrar cambios en la porosidad de la capa; sin embargo, el espesor de la capa completa es de $8,2 \pm 0,15 \mu\text{m}$, el cual es un valor muy cercano al espesor encontrado en las dos secciones (a) y (b).

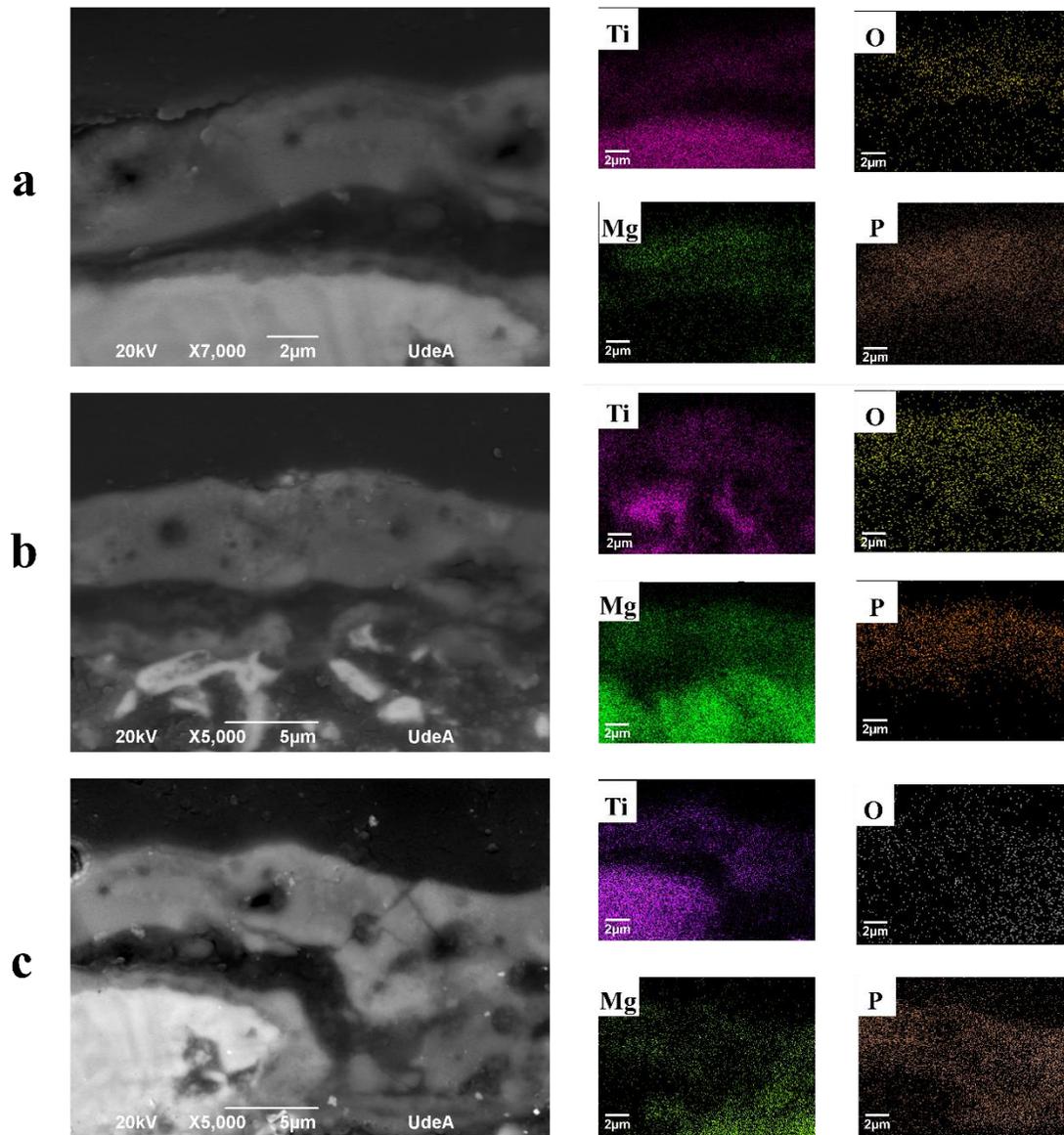


Fig. 16. Micrografías SEM (BSE) sección transversal del recubrimiento en la muestra Ti33. a) sección Ti, b) sección Mg, c) sección Ti-Mg.

Para la zona rica en titanio puede observarse que la capa compacta es un poco más homogénea, mientras que, para el magnesio, esta tiende a tener un poco más de rugosidad en la interfaz. Tal como se mencionó antes, y se comprueba con las secciones transversales, no existe un crecimiento sectorizado o preferencial entre el titanio y el magnesio; en la muestra Ti-Mg se evidencia crecimiento simultáneo en los dos metales con pequeñas diferencias en

su espesor y morfología. Para el recubrimiento, se evidenció que a medida que la cantidad de Ti y Mg se modificaba en la zona, la rugosidad se incrementó. Así, las zonas rugosas ricas en Mg producen capas de mayor espesor que se asocia a los poros observados en la Fig. 10. A pesar de las pequeñas diferencias en la porosidad y rugosidad, la tendencia en la formación de capa compacta uniforme se mantiene en toda la superficie y en general se obtiene una capa anódica homogénea.

Como se explicó en el capítulo 6, el crecimiento de las capas anódicas en los materiales depende generalmente de la naturaleza del material base, concentración y resistividad de la solución. Durante el proceso PEO ocurren diferentes procesos electroquímicos que dan paso al rompimiento dieléctrico en la superficie. Tal como se ha conocido hasta ahora, el rompimiento dieléctrico depende de los procesos que ocurren de manera simultánea como la evolución del gas, reacciones químicas, aumentos de presión y temperatura localizados [97].

Debido a los resultados obtenidos en la presente sección, de acuerdo con la morfología y evolución composicional de los elementos en el recubrimiento, se seleccionó la muestra Ti33 para el estudio del crecimiento de la capa anódica. Para ese fin, se tomaron muestras antes y después del rompimiento dieléctrico.

En la Fig. 17 se observa el avance del crecimiento del recubrimiento anódico. Cada una de las imágenes corresponde a las etapas asociadas al cambio de pendiente en la gráfica de potencial vs tiempo. Se percibe que la formación morfológica a 26 V (3 seg) y 83 V (25 seg) es principalmente amorfa [98], [99] y se debe a que está en el inicio del proceso ocurriendo un aumento rápido de potencial asociado al crecimiento de óxido en toda la superficie; estas etapas se caracterizan por la generación de burbujas de gas [100], [101]. Se observa que a

medida que el voltaje aumenta, la superficie tiende a ser más homogénea, compacta y de mayor espesor, relacionado con el inicio de una transición a una fase cristalina [102]. Con el aumento de potencial hacia las dos últimas etapas 217 V (82 seg) y 367 V (206 seg), ya se percibe la aparición de poros generados después del rompimiento dieléctrico y la formación de microdescargas sobre la superficie [103].

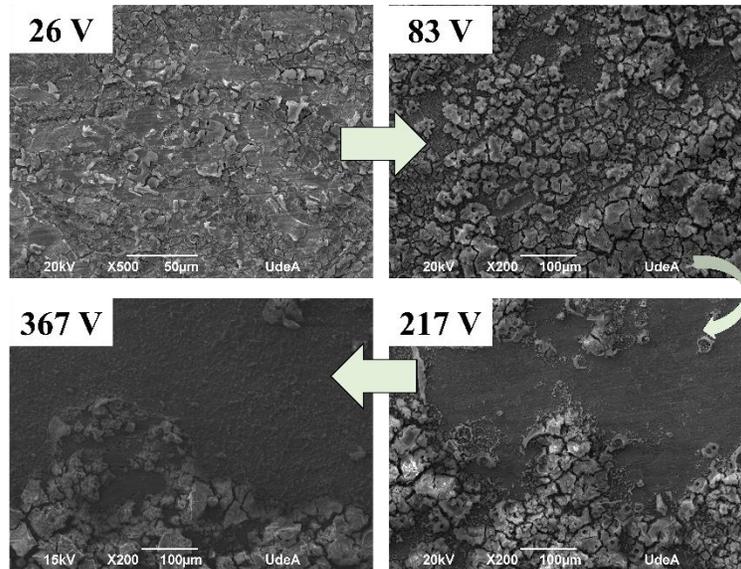


Fig. 17. Micrografías SEM tomadas en diferentes etapas del proceso para muestra Ti33.

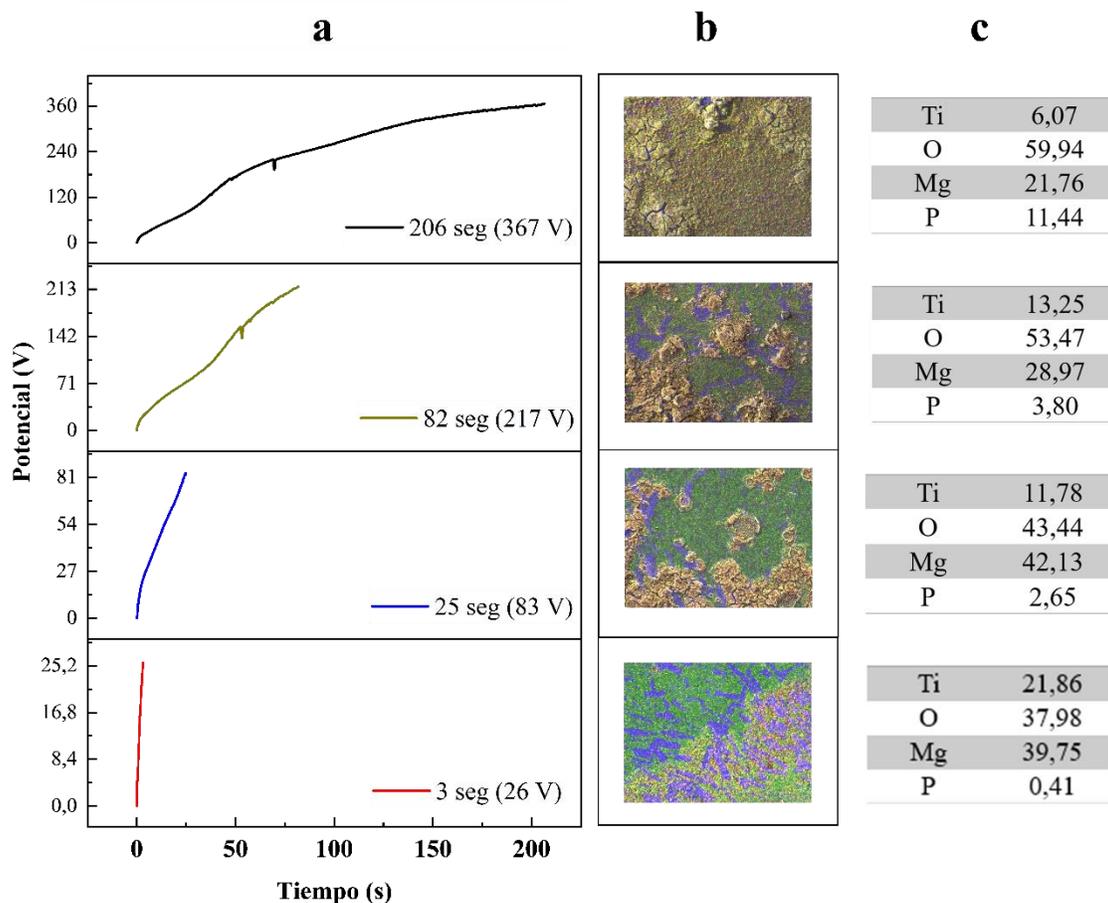


Fig. 18. Etapas de crecimiento de la capa anódica en muestra Ti33, a) gráficos de potencial vs tiempo, b) mapeo elemental y micrografías SEM de los recubrimientos azul: Ti, verde: Mg, amarillo: O y P, violeta: O, c) Porcentajes atómicos elementales.

Como ha sido mencionado, el proceso previo a la aparición de las microdescargas juega un papel importante en la formación del recubrimiento, asociado a la evolución de la morfología, pero sobre todo a la composición final de la capa [104]. En la Fig. 18 se puede ver el cambio composicional en la superficie con el incremento del voltaje; en la imagen inferior se observa la primera etapa correspondiente a un proceso de anodizado tradicional a un voltaje de 26 V y es evidente que lo primero que ocurre en el proceso es la oxidación del titanio y del magnesio. En la segunda y tercera etapa a 83 V y 217 V se observa un cambio en la

morfología, que se hace más evidente al tener mayor presencia de fosfato en la superficie. El aumento del porcentaje elemental del fósforo es consistente con el aumento de potencial en el tiempo; esto indica que la resistividad de algunos óxidos y fosfatos formados es tal, que se necesita el aumento de potencial y rompimiento dieléctrico para llegar a la etapa final a 367 V. La composición química de la capa se modifica en cada una de las etapas mencionadas, lo más evidente es el aumento del porcentaje de oxígeno y de fósforo con el incremento del voltaje; esta tendencia se mantiene hasta que se llega a la última etapa donde la superficie está completamente oxidada y el voltaje se mantiene en valores similares hasta el final del proceso.

7.2. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante DRX

En la Fig. 19 se muestran los difractogramas normalizados correspondientes a los sustratos y a los recubrimientos anódicos obtenidos bajo las condiciones mostradas en la Tabla 1. Se evidencia que para los sustratos Fig. 19 a, se presentan los picos característicos para Mg y Ti [104], [105], acompañados de otras fases como MgO y TiC para los materiales con más alto contenido de titanio.

Los patrones obtenidos para los recubrimientos PEO Fig. 19b, reflejan picos de alta intensidad atribuidos a la presencia del titanio y magnesio en el sustrato. Sin embargo, la composición química del recubrimiento asociada a los picos presentes en el difractograma indica que se formaron especies como: óxido, hidróxido y fosfato. El primer pico en analizarse corresponde a $2\theta=26^\circ$ para todos los especímenes, lo que indica que el óxido de titanio se encuentra en forma de anatasa. También se evidencian picos característicos del MgO, $Mg(PO_4)_2$ y del $Mg(OH)_2$; estos compuestos han sido reportados por algunos autores para

procesos PEO de aleaciones de titanio y de magnesio en medios electrolíticos básicos con fosfato[74], [78].

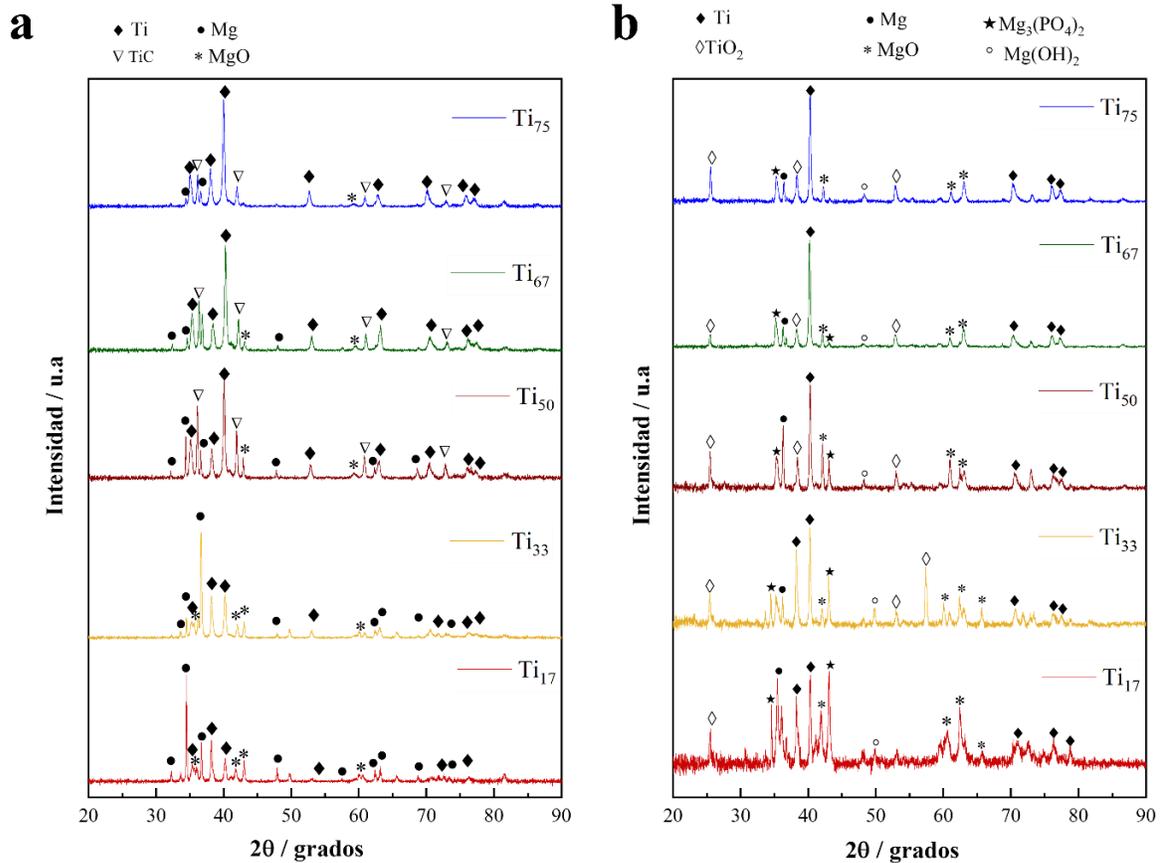


Fig. 19 Patrones DRX, (a) sustratos Ti-Mg, (b) recubrimientos anódicos Ti-Mg.

Se observa que para cada patrón en los recubrimientos PEO, los picos característicos de MgO, Mg(PO₄)₂ y Mg(OH)₂, disminuyen su intensidad a medida que aumenta el porcentaje de titanio en el material base. Esta disminución se hace más evidente en el difractograma de la Fig. 19b obtenido para la muestra Ti₇₅; lo que indica, como era de esperarse, que la presencia de los altos contenidos de titanio frente a un pequeño porcentaje de magnesio, proporciona condiciones para la formación de anatasa sobre su superficie. Adicionalmente,

se ha asociado la falta de definición de los picos y la disminución de la intensidad de estos a la baja cristalinidad obtenida en los recubrimientos, lo cual está relacionado con la porosidad generada por el oxígeno disuelto que queda al interior de las capas de óxido fundido durante el crecimiento [85], [106], [107].

Debido a las reacciones electroquímicas que ocurren durante el proceso PEO, se observa la existencia de varias fases y óxidos en la capa. Según el EDS del recubrimiento anódico, se incorporaron algunas especies que estaban en el electrolito; uno de los elementos fue el fósforo que se encuentra presente en toda la capa anódica y es principalmente el resultado de la incorporación de los iones fosfato por medio de los canales de descarga [108]. En el caso de la formación de los óxidos de magnesio y de titanio, ocurre una disolución anódica del metal que forma los cationes y posterior a esto reacciona con los iones de óxido disponibles en la solución [109]. Por otra parte, cuando están las condiciones químicas, la capa PEO está en constante interacción con el electrolito, tal que el óxido de magnesio formado se convierte en hidróxido y crece en la interfaz entre el material base y el recubrimiento [110].

7.3. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante espectroscopía micro-Raman

La espectroscopía Raman sirve como técnica alternativa para determinar y confirmar las fases presentes que se logran identificar mediante otras técnicas como DRX o SEM-EDS. En la Fig. 20 se observan los espectros obtenidos para las muestras Ti-Mg que fueron anodizados en el medio fosfato. Se puede apreciar que las fases presentes en la gráfica no sugieren formaciones diferentes a las obtenidas por DRX.

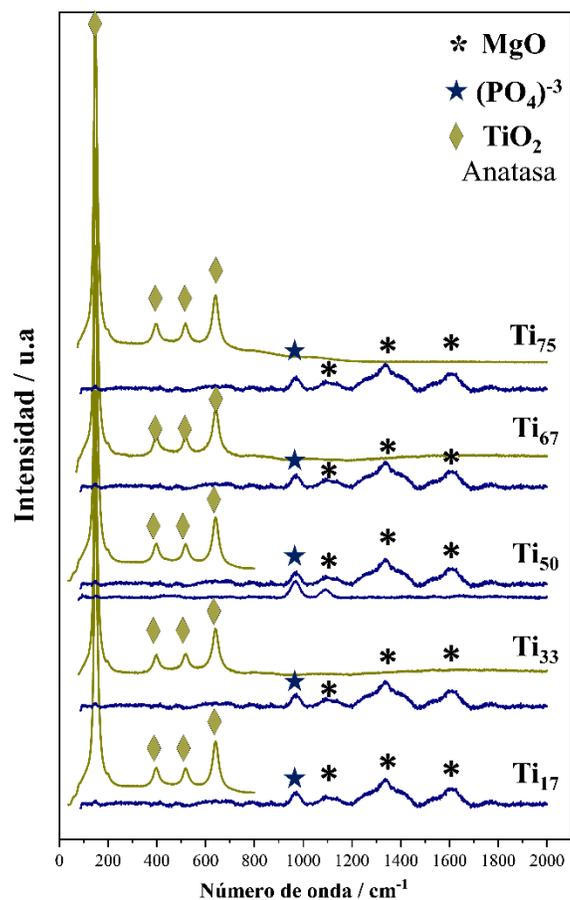


Fig. 20. Espectros Raman de recubrimientos anódicos Ti-Mg.

Se observa que, para todos los recubrimientos, independiente de la composición del metal base, los espectros tienen el mismo comportamiento y son activos en el mismo número de onda. Así, se comprueba que el óxido de titanio presente corresponde a la fase anatasa con modos activos en Raman centrados en 146 cm^{-1} , 395 cm^{-1} (B_{1g}), 515 cm^{-1} (B_{1g} y A_{1g}) y 636 cm^{-1} (E_g) [36]. Los espectros obtenidos para el óxido de magnesio muestran tres picos característicos correspondientes con formas menos definidas a 1100 cm^{-1} , 1274 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , lo cual puede estar relacionado con la fase amorfa y porosidad del recubrimiento [111].

Otra de las especies presentes en el recubrimiento que modifican la pérdida de cristalinidad es el ion fosfato con una simetría ν_1 en 970 cm^{-1} ; se ha observado en algunos estudios que las incorporaciones de estos iones pueden modificar la formación de óxidos cristalinos durante el proceso PEO [107], [112].

Las observaciones realizadas para cada uno de los difractogramas de los recubrimientos obtenidos indican que la incorporación de especies iónicas en la capa se genera de manera simultánea en el titanio y el magnesio, formando óxidos en cada uno de los metales. Es por esto por lo que no existen diferencias en la intensidad y ancho de los picos a medida que se aumentó el porcentaje de titanio en el material base.

7.4. Evaluación de la resistencia a la corrosión

7.4.1. Caracterización de los recubrimientos anódicos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica

El comportamiento de la corrosión electroquímica de las muestras recubiertas por PEO se analizó mediante espectroscopía de impedancia a tres horas de inmersión. Los diagramas de Nyquist obtenidos como resultado pueden observarse en la Fig. 21.

Se evidenció que todas las muestras son caracterizadas por tener dos arcos capacitivos, cada uno de ellos asociados a la existencia de dos capas en el recubrimiento anódico. Los dos arcos presentes están, a altas y bajas frecuencias, asociados a fenómenos electroquímicos; el primer arco describe lo ocurrido en la capa porosa del recubrimiento y el segundo arco corresponde a la capa interna y a la doble capa eléctrica. Los arcos a alta frecuencia están relacionados

con la resistencia a la transferencia de carga y con la capacitancia de la doble capa eléctrica; mientras que el arco a baja frecuencia se relaciona principalmente con la resistencia de la capa anódica y con la resistividad de los productos de corrosión formados en el sustrato; estos arcos capacitivos de baja frecuencia generalmente indican la disolución del metal como resultado de la corrosión [113], [114]. En general y para metales desnudos, el arco capacitivo a altas frecuencias se debe a la resistencia de transferencia de carga en presencia de productos de corrosión óxido/hidróxido que se forman en la superficie, para este sistema que tiene un recubrimiento, el segundo arco capacitivo mostrado a bajas frecuencias, se debe a la resistencia de esta capa superficial que está en contacto con la solución [115].

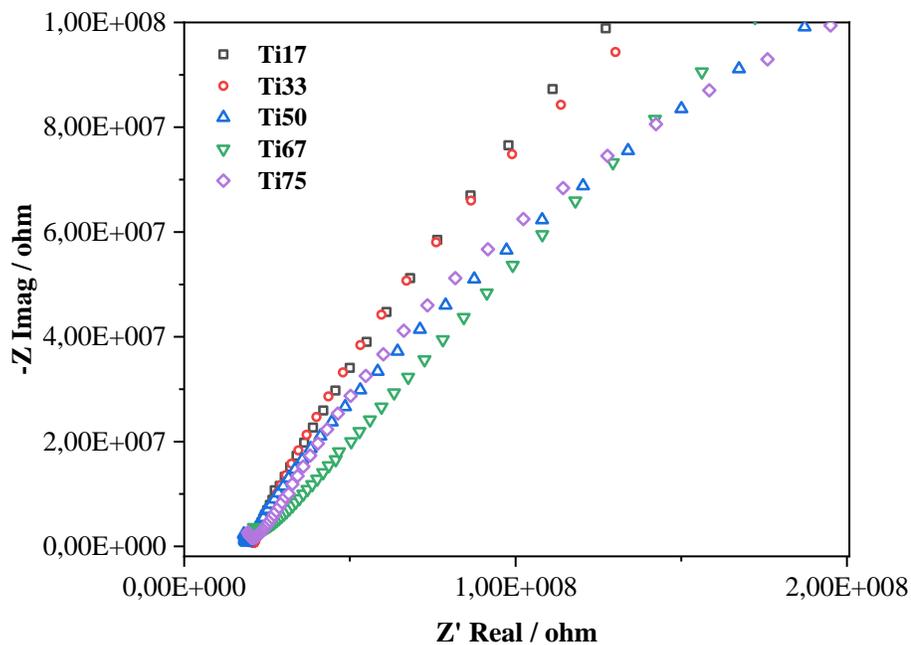


Fig. 21 Diagramas Nyquist de los recubrimientos PEO en Ti-Mg sumergidos durante 3 horas en solución 0.1 M Na₂SO₄.

Puede evidenciarse que todas las muestras presentaron resistencias cercanas en magnitud, lo que indica que cada una de las muestras recubiertas no tiene diferentes propiedades dieléctricas. Los datos de impedancia se analizaron usando diferentes circuitos equivalentes y seleccionando el modelo de circuito de mejor ajuste.

En la Fig. 22 (a) y (b) se muestra el esquema del circuito equivalente que describe de mejor manera el significado físico de los parámetros eléctricos obtenidos para este tipo de sistema de material recubierto. Se utilizó un elemento de fase constante (CPEo y CPEi) asociado a la particularidad del recubrimiento lo cual está relacionado con las capacitancias de la capa porosa y la capa interna. En el circuito equivalente mostrado en la Fig. 22 a), “Rs” representa la resistencia de la solución, “Ro” y “CPEo” representan la resistencia y pseudocapacitancia de la capa porosa, respectivamente. “Ri” y “CPEi” representan la resistencia y pseudocapacitancia de la capa interna y protectora.

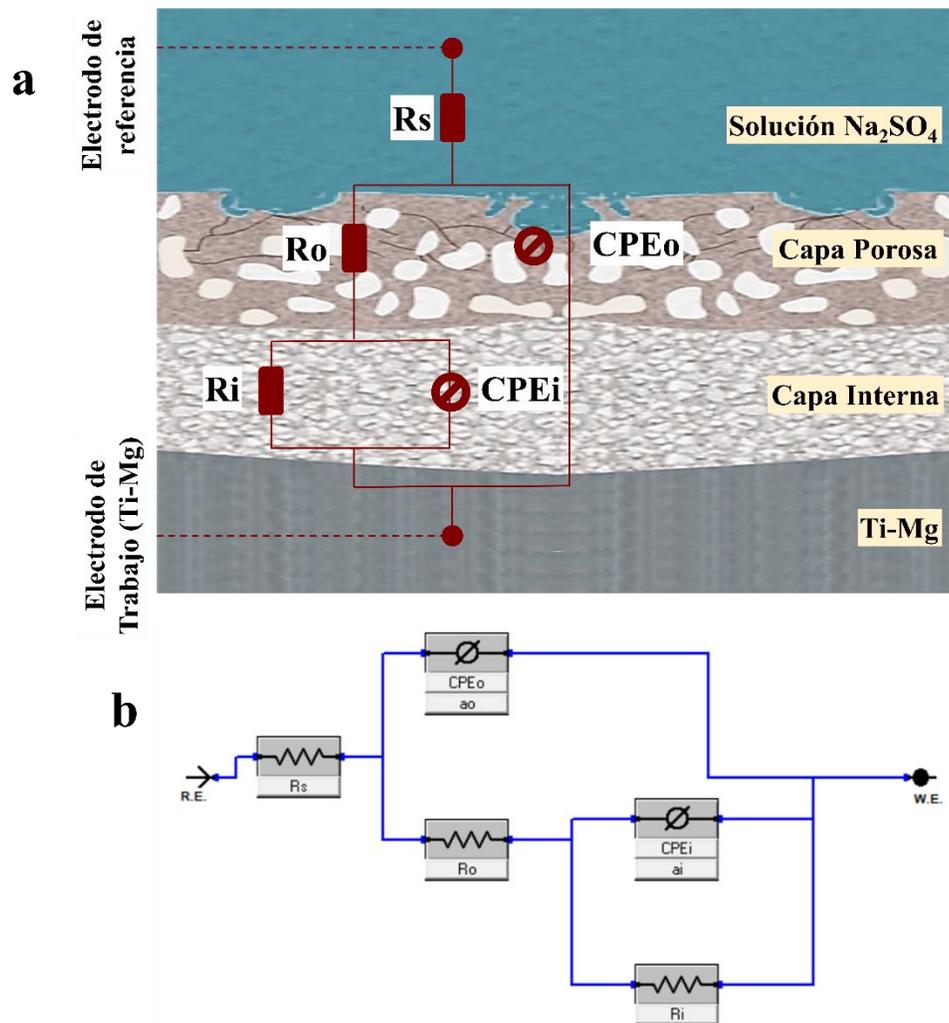


Fig. 22 **a**) Esquema del circuito: material y la solución, **b**) Circuito equivalente.

Tabla 4. Parámetros eléctricos de los recubrimientos Ti-Mg obtenidos del ajuste del circuito equivalente.

Parámetros						
Muestra	Rs (Ohm)	Ro (Ohm)	CPEo (μ F)	Ri (Ohm)	CPEi (μ F)	Bondad del ajuste
Ti17	17,72	$4,89 \times 10^6$	$1,73 \times 10^{-5}$	$8,94 \times 10^8$	$1,48 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-03}$
Ti33	20,56	$1,17 \times 10^8$	$9,98 \times 10^{-6}$	$2,26 \times 10^9$	$3,16 \times 10^{-4}$	$8,04 \times 10^{-04}$
Ti50	19,2	$1,54 \times 10^4$	$4,14 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^9$	$3,92 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-03}$
Ti67	20,04	$7,30 \times 10^5$	$9,61 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^9$	$2,08 \times 10^{-8}$	$3,11 \times 10^{-03}$
Ti75	19,8	$3,40 \times 10^6$	$3,79 \times 10^{-5}$	$5,79 \times 10^8$	$8,00 \times 10^{-8}$	$1,80 \times 10^{-03}$

Según la Tabla 4, los valores de Ro y Ri no revelan una tendencia con el cambio de porcentaje de titanio en el material base a las 3 horas de ensayo; según el comportamiento de este tipo de materiales los valores de resistencia están asociados a la transferencia de carga del metal base que tiene una capa protectora más externa y a la resistencia del recubrimiento anódico que crece inicialmente sobre el metal desnudo[61], [93], [116]. El recubrimiento que presentó valores más altos de resistencias de capa porosa y densa fue el material Ti33; estos resultados obtenidos manifiestan que el espesor, homogeneidad en la superficie y distribución de porosidad, generan protección estable en las primeras instancias de inmersión en la solución de Na₂SO₄ 0.01M. Durante el tiempo del ensayo, no se evidenció una disminución en las resistencias para ninguno de los materiales, lo cual puede estar asociado a la pasivación temporal de la muestra o la acumulación de productos de corrosión en los poros de la capa [117], [118].

Se ha encontrado que, para los materiales que contienen magnesio en su composición, las medidas electroquímicas a corto plazo no generan conclusiones exactas sobre su desempeño frente a la corrosión; el efecto de la evolución de hidrógeno puede introducir errores significativos en las medidas de corrosión obtenidas por espectroscopía de impedancia electroquímica [119]. Por tal motivo se complementan estos hallazgos con análisis de evolución de hidrógeno.

7.4.2. Evolución de hidrógeno

La Fig. 23 muestra los volúmenes de hidrógeno desplazados para cada una de las muestras durante 13 días de inmersión en la solución de Na_2SO_4 0.01M, con medidas tomadas cada 24 horas. Cada una de las gráficas tiene un ajuste de escala que permite observar de manera comparativa el comportamiento del material recubierto frente al material desnudo. Asociado a estas medidas, se tiene que la cantidad de hidrógeno desplazada en la columna es igual al magnesio disuelto. Lo que permite monitorear el volumen de hidrógeno desplazado durante la evolución y ver el proceso de corrosión que la muestra sufre con el tiempo de inmersión [120]. Como marco de referencia, se tienen las líneas grises, correspondientes al metal sin el recubrimiento anódico; mientras que, las líneas naranjas corresponden al material con el recubrimiento anódico PEO. La duración de la inmersión de las muestras fue determinada por el grado de degradación que el material mostró luego de entrar en contacto con la solución, por esto se consideraron medidas confiables transcurridos los 13 días luego de la inmersión.

Sumado al efecto protector del recubrimiento anódico PEO, en la Fig. 23 se observa el efecto de la adición de titanio en el comportamiento a la corrosión del magnesio. Se reportan las

curvas obtenidas para los materiales Ti-Mg desnudos y el resultado para magnesio obtenido por molienda de alta energía bajo las mismas condiciones que el metal binario. De esta manera se puede observar que la muestra de magnesio tiene un alto volumen desplazado en los primeros 6 días de inmersión en la solución lo cual indica una alta velocidad de corrosión, hasta que alcanza la estabilización y posteriormente se degrada a los 10 días de inmersión. A pesar de este comportamiento, en la Fig. 23b se puede apreciar que para la muestra Ti17, el recubrimiento anódico es de carácter protector, pues se evidencia una reducción de más de 50% en el volumen desplazado hasta el final del ensayo. Por otra parte, el mejor comportamiento a la corrosión se obtuvo en las muestras de más alto titanio Ti67 y Ti75. En general, los ataques de corrosión comienzan en la fase Mg y en las interfaces Ti/Mg; en estos materiales binarios la fase Mg es la que sufre corrosión mientras produce gases H_2 . Los materiales de alto porcentaje de Ti tienen un contenido bajo de Mg por unidad de área en toda la superficie de la muestra, lo que se ve reflejado en un volumen menor de evolución de hidrógeno; mientras que para las muestras de alto contenido de Mg la corrosión es más severa debido al área expuesta a la solución corrosiva.

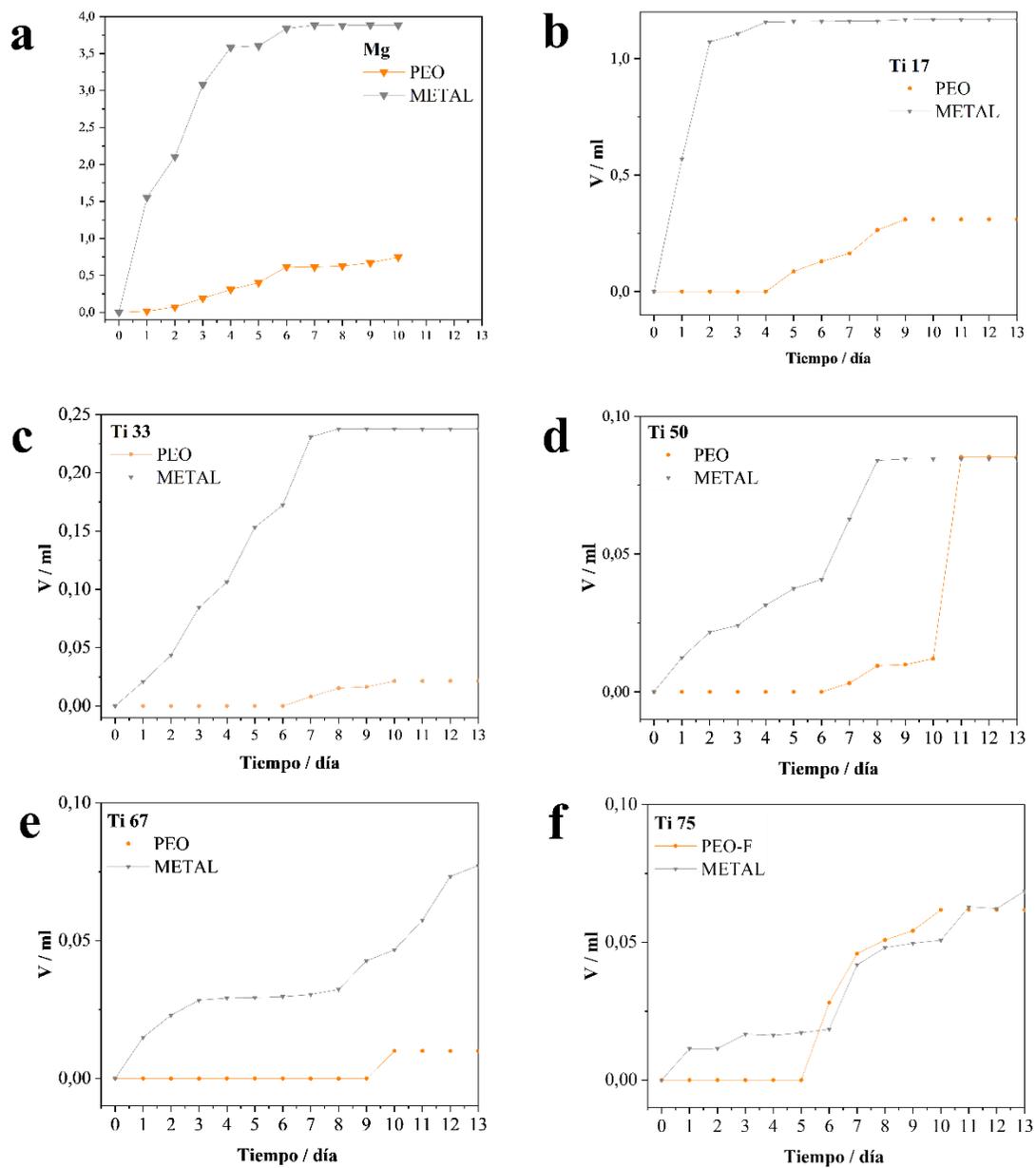


Fig. 23. Volumen desplazado en función del tiempo, procedentes de los ensayos de evolución de hidrógeno de las muestras anodizadas y sin anodizar de los materiales Ti-Mg. a) Mg, b) Ti17, c) Ti33, d) Ti50, e) Ti67, f)

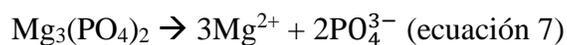
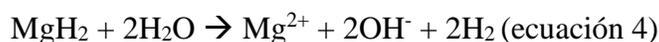
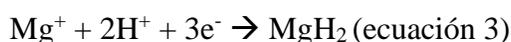
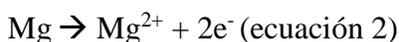
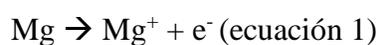
Ti75.

En la Fig. 23 puede observarse que las curvas naranjas tienen la misma tendencia al menos en los primeros 4 días de inmersión en la solución corrosiva; durante este tiempo no hay desplazamiento de volumen, lo que significa que la capa está actuando como barrera evitando que la solución llegue al material base. Dependiendo de la muestra, entre los días 4 y 9 de inmersión no hay desplazamiento de volumen; después de este momento ocurre un aumento rápido en el volumen desplazado y luego la curva tiende a la estabilización cuando ya ha ocurrido la disolución del magnesio presente en el material. Al comparar los resultados de las gráficas en la Fig. 23 se hace evidente que el recubrimiento anódico PEO tiene un efecto protector en todas las muestras y retarda el inicio de la corrosión en estas. Para los materiales recubiertos Ti17, Ti33 y Ti67 el efecto protector PEO fue más notable debido a que los valores de volumen desplazado nunca alcanzan los valores obtenidos para su respectivo material desnudo, es decir, el recubrimiento no solo bloquea el acceso de la solución al material Ti-Mg sino que también reduce el efecto galvánico del titanio en el magnesio, evitando una severa corrosión galvánica.

Como se ha descrito en las secciones anteriores, la presencia de las especies formadas en la capa interna y externa, y los diferentes tipos de poros presentes en el material son los responsables de la resistencia a la corrosión del material recubierto. Una vez el material recubierto está inmerso en la solución corrosiva, no existe un contacto directo con el material base; en primera instancia la solución está en contacto con la capa externa compuesta de poros aislados, y ocurren reacciones con el MgO, en las cuales se presenta disolución del fosfato de magnesio, óxido y liberación de iones Mg y OH⁻. Cuando la solución entra en contacto con los poros pasantes comienza a ocurrir el proceso de corrosión ya que la solución penetra la capa hasta llegar al sustrato.

Aunque visualmente los recubrimientos muestren un aspecto uniforme sin presencia de grietas o discontinuidades, los sitios con diferencias morfológicas y composicionales son principalmente activos para hidratar los fosfatos y óxidos en la superficie. En este caso, los iones sulfato son corrosivos para el magnesio porque tienden a generar el rompimiento de la capa protectora por mecanismos de disolución de los productos de corrosión depositados [121].

La oxidación del Mg en medio acuoso presenta las siguientes reacciones



Se ha encontrado que para este tipo de muestras se evidencia la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como producto de corrosión en forma de capa discontinua que va cubriendo el material sin presentar una protección efectiva; a su vez, la formación de este producto, genera tensiones en los recubrimientos por el volumen ocupado y ocasiona la expansión de los poros por los cuales empieza el proceso corrosivo del material base. La presencia de magnesio en el material base ocasiona que se libere hidrógeno en los sitios anódicos, debido a que es una liberación rápida en la cual el H_2 en forma de burbujas ocasiona la pérdida de estabilidad en el material y la capa empieza a romperse de manera constante [122] [123].

Uno de los aspectos de gran relevancia en este tipo de uniones para metales binarios, está relacionado con la corrosión galvánica a causa de la diferencia de potenciales entre el magnesio y el titanio, y la relación de áreas entre el ánodo (magnesio) y el cátodo (titanio). Si bien se esperaba que en el medio sulfatado, la evolución de hidrógeno del material binario aumentara frente al magnesio; la gráfica muestra que al aumentar el porcentaje de titanio en el material, la evolución de hidrógeno disminuye durante toda la inmersión. Para este caso, el proceso de corrosión no solo está influenciado por la composición del material, sino también por la calidad de la unión entre partículas Ti-Mg y el tipo de medio corrosivo al que está expuesto el material. Por lo tanto, se infiere que la resistencia a la corrosión dependerá del área de contacto entre Ti y Mg, y el porcentaje de área de Mg expuesto al ambiente corrosivo. Se puede esperar que para los metales binarios en comparación con los metales puros, la corrosión se limite principalmente por el contenido de magnesio por unidad de área, lo que da como resultado que la corrosión termine luego de ataques severos en el área de la fase de magnesio y prevalezca la fase Ti que tiene un carácter protector mayor [122] [124], [125].

7.5. Ensayos biológicos

El osteosarcoma es un tipo de cáncer óseo que puede presentarse y afectar a personas en diferentes rangos de edad, siendo de mayor incidencia las edades entre 15-19 años y 65-80 años [107], [112]. Kim & Gilbert [124] reportaron el efecto citotóxico que tienen las partículas de Mg y Mg-Ti en las células de osteosarcoma Saos-2; este hallazgo propone que este tipo de tumores, además de ser extirpados y tratados con quimioterapias/radioterapias, puedan ser reemplazados con injertos o implantes de metal para prevenir la metástasis.

Debido a la capacidad que tiene el magnesio de aumentar la osteoconductividad y osteogénesis para regenerar tejidos y estimular el crecimiento de estos, se ha visto altamente usado al igual que sus aleaciones como material versátil para el tratamiento de diferentes líneas de células tumorales [116], [126], [127][128]. La relevancia de estudiar la unión del magnesio y del titanio parte de que se requiere mejorar la interacción con el medio biológico; por una parte, la presencia del magnesio ajusta el módulo elástico que tiene el titanio y disminuye el apantallamiento de tensiones en el proceso de implantación; a su vez el titanio reduce la alta reactividad que tiene el magnesio por defecto cuando entra en contacto con medio biológico.

Para efectuar los ensayos, se llevaron a cabo los procedimientos descritos en la sección 5.4.5. Se encontró que una vez que las muestras entraron en contacto con el medio de cultivo y posterior incubación, estas exhibieron una alta actividad en el medio acuoso; de tal modo que solo se tomaron en cuenta los resultados para las muestras Ti33 y Ti67, ya que la reactividad de las demás muestras en el medio propició el desprendimiento de partículas al medio, imposibilitando el análisis del líquido en el espectrofotómetro.

7.5.1. Citotoxicidad

Los resultados presentados en la Fig. 24 muestran el porcentaje de viabilidad de las muestras Ti33 y Ti67 tratadas con recubrimiento PEO frente al control no tratado después de 48 horas. Los resultados de toxicidad muestran que los porcentajes de viabilidad celular son 22,39% y 18,78% respectivamente para el Ti33 y Ti67. La muestra con mayor porcentaje de titanio fue la que causó mayor muerte celular, es decir, este par galvánico tiene un efecto tóxico más

fuerte a causa de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren en el medio en contacto con el material.

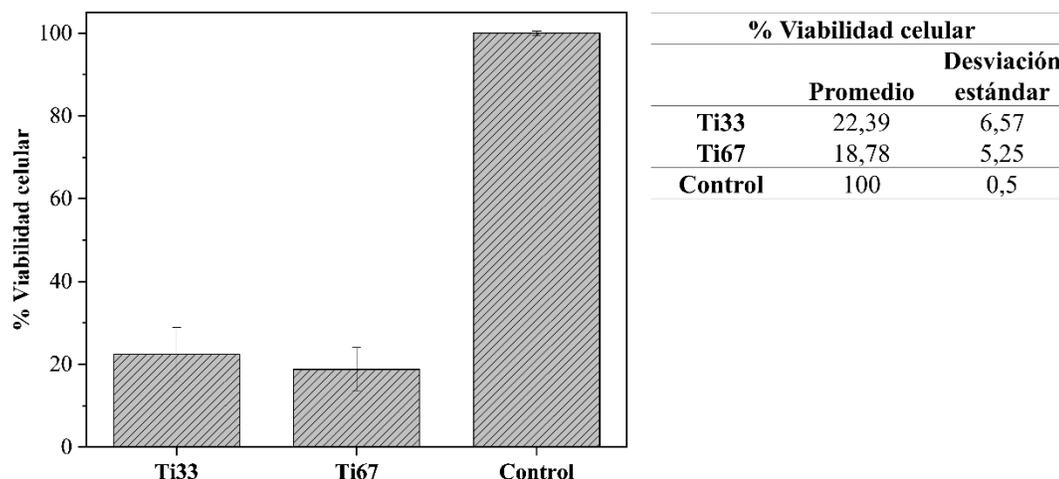


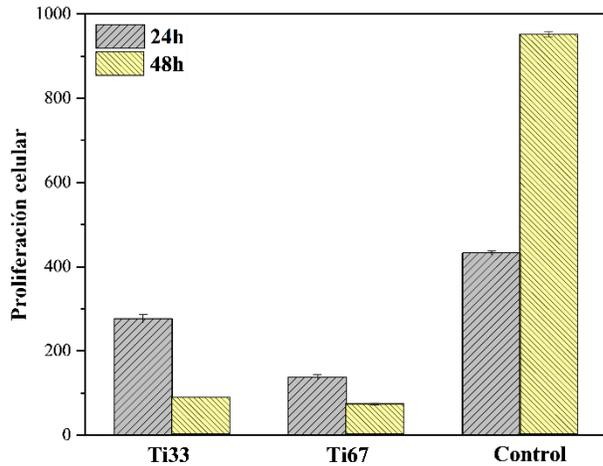
Fig. 24. Porcentajes de viabilidad de las células Saos-2 cultivadas sobre recubrimientos Ti-Mg.

Para este tipo de materiales se ha encontrado que la muerte celular no depende exclusivamente de la presencia del magnesio, sino que depende de las reacciones electroquímicas que producen especies reactivas de oxígeno [129]. Inicialmente, el recubrimiento genera determinado control sobre la velocidad de corrosión de la muestra, pero se alcanza un punto en que la protección barrera se rompe y la degradación del material Ti-Mg empieza a liberar especies que son tóxicas para las células Saos-2, causando la necrosis celular de estas. La viabilidad celular depende del acoplamiento galvánico Ti-Mg y de la concentración de cada uno de estos elementos, pues se ha encontrado que la presencia de solo magnesio no es suficiente para generar las especies reactivas que causan la apoptosis celular [124].

7.5.2. Proliferación celular

Es de especial importancia la prevención de la reaparición de células cancerígenas en los sitios localizados posterior a extirpación o remoción de defectos óseos cancerígenos. La proliferación de células cancerígenas puede ser suprimida incrementando la alcalinidad del medio que está en contacto con el sistema [130]. Debido a que las reacciones producidas entre el medio y el material dependen del tiempo, se ha encontrado que las células pueden morir con el paso del tiempo al estar expuestas a determinadas dosis de Ti-Mg.

Los resultados del ensayo Fig. 25 apuntan a que para las muestras Ti-Mg la proliferación celular disminuyó más de un 50% al transcurrir las 48 horas de incubación, a diferencia del control en el que se evidenció una proliferación mayor al 55%. Tal que, para los materiales binario es tendencia que al aumentar el tiempo de exposición la muerte celular será mayor. Las hipótesis de este tipo de muerte celular en el tiempo están relacionadas con la liberación constante de especies como iones Mg, hidrógeno y iones hidróxido, que a lo largo del tiempo determinan la ausencia de células vivas recuperándose. Dentro de su mecanismo, si las células cancerígenas no pueden recuperarse terminan por sacrificarse y morir en el sitio donde predomina el medio alcalino producido por las reacciones de corrosión del par galvánico Ti-Mg [129].



Proliferación celular				
	24 h		48 h	
	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
Ti33	277	9,9	87,5	0,7
Ti67	138	5,7	72,3	2,5
Control	432,7	4,4	951,1	6,2

Fig. 25. Resultados de proliferación de células Saos-2 cultivadas sobre recubrimientos Ti-Mg a 24 h y 48 h.

7.5.3. Adhesión celular

Como se expresó anteriormente, las muestras presentaron un alto grado de actividad en contacto con el medio líquido. Esto provocó que las muestras comenzaran su proceso de corrosión sin permitir la adhesión de los osteoblastos a la superficie. Puede observarse en la Fig. 26 la superficie correspondiente a Ti33 en la que no se evidencian células adheridas durante el periodo de incubación.

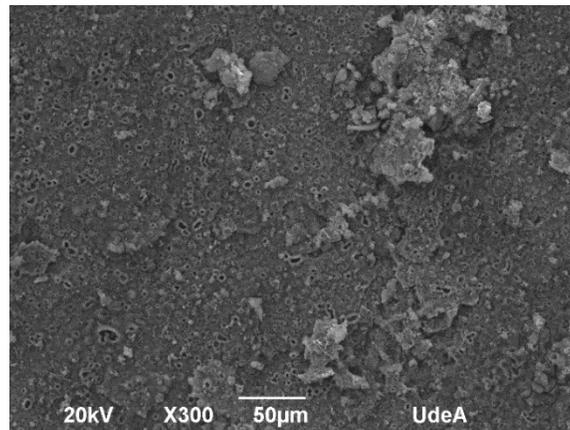


Fig. 26. Muestra Ti33 con recubrimiento anódico luego de proceso de fijación.

8 Conclusiones

Se establecieron los parámetros de proceso para PEO para obtener recubrimientos sobre superficies de metales binarios Ti-Mg a partir de una solución de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH}$. Los materiales recubiertos tuvieron un comportamiento invariable en el tiempo de procesamiento mostrando alta estabilidad y reproducibilidad de las curvas de potencial vs tiempo. Se encontró que para las diferentes composiciones del metal binario las curvas tuvieron la misma tendencia para alcanzar valores máximos de voltaje de hasta 370 V.

Se halló que la naturaleza química del material base modificó el comportamiento morfológico de la capa PEO. A pesar de que las morfologías tipo panqueque, volcán y nódulos estuvieron presentes en todas las superficies, a medida que el porcentaje de titanio aumentó en el material, también se modificó la morfología superficial, pasando de poros de mayor tamaño y en mayor cantidad, a porosidades más bajas y de menor tamaño. Este tipo de comportamiento se vio asociado a la tendencia de incorporar en la capa diferentes tipos de especies presentes en la solución; así, cuando hay mayor porcentaje de fósforo, esto es mayor presencia del ion $(\text{PO}_4)^{3-}$, se tiene mayor formación de fosfato de magnesio el cual presenta una morfología de poros más alargados y con nódulos más pronunciados, mientras que la morfología de los óxidos formados tiene un poro más circular.

Se comprobó que el crecimiento de la capa es homogéneo en toda la superficie, al encontrarse que indiferentemente de las zonas ricas en Mg o Ti, siempre hubo presencia elemental de O, Ti, Mg y P, tal que no se encuentra una predominancia de la capa a crecer sobre magnesio o

titanio. Si bien se encontraron diferencias en la porosidad y espesor entre una zona y otra, la capa completa para todos los materiales está compuesta por una capa interna que actúa como barrera y una capa externa que es de mayor porosidad.

Se determinó que, gracias a la morfología y composición de la capa, el material recubierto tiene mayor resistencia a la corrosión que el material desnudo. Comparando las resistencias obtenidas, se encontró que la capa barrera puede llegar a ser 4 órdenes de magnitud más resistente que la capa más externa, siendo así la capa interna la responsable de evitar la difusión de los iones a través del material.

Las pruebas biológicas indicaron la viabilidad de este tipo de materiales para atacar células cancerígenas de la línea Saos-2, lo que puede verse como un potencial uso de este tipo de materiales como implantes para prevenir metástasis.

Finalmente, se deduce a partir de este estudio, que el proceso de oxidación electrolítica por plasma es un método eficaz para la obtención de recubrimientos anódicos sobre muestras Ti-Mg. La protección y funcionalización de la superficie de estos materiales por este medio, potencializa sus aplicaciones como materiales estructurales de uso tanto automovilístico y aeronáutico, como materiales de fijación e implantación ósea.

9 Productos

Ponencias en eventos internacionales

K. Pérez; F. Echeverría; A. Zuleta; E. Correa; F. Bolívar; J.G. Castaño. “Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Mg-10wt%Ti alloy obtained by high energy ball milling (HEBM)”. XXIX International Materials Research Congress – Cancún, México, 15-21 Agosto 2021.

K. Pérez; A. Zuleta; E. Correa; F. Bolívar; J.G. Castaño; F. Echeverría. “Formation of PEO coatings on binary material Mg-33wt%Ti processed by high energy ball milling (HEBM)”. The 4th International Conference on Materials: ADVANCED AND EMERGING MATERIALS – Barcelona, España, 19-21 Octubre 2022.
Premio a la mejor presentación oral en el ICM 2022.

Participación en proyectos de investigación

- Participación en el proyecto “Obtención de nuevas aleaciones ligeras de alto valor agregado para contribuir al desarrollo de las industrias de biomateriales y aeronáutica del país”. Programa Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación en Ingeniería – Colciencias (Colombia).
- Pasantía de Investigación - Participación en el proyecto “HORIZON 2020 RISE Project FUNCOAT” en el Departamento de Superficies Funcionales (MOF) – Helmholtz Zentrum Hereon (Alemania).

10 Trabajos a futuro

Explorar los materiales binarios Ti-Mg en diferentes porcentajes composicionales al igual que en diferentes temperaturas de procesamiento para evaluar el efecto microestructural y la influencia en el desempeño mecánico y químico.

Modificar las condiciones electroquímicas del proceso de oxidación electrolítica por plasma; aplicando variaciones en densidad de corriente y concentración de electrolitos básicos, con el fin de caracterizar la superficie y evaluar su desempeño frente a la corrosión.

Se propone estudiar a profundidad los mecanismos de formación de los recubrimientos PEO sobre los materiales Ti-Mg con diferentes soluciones base fosfato y silicato para evaluar la influencia en su resistencia a la corrosión y en el desempeño en un medio biológico.

11 Referencias

- [1] D. P. Edwards and I. G. Crouch, *Light alloys*, vol. 000. Elsevier Ltd, 2017. doi: 10.1016/b978-0-08-100704-4.00003-7.
- [2] F. Czerwinski, *Magnesium Injection Molding*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [3] C. Veiga, J. . Davim, and A. J. . Loureiro, “Properties and applications of titanium alloys: A brief review,” *Rev. Adv. Mater. Science*, vol. 2, no. July 2016, pp. 1–17, 2012.
- [4] Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015, doi: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [5] S. Schumacher, I. Roth, J. Stahl, W. Bäumer, and M. Kietzmann, “Biodegradation of metallic magnesium elicits an inflammatory response in primary nasal epithelial cells,” *Acta Biomater.*, vol. 10, no. 2, pp. 996–1004, 2014, doi: 10.1016/j.actbio.2013.10.030.
- [6] G. Uppal, A. Thakur, A. Chauhan, and S. Bala, “Magnesium based implants for functional bone tissue regeneration – A review,” *Journal of Magnesium and Alloys*. National Engg. Reaserch Center for Magnesium Alloys, 2021. doi: 10.1016/j.jma.2021.08.017.
- [7] S. Natarajan, V. Sivan, P. G. Tennyson, and V. R. Kiran, “Protective coatings on magnesium and its alloys: A critical review,” *Corros. Prev. Control*, vol. 51, no. 4, pp. 142–163, 2004.
- [8] H. Dong, *Surface engineering of light alloys Aluminium, magnesium and titanium alloys*. 2010. doi: 10.1533/9781845699451.

- [9] I. Hoffmann, “Magnesium-Titanium alloys for biomedical applications,” 2014. [Online]. Available: https://uknowledge.uky.edu/cme_etds/36
- [10] B. M. Román, “Corrosión de aleaciones ligeras . Procesado por vía semi-sólida , adición de Nd y tratamientos de anodizado avanzados,” pp. 17–20, 2016.
- [11] V. F. Henley, *Anodic Oxidation of Aluminium and its Alloys*. 1982.
- [12] L. O. Snizhko *et al.*, “Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 13, pp. 2085–2095, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.11.027.
- [13] J. Curran, “Sparkling New Interests In PEO Coatings PLASMA ELECTROLYTIC OXIDE SURFACE TREATMENT FOR ALUMINUM, MAGNESIUM OR TITANIUM,” 2011.
- [14] J. Chen, J. Wang, and H. Yuan, “Morphology and performances of the anodic oxide films on Ti6Al4V alloy formed in alkaline-silicate electrolyte with aminopropyl silane addition under low potential,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 284, pp. 900–906, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.08.043.
- [15] X. Zhu, J. Chen, L. Scheideler, R. Reichl, and J. Geis-Gerstorfer, “Effects of topography and composition of titanium surface oxides on osteoblast responses,” *Biomaterials*, vol. 25, no. 18, pp. 4087–4103, 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2003.11.011.
- [16] Z. Xia *et al.*, “Crystallization of the anodic oxide on titanium in sulphuric acids solution at a very low potential,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 4, pp. 850–856, 2007, doi: 10.1016/j.elecom.2006.11.027.
- [17] M. R. SITI NUR HAZWANI, L. X. LIM, Z. LOCKMAN, and H. ZUHAILAWATI, “Fabrication of titanium-based alloys with bioactive surface oxide layer as biomedical

implants: Opportunity and challenges,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 32, no. 1, pp. 1–44, 2022, doi: 10.1016/S1003-6326(21)65776-X.

- [18] Y. Liu *et al.*, “Powder metallurgical low-modulus Ti-Mg alloys for biomedical applications,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 56, pp. 241–250, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.msec.2015.06.010.
- [19] F. Sun, “Synthesis and characterization of mechanical-alloyed Ti– x Mg alloys,” vol. 340, pp. 220–225, 2002.
- [20] C. Suryanarayana and F. H. Froes, “Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying,” *J. Mater. Res.*, vol. 5, no. 9, pp. 1880–1886, 1990, doi: 10.1557/JMR.1990.1880.
- [21] O. N. Senkov, M. Cavusoglu, F. H. (Sam, and) Froes, “Synthesis of a low-density Ti-Mg-Si alloy,” 2000. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/jallcom
- [22] J. L. Murray, “The Mg-Ti (Magnesium-Titanium) System,” 1972.
- [23] J. G. Zheng, P. G. Partridge, J. W. Steeds, and H. H. Wills, “Microstructure of vapour quenched Ti-29 wt % Mg alloy solid solution,” 1997.
- [24] D. M. J. Wilkes, P. S. Goodwin, C. M. Ward-Close, K. Bagnall, and J. Steeds B ’, “Solid solution of Mg in Ti by mechanical alloying,” 1996.
- [25] M. Phasha, K. Maweja, and C. Babst, “Mechanical alloying by ball milling of Ti and Mg elemental powders: Operation condition considerations,” *J. Alloys Compd.*, vol. 492, no. 1–2, pp. 201–207, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.184.
- [26] M. Hida, K. Asai, Y. Takemoto, and A. Sakakibara, “Solid solubility in nanocrystalline Ti/Mg and Mg/Ti composites powder produced by mechanical alloying,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 235–238, no. PART 1, pp. 187–192, 1997, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.235-238.187.

- [27] L. Y. Ding, G. Q. Luo, Q. Shen, and L. M. Zhang, "Fabrication of Ti-Mg System Composite with Graded Density at a Low Temperature by SPS Method," in *Key Engineering Materials*, 2003, vol. 249, pp. 291–294. doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.249.291.
- [28] J. Yang, F. Cui, and I. S. Lee, "Surface modifications of magnesium alloys for biomedical applications," *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 39, no. 7, pp. 1857–1871, Jul. 2011, doi: 10.1007/s10439-011-0300-y.
- [29] M. Echeverry-Rendón, O. Galvis, R. Aguirre, S. Robledo, J. G. Castaño, and F. Echeverría, "Modification of titanium alloys surface properties by plasma electrolytic oxidation (PEO) and influence on biological response," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 28, no. 11, 2017, doi: 10.1007/s10856-017-5972-x.
- [30] S. Stojadinović, "Plasma electrolytic oxidation of metals," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 78, no. 5, pp. 713–716, 2013, doi: 10.2298/JSC121126129S.
- [31] M. Aliofkhaezai, *Modern Surface Engineering Treatments*. InTech, 2013. doi: 10.5772/50647.
- [32] I. Toader, M. Valeca, and O. Rusu, "Designing Advanced Materials By Environmental Friendly Plasma Electrolytic Oxidation," pp. 155–161, 2016.
- [33] Q. Li, J. Liang, and Q. Wang, "Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals," in *Intech*, vol. 32, 2013, pp. 75–99. [Online]. Available: <http://www.intechopen.com/books/trends-in-telecommunications-technologies/gps-total-electron-content-tec-prediction-at-ionosphere-layer-over-the-equatorial-region%0AInTec%0Ahttp://www.asociatiamhc.ro/wp-content/uploads/2013/11/Guide-to-Hydropower.pdf>
- [34] H. Dong, *Surface engineering of light alloys*. 2010. doi: 10.1533/9781845699451.

- [35] F. Simchen, M. Sieber, A. Kopp, and T. Lampke, "Introduction to plasma electrolytic oxidation-an overview of the process and applications," *Coatings*, vol. 10, no. 7. MDPI AG, Jul. 01, 2020. doi: 10.3390/coatings10070628.
- [36] B. Engelkamp, M. El Achhab, B. Fischer, Ü. Kökçam-Demir, and K. Schierbaum, "Combined galvanostatic and potentiostatic plasma electrolytic oxidation of titanium in different concentrations of H₂SO₄," *Metals (Basel)*, vol. 8, no. 6, Jun. 2018, doi: 10.3390/met8060386.
- [37] T. Burakowski and T. Wierzchón, *Surface Engineering of Metals Principles, Equipment and Technologies*, no. 1997. 1999.
- [38] F. C. Walsh *et al.*, "Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, mg, Ti) alloys," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 87, no. 3, pp. 122–135, 2009, doi: 10.1179/174591908X372482.
- [39] F. Simchen, M. Sieber, and T. Lampke, "Electrolyte influence on ignition of plasma electrolytic oxidation processes on light metals," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 315, pp. 205–213, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.041.
- [40] B. Hadzima *et al.*, "PEO of AZ31 Mg alloy: Effect of Electrolyte Phosphate Content and Current Density," *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 11, pp. 1–23, 2020, doi: 10.3390/met10111521.
- [41] Z. Qiu, R. Wang, Y. Zhang, Y. Qu, and X. Wu, "Study of Coating Growth Behavior During the Plasma Electrolytic Oxidation of Magnesium Alloy ZK60," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 24, no. 4, pp. 1483–1491, 2015, doi: 10.1007/s11665-015-1422-4.
- [42] J. A. Curran, "Plasma electrolytic oxidation for surface protection of aluminium, magnesium and titanium alloys," *Trans. Inst. Met. Finish.*, vol. 89, no. 6, pp. 295–297, Nov. 2011, doi: 10.1179/174591911X13188464808830.

- [43] D. Quintero *et al.*, “Anodic films obtained on Ti6Al4V in aluminate solutions by spark anodizing: Effect of OH⁻ and WO₄⁻² additions on the tribological properties,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 310, pp. 180–189, 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.063.
- [44] D. Quintero *et al.*, “Control of the physical properties of anodic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 283, pp. 210–222, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.052.
- [45] M. Echeverry-Rendón *et al.*, “Osseointegration improvement by plasma electrolytic oxidation of modified titanium alloys surfaces,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 26, no. 2, pp. 1–18, Feb. 2015, doi: 10.1007/s10856-015-5408-4.
- [46] O. A. Galvis *et al.*, “Formation of grooved and porous coatings on titanium by plasma electrolytic oxidation in H₂SO₄/H₃PO₄ electrolytes and effects of coating morphology on adhesive bonding,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 269, no. 1, pp. 238–249, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.036.
- [47] M. Echeverry-Rendón, O. Galvis, R. Aguirre, S. Robledo, J. G. Castaño, and F. Echeverría, “Modification of titanium alloys surface properties by plasma electrolytic oxidation (PEO) and influence on biological response,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 28, no. 11, 2017, doi: 10.1007/s10856-017-5972-x.
- [48] A. Aliabadi, M. Ghorbani, and G. Barati Darband, “Plasma electrolytic oxidation of Mg-Ti couple metals fabricated by friction stir welding: Characterization and corrosion studies,” *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 8, May 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab20ab.
- [49] G. Mortazavi, J. Jiang, and E. I. Meletis, “Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 488, pp. 370–382, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.05.250.

- [50] N. Y. Imbirovich, M. D. Klapkiv, V. M. Posuvailo, and O. Y. Povstyanoi, "Properties of ceramic oxide coatings on magnesium and titanium alloys synthesized in electrolytic plasma," *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 54, no. 1–2, pp. 47–52, May 2015, doi: 10.1007/s11106-015-9678-7.
- [51] Y. Wang, T. Lei, B. Jiang, and L. Guo, "Growth, microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 233, no. 1–4, pp. 258–267, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.231.
- [52] M. Balazic, J. Kopac, M. J. Jackson, and W. Ahmed, "Review: titanium and titanium alloy applications in medicine," 2007.
- [53] X. Zhang, Y. Chen, and J. Hu, "Recent advances in the development of aerospace materials," *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 97. Elsevier Ltd, pp. 22–34, Feb. 01, 2018. doi: 10.1016/j.paerosci.2018.01.001.
- [54] W. Monteiro, *New features on magnesium alloys*. 2012.
- [55] S. Muñoz, S. M. Castillo, and Y. Torres, "Different models for simulation of mechanical behaviour of porous materials," *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 80, pp. 88–96, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jmbbm.2018.01.026.
- [56] C. M. Ward-Close and P. G. Partridge, "The production of titanium-magnesium alloys by vapour quenching," 1991.
- [57] I. Polmear, D. StJohn, J.-F. Nie, and M. Qian, "Novel Materials and Processing Methods," in *Light Alloys*, Elsevier, 2017, pp. 461–514. doi: 10.1016/b978-0-08-099431-4.00008-7.
- [58] M. Goyal, "Melting temperature of metals under pressure," *Chinese J. Phys.*, vol. 66, no. May, pp. 453–460, 2020, doi: 10.1016/j.cjph.2020.05.002.

- [59] D. Errandonea, "The melting curve of ten metals up to 12 GPa and 1600 K," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 3, 2010, doi: 10.1063/1.3468149.
- [60] J. E. Gray and B. Luan, "Protective coatings on magnesium and its alloys-a critical review," 2002. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/jallcom
- [61] T. S. N. Sankara Narayanan, I. S. Park, and M. H. Lee, "Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (MAO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges," *Progress in Materials Science*, vol. 60, no. 1. Elsevier Ltd, pp. 1–71, 2014. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.08.002.
- [62] S. Aliasghari *et al.*, "Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of friction stir welded AZ31B magnesium alloy-titanium joints," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 393, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125838.
- [63] Q. Li, J. Liang, and Q. Wang, "Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Lightweight Metals," in *Modern Surface Engineering Treatments*, InTech, 2013. doi: 10.5772/55688.
- [64] J. Ríos, "Estudio del efecto de los parámetros de procesamiento por pulvimetalurgia – prensado isostático en caliente (HIP) en las propiedades de metales binarios Tix-Mg100-x," 2022.
- [65] E. Matykina, F. Monfort, A. Berkani, P. Skeldon, G. E. Thompson, and J. Gough, "Characterization of Spark-Anodized Titanium for Biomedical Applications," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 6, p. C279, 2007, doi: 10.1149/1.2717383.
- [66] Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, H. Asoh, and S. Ono, "Characteristics and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ31B Mg alloy formed in phosphate - Silicate mixture electrolytes," *Corros. Sci.*, vol. 88, pp. 254–262, 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.07.038.

- [67] W. Yao *et al.*, “Micro-arc oxidation of magnesium alloys: A review,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 118, pp. 158–180, 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.11.053.
- [68] D. Quintero *et al.*, “Control of the physical properties of anodic coatings obtained by plasma electrolytic oxidation on Ti6Al4V alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 283, pp. 210–222, 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.10.052.
- [69] P. Content and C. Density, “PEO of AZ31 Mg Alloy: Effect of Electrolyte Phosphate Content and Current Density”.
- [70] J. Liang, L. Hu, and J. Hao, “Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 10, pp. 4490–4496, 2007, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.09.064.
- [71] S. Durdu, A. Aytaç, and M. Usta, “Characterization and corrosion behavior of ceramic coating on magnesium by micro-arc oxidation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 34, pp. 8601–8606, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2011.06.059.
- [72] D. Quintero, O. Galvis, J. A. Calderón, J. G. Castaño, and F. Echeverría, “Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 1223–1231, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.058.
- [73] L. White, Y. Koo, Y. Yun, and J. Sankar, “TiO₂ deposition on AZ31 magnesium alloy using plasma electrolytic oxidation,” *J. Nanomater.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/319437.
- [74] A. Anawati, E. Hidayati, and H. Labibah, “Characteristics of magnesium phosphate coatings formed on AZ31 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation with improved current efficiency,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 272, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115354.

- [75] L. Johanna and T. González, “Desarrollo de recubrimientos resistentes a la corrosión sobre aleaciones de magnesio tipo AZ mediante Oxidación Electrolítica por Plasma (PEO) y post-tratamiento Asesor Félix Echeverría Echeverría , Doctor (PhD) Universidad de Antioquia,” 2021.
- [76] D. A. Torres-Cerón, E. Restrepo-Parra, and R. Ospina-Ospina, “Producción de recubrimientos de TiO₂ mediante oxidación electrolítica por plasma (PEO), para posibles aplicaciones tecnológicas,” p. 91, 2020.
- [77] S. Aliasghari, P. Skeleton, and G. E. Thompson, “Plasma electrolytic oxidation of titanium in a phosphate/silicate electrolyte and tribological performance of the coatings,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 316, no. 1, pp. 463–476, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.037.
- [78] Z. Li *et al.*, “Effect of phosphate additive on the morphology and anti-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation coatings on magnesium—lithium alloy,” *Corros. Sci.*, vol. 157, pp. 295–304, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.corosci.2019.06.005.
- [79] G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, and N. Valizade, “Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 5, no. 1, pp. 74–132, 2017, doi: 10.1016/j.jma.2017.02.004.
- [80] M. Aliofkhazraei *et al.*, “Review of plasma electrolytic oxidation of titanium substrates: Mechanism, properties, applications and limitations,” *Appl. Surf. Sci. Adv.*, vol. 5, no. May, p. 100121, 2021, doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100121.
- [81] N. K. Kuromoto, R. A. Simão, and G. A. Soares, “Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages,” vol. 58, pp. 114–121, 2007, doi: 10.1016/j.matchar.2006.03.020.

- [82] M. Molaei, K. Babaei, and A. Fattah-alhosseini, "Improving the wear resistance of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings applied on Mg and its alloys under the addition of nano- and micro-sized additives into the electrolytes : A review," *J. Magnes. Alloy.*, vol. 9, no. 4, pp. 1164–1186, 2021, doi: 10.1016/j.jma.2020.11.016.
- [83] H. Song, S. Park, S. Jeong, and Y. Park, "Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes," vol. 9, pp. 864–870, 2008, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2008.02.055.
- [84] N. Baba, "Aspects of electrochemistry, chemistry, physics, and applications of 'Less-Common Metals,'" *J. Less-Common Met.*, vol. 43, no. 1–2, pp. 295–301, 1975, doi: 10.1016/0022-5088(75)90150-2.
- [85] M. V. Diamanti, F. C. Spreafico, and M. P. Pedferri, "Production of anodic TiO₂ nanofilms and their characterization," *Phys. Procedia*, vol. 40, pp. 30–37, 2013, doi: 10.1016/j.phpro.2012.12.004.
- [86] J. Martin *et al.*, "The influence of metallurgical state of substrate on the efficiency of plasma electrolytic oxidation (PEO) process on magnesium alloy," *Mater. Des.*, vol. 178, p. 107859, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.107859.
- [87] S. Stojadinović *et al.*, "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of titanium in sodium metasilicate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 265, pp. 226–233, 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.183.
- [88] A. Anawati, E. Hidayati, and H. Labibah, "Characteristics of magnesium phosphate coatings formed on AZ31 Mg alloy by plasma electrolytic oxidation with improved current efficiency," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 272, no. November 2020, p. 115354, 2021, doi: 10.1016/j.mseb.2021.115354.
- [89] E. V Parfenov, A. L. Yerokhin, and A. Matthews, "Impedance spectroscopy

characterisation of PEO process and coatings on aluminium,” vol. 516, pp. 428–432, 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.169.

- [90] J. M. Wheeler, C. A. Collier, J. M. Paillard, and J. A. Curran, “Surface & Coatings Technology Evaluation of micromechanical behaviour of plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on Ti – 6Al – 4V,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3399–3409, 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.04.006.
- [91] A. Ghasemi, V. S. Raja, C. Blawert, W. Dietzel, and K. U. Kainer, “Study of the structure and corrosion behavior of PEO coatings on AM50 magnesium alloy by electrochemical impedance spectroscopy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 15, pp. 3513–3518, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.12.033.
- [92] Y. Wang, T. Lei, B. Jiang, and L. Guo, “Growth , microstructure and mechanical properties of microarc oxidation coatings on titanium alloy in phosphate-containing solution,” vol. 233, pp. 258–267, 2004, doi: 10.1016/j.apsusc.2004.03.231.
- [93] R. B. Heimann, “Magnesium alloys for biomedical application: Advanced corrosion control through surface coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 405, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126521.
- [94] D. Annur, I. Kartika, S. Supriadi, and B. Suharno, “Titanium and titanium based alloy prepared by spark plasma sintering method for biomedical implant applications - A review,” *Materials Research Express*, vol. 8, no. 1. IOP Publishing Ltd, Jan. 01, 2021. doi: 10.1088/2053-1591/abd969.
- [95] P. Pesode and S. Barve, “Surface modification of titanium and titanium alloy by plasma electrolytic oxidation process for biomedical applications: A review,” in *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 46, pp. 594–602. doi: 10.1016/j.matpr.2020.11.294.

- [96] A. Aliabadi, M. Ghorbani, and G. Barati Darband, "Plasma electrolytic oxidation of Mg-Ti couple metals fabricated by friction stir welding: Characterization and corrosion studies," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 8, p. 86596, 2019, doi: 10.1088/2053-1591/ab20ab.
- [97] M. Nakajima, Y. Miura, K. Fushimi, and H. Habazaki, "Spark anodizing behaviour of titanium and its alloys in alkaline aluminate electrolyte," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 7, pp. 1534–1539, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.021.
- [98] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-vidal, and E. Mah, "Structure and composition of passive titanium oxide films," no. i, 1997.
- [99] W. A. Badawy, A. M. Fathi, R. M. El-sherief, and S. A. Fadl-allah, "Electrochemical and biological behaviors of porous titania (TiO_2) in simulated body fluids for implantation in human bodies," vol. 475, pp. 911–916, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2008.08.061.
- [100] E. Santos, N. K. Kuromoto, and A. Soares, "Mechanical properties of titania films used as biomaterials," vol. 102, pp. 92–97, 2007, doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.11.010.
- [101] D. J. Leclere *et al.*, "Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania service Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania," vol. 155, no. 9, 2008, doi: 10.1149/1.2946727.
- [102] T. Shibata, "THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE GROWTH ANODIC OXIDE FILM ON TITANIUM," vol. 37, no. 1, pp. 133–144, 1995.
- [103] B. Radjenovic and M. Klas, "Breakdown voltage curves in direct current discharges in molecular gases at microgaps," vol. 7, pp. 232–234, 2012, doi: 10.1049/mnl.2012.0070.

- [104] E. Matykina, A. Berkani, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Real-time imaging of coating growth during plasma electrolytic oxidation of titanium," vol. 53, pp. 1987–1994, 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.08.074.
- [105] Z. Haiping, H. Lianxi, S. Hongfei, and C. Xianjue, "Materials Characterization Synthesis of nanocrystalline Mg-based Mg – Ti composite powders by mechanical milling," *Mater. Charact.*, vol. 106, pp. 44–51, 2015, doi: 10.1016/j.matchar.2015.05.021.
- [106] Y. Wang, B. Jiang, T. Lei, and L. Guo, "Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse," *Mater. Lett.*, vol. 58, no. 12–13, pp. 1907–1911, 2004, doi: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
- [107] H. Oh, J. Lee, Y. Kim, S. Suh, J. Lee, and C. Chi, "Surface characteristics of porous anodic TiO₂ layer for biomedical applications," vol. 109, pp. 10–14, 2008, doi: 10.1016/j.matchemphys.2007.11.022.
- [108] H. Habazaki, T. Onodera, K. Fushimi, H. Konno, and K. Toyotake, "Spark anodizing of β -Ti alloy for wear-resistant coating," vol. 201, pp. 8730–8737, 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.05.041.
- [109] F. C. Walsh *et al.*, "Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, mg, Ti) alloys," *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 87, no. 3, pp. 122–135, May 2009. doi: 10.1179/174591908X372482.
- [110] X. Zhang, Y. Zhang, Y. Lv, Z. Dong, T. Hashimoto, and X. Zhou, "Enhanced corrosion resistance of AZ31 Mg alloy by one-step formation of PEO/Mg-Al LDH composite coating," *Corros. Commun.*, 2022, doi: 10.1016/j.corcom.2022.05.001.
- [111] T. Pradita, S. J. Shih, B. B. Aji, and Sudibyoy, "Synthesis of MgO powder from

magnesium nitrate using spray pyrolysis,” in *AIP Conference Proceedings*, Mar. 2017, vol. 1823. doi: 10.1063/1.4978089.

- [112] J. Lee, S. Kim, Y. Kim, C. Chi, and H. Oh, “Effects of microstructure of anodic titania on the formation of bioactive compounds,” vol. 98, pp. 39–43, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2005.08.058.
- [113] M. Molaei, A. Fattah-alhosseini, M. Nouri, and A. Nourian, “Systematic optimization of corrosion, bioactivity, and biocompatibility behaviors of calcium-phosphate plasma electrolytic oxidation (PEO) coatings on titanium substrates,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 5, pp. 6322–6337, 2022, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.175.
- [114] I. J. Hwang, D. Y. Hwang, Y. G. Ko, and D. H. Shin, “Correlation between current frequency and electrochemical properties of Mg alloy coated by micro arc oxidation,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 15, pp. 3360–3365, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.01.041.
- [115] M. C. Delgado, F. R. García-Galvan, V. Barranco, and S. F. Batlle, “A Measuring Approach to Assess the Corrosion Rate of Magnesium Alloys Using Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *Magnes. Alloy.*, 2017, doi: 10.5772/65018.
- [116] G. Song and S. Song, “A possible biodegradable magnesium implant material,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 9, no. 4, pp. 298–302, 2007, doi: 10.1002/adem.200600252.
- [117] S. Fajardo, J. Bosch, and G. S. Frankel, “Anomalous hydrogen evolution on AZ31, AZ61 and AZ91 magnesium alloys in unbuffered sodium chloride solution,” *Corros. Sci.*, vol. 146, pp. 163–171, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2018.10.039.
- [118] M. Rahmati, K. Raeissi, M. R. Toroghinejad, A. Hakimizad, and M. Santamaria, “Effect of pulse current mode on microstructure, composition and corrosion performance of the coatings produced by plasma electrolytic oxidation on AZ31 Mg

- alloy,” *Coatings*, vol. 9, no. 10, 2019, doi: 10.3390/coatings9100688.
- [119] G. Song, A. Atrens, and D. Suohn, “An Hydrogen Evolution Method for the Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium Alloys,” *Essent. Readings Magnes. Technol.*, vol. 9781118858, pp. 565–572, 2014, doi: 10.1002/9781118859803.ch90.
- [120] L. Y. Cui *et al.*, “Degradation mechanism of micro-arc oxidation coatings on biodegradable Mg-Ca alloys: The influence of porosity,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 695, pp. 2464–2476, 2017. doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.146.
- [121] M. G. Acharya and A. N. Shetty, “The corrosion behavior of AZ31 alloy in chloride and sulfate media – A comparative study through electrochemical investigations,” *J. Magnes. Alloy.*, vol. 7, no. 1, pp. 98–112, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jma.2018.09.003.
- [122] L. Xu *et al.*, “A primary study of the corrosion behavior and superior structure stability of Mg–Ti composites fabricated by high-pressure solid-state sintering,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 15, pp. 1705–1715, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.09.005.
- [123] I. M. Baghni, Y. S. Wu, J. Q. Li, and W. Zhang, “Corrosion behavior of magnesium and magnesium alloys,” *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, vol. 14, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [124] J. Kim, D. Ren, and J. L. Gilbert, “Cytotoxic effect of galvanically coupled magnesium-titanium particles on *Escherichia coli*,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 109, no. 12, pp. 2162–2173, Dec. 2021, doi: 10.1002/jbm.b.34864.
- [125] E. S. M. Sherif, A. N. Al Hazaa, and H. S. Abdo, “Manufacturing of Mg-Ti couples at different heat treatment temperatures and their corrosion behavior in chloride solutions,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 8, 2019, doi: 10.3390/ma12081300.
- [126] M. Li, M. J. Mondrinos, X. Chen, M. R. Gandhi, F. K. Ko, and P. I. Lelkes, “Elastin

Blends for Tissue Engineering Scaffolds,” *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, vol. 79, no. 4, pp. 963–73, 2006, doi: 10.1002/jbm.a.

- [127] L. Maribello, R. Troisi, and S. Savage, “Osteosarcoma Incidence and Survival Rates From 1973 to 2004,” pp. 1531–1543, 2009, doi: 10.1002/cncr.24121.
- [128] Y. Zhang, L. Ren, M. Li, X. Lin, H. Zhao, and K. Yang, “Preliminary Study on Cytotoxic Effect of Biodegradation of Magnesium on Cancer Cells,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 9, pp. 769–772, 2012, doi: 10.1016/S1005-0302(12)60128-5.
- [129] J. Kim and J. L. Gilbert, “In vitro cytotoxic of galvanically coupled magnesium - titanium particles on human osteosarcoma SAOS-2 cells: A potential cancer therapy,” *Soc. Biomater.*, 2018.
- [130] M. Li *et al.*, “Cytotoxic effect on osteosarcoma MG-63 cells by degradation of magnesium,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 9, pp. 888–893, 2014, doi: 10.1016/j.jmst.2014.04.010.