



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

10  
20  
4

“ CORROSION DE LA ALEACION  
EUTECTOIDE  $ZnAlCu$  EN  
MEDIOS FISIOLÓGICOS ”



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A :

EVANGELINA VAZQUEZ CURIEL



México, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

## INDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. Descripción de las técnicas usadas.	3
1.1 Técnicas para el estudio de la corrosión.	3
1.2 Pruebas mecánicas	5
1.2.1 Prueba de tensión	5
1.2.2 Prueba de dureza	10
1.2.3 Prueba de fatiga	11
1.3 Difracción de rayos X	15
1.3.1 Rayos X	15
1.3.2 Difracción	16
1.3.3 Difractómetro de rayos X	17
1.4 Microscopía electrónica	19
1.4.1 Microscopio electrónico	19
1.4.2 Lentes en un microscopio electrónico	19
1.4.3 Microscopio electrónico de barrido	23
1.4.4 Formación de imagen en un MEB	25
1.5 Cálculo de tendencia y velocidad de corrosión	26
1.5.1 Velocidad de corrosión por pérdida de peso	26
1.5.2 Método electroquímico para cálculo de velocidad de corrosión	28
1.5.3 Potenciostato	33
1.5.4 Cálculo de velocidad de corrosión a partir de densidad de corriente	39
CAPÍTULO 2.	
Experimentación	41
2.1 Caracterización del zinc	41
2.1.1 Preparación del material	42
2.1.2 Pruebas mecánicas	43
2.1.3 Microscopía electrónica	44
2.1.4 Difracción de rayos X	44

2.2 Pruebas de corrosión .....	45
2.2.1 Caracterización de los líquidos .....	46
2.2.2 Experimentos de corrosión.....	46
<b>CAPÍTULO 3 RESULTADOS</b> .....	<b>49</b>
3.1 Resultados de la caracterización del zinco .....	49
3.2 Resultados de corrosión.....	57
DISCUSIÓN .....	76
CONCLUSIONES .....	79
APÉNDICE .....	80
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>81</b>

## INTRODUCCIÓN

El estudio de los biomateriales en el campo de la física médica es reciente y en él se unen las disciplinas de Medicina y Física. Dicho estudio se enfoca a encontrar materiales que puedan sustituir una parte del organismo, que se encuentre dañada ó perdida. El material se implanta en la forma adecuada para sus requerimientos. En ocasiones, se desea que la implantación del material sea temporal, lo cual permite que en el margen del desgaste del mismo se trabaje sin problemas.

Para el estudio de biomateriales, es importante se considere que dentro del organismo se pueden producir diversas reacciones adversas como respuesta a la presencia de un cuerpo extraño, en nuestro caso la prótesis. La reacción puede ocurrir con los anticuerpos o con las células del organismo

El estudio de la corrosión en biomateriales es muy importante, ya que el desgaste del material ocasionado por este fenómeno puede alterar sus propiedades mecánicas y por tanto dejar de ser útil. Si un material no produce reacciones adversas pero se corroe, hay posibilidades de que el producto de corrosión si produzca dichas reacciones.

La corrosión dentro de un organismo sucede cuando se tiene el material implantado y el fluido sanguíneo funge como electrolito.

Un material que se pretenda usar como implante (biomaterial) debe ser biocompatible y tener una velocidad de corrosión (ó degradación) mínima.

Un aspecto importante en el estudio de los biomateriales es el estudio tanto "in vivo" como "in vitro". La medida en el

laboratorio de la corrosión del material, es parte del estudio "in vitro". El trabajo que se analiza es "in vitro" utilizando soluciones denominadas fisiológicas que sustituyen los fluidos del organismo.

En el presente trabajo se estudia al zinalco como biomaterial, específicamente en el aspecto de corrosión. El zinalco es una aleación de zinc, aluminio y cobre, su principal utilización ha sido como sustituto del aluminio, latones y bronce en la industria por su bajo costo.

El zinalco nació para sustituir al aluminio a nivel industrial, nosotros hemos propuesto darle empleo como biomaterial por su resistencia mecánica, se inició el estudio del mismo con la idea de sustituir al acero implantable (316L).

## CAPÍTULO 1. DESCRIPCIÓN DE TÉCNICAS USADAS.

### 1.1 TÉCNICAS PARA EL ESTUDIO DE CORROSIÓN.

Cuando se estudia la corrosión, ( que es el fenómeno que sucede al exponer un metal a cierto medio que con mayor frecuencia es líquido como en el caso que ahora se estudia) es necesario considerar que se presenta en formas distintas: ataque uniforme, donde el material sufre de un adelgazamiento progresivo y uniforme. En este caso, puede ser que la observación directa no permita determinar si sucedió o no la corrosión, pero al medir el espesor del metal o al pesar muestras de él expuestas al líquido se puede deducir si sucedió o no.

La corrosión por ataque galvánico, aparece en forma desigual y es debido a la unión o combinación de dos o más metales. Normalmente hay disolución acelerada del metal más reactivo al medio y se estudia, generalmente, por microscopia electrónica de barrido, cuando el daño no es visible. Un ataque que es inadvertido en sus inicios, es el ataque al borde de grano, que a la larga ocasiona despredimiento de granos completos. Éste ataque se puede estudiar y observar con ayuda del microscopio electrónico de barrido y cuando el ataque es más severo, con microscopio óptico. El ataque por hendiduras o corrosión por aereación diferencial, se presenta en huecos o en cualquier discontinuidad geométrica, se puede determinar por la pérdida de peso del material y/o como los dos casos anteriores.

El ataque por lixiviación selectiva, se puede presentar como corrosión por descincificado, que es la lixiviación del cinc. Esto ocurre en ciertos casos en aleaciones con este componente, y se observa que la aleación no presenta cambios importantes en el exterior, pero interiormente, se ha convertido en un material más poroso lo cual reduce en las propiedades mecánicas del material, sobretodo en la



ductilidad. Una forma de ataque que es muy destructiva es la corrosión por picaduras, que son observables a simple vista. Otros tipos de ataque suceden cuando el material no sólo está expuesto al líquido sino que además, está expuesto a tensiones mecánicas lo cual redundo en un ataque más severo. Algunos tipos de ellos son corrosión-tensión, ataque por colisión y corrosión-fatiga.

En este trabajo se estudia la posibilidad de que el zincalco sumergido en un líquido (que simula un fluido orgánico) reaccione con dicho medio y suceda el proceso de corrosión. La corrosión puede ser uniforme, por lo cual las probetas del material a estudiar se sumergen al líquido por determinados periodos de tiempo y se analiza la pérdida de peso, ésta pérdida se calcula y se estima la velocidad de disolución. Por otro lado, como la aleación a estudiar es una aleación principalmente de zinc existe la posibilidad de que suceda la corrosión por descincificado, para lo cual, se realiza la caracterización del material con pruebas mecánicas, es decir, se analizan las propiedades mecánicas antes y después de determinados periodos. Si el material sufre de algún otro tipo de corrosión como ataque al borde de grano, corrosión galvánica o corrosión diferencial, esto se puede detectar al estudiar el material por microscopia electrónica de barrido. Es necesario considerar que si en el material se lleva a cabo el proceso de corrosión, habrá productos de este proceso que se les llama productos de corrosión que dan información sobre qué parte del material está disolviéndose. Si se realiza un análisis de la superficie del material y del líquido, se puede determinar el producto de corrosión. En el presente trabajo esto se realiza con ayuda de la difracción de rayos X. A continuación se hace una descripción de las técnicas utilizadas en este trabajo para el estudio de la corrosión.

## 1.2 PRUEBAS MECANICAS

Las propiedades mecánicas de un material son determinantes para conocer su comportamiento dúctil, de dureza, resistencia a la deformación, etc. y así poder utilizarlo adecuadamente.

La aplicación de fuerzas mecánicas a un sólido, provoca cambios en la forma del sólido (deformación) y en algunos casos ruptura. El comportamiento de un material durante la aplicación de fuerza mecánica nos lleva a conocer algunas de sus propiedades. Las pruebas mecánicas más aplicadas son la prueba de tensión y la de compresión.

### 1.2.1 Prueba de tensión.

La prueba de tensión mide la resistencia de un material a la aplicación gradual de una fuerza de tensión y consiste en medir el alargamiento de una probeta hecha del material en estudio cuando se aplica una fuerza de carga.

El comportamiento del material se puede deducir a partir de graficar la fuerza aplicada (esfuerzo) versus la deformación del material, lo que se conoce como curva esfuerzo-deformación.

Esfuerzo-deformación ingenieril.

El esfuerzo es la fuerza aplicada por unidad de área actuando sobre un material, la deformación es el cambio en la longitud de la probeta entre la longitud original, es decir:

$$\begin{aligned}\text{esfuerzo } s &= F/A_0 \\ \text{deformación } e &= l - l_0/l_0\end{aligned}$$

donde  $s$  es el esfuerzo aplicado,  $e$  la deformación,  $l$  la longitud final y  $l_0$  la longitud inicial.

### Curva esfuerzo-deformación.

La curva esfuerzo-deformación se utiliza para registrar los resultados de una prueba de tensión, una curva típica de la misma se muestra a continuación (ver gráfica, figura 1.1).

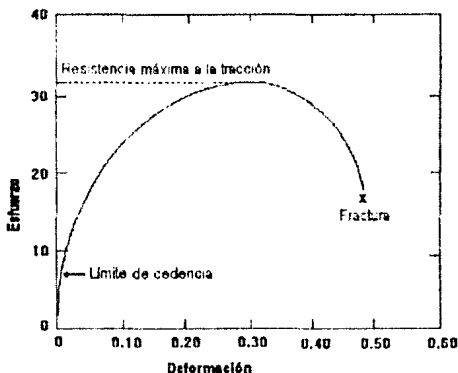


Fig.1.1 CURVA DE ESFUERZO-DEFORMACIÓN EN EL COBRE POLICRISTALINO, EL COMPORTAMIENTO ES EL TÍPICO EN LOS METALES.

A nivel microscópico lo que sucede durante la prueba de tensión es lo que sigue: cuando se aplica una fuerza a una probeta, los enlaces entre átomos se estiran y el material se alarga. Cuando se retira esa fuerza, los enlaces regresan a su longitud original y el material regresa a su longitud inicial. La deformación es elástica siempre y cuando no sea permanente. A esta zona de la curva esfuerzo-deformación se le llama región elástica. En esta zona el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación.

La razón entre esfuerzo y deformación se conoce como ley de Hooke y se escribe:

$$\text{esfuerzo/deformación} = \text{cte}$$

#### MÓDULO DE ELASTICIDAD.

El módulo de elasticidad (o módulo de Young) es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la región elástica. A dicha relación se le denomina Ley de Hooke:

$$E = s/e \text{ módulo de elasticidad}$$

donde E es el módulo elástico,  
s el esfuerzo aplicado y  
e la deformación.

El módulo de elasticidad está estrechamente ligado con las fuerzas que unen los átomos en el material. Una pendiente muy acentuada en la gráfica de las fuerzas indica que se requieren grandes fuerzas para separar los átomos y producir la deformación elástica del metal.

Lo anterior se mide como rigidez del material. El módulo elástico es importante ya que determina el grado de elasticidad o rigidez del material de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{Rigidez} = E/\rho$$

donde E es el módulo de elasticidad,  
 $\rho$  es la densidad del material

Un material con un módulo de elasticidad alto, mantiene su forma y tamaño al ser sometido a una carga elástica. Esta

expresión, es generalmente válida para pequeños esfuerzos, es decir, mucho menores al 1% en materiales cristalinos.

Si las fuerzas son mayores el material se comporta de manera plástica, ya que cuando se incrementa el esfuerzo, las dislocaciones se empiezan a producir y a mover, lo que ocasiona el deslizamiento y el material empieza a deformarse plásticamente. Al contrario de la deformación elástica, la deformación por deslizamiento es permanente.

El punto que separa la región plástica de la elástica se llama punto de fluencia o cedencia. El esfuerzo de fluencia es aquel en que el deslizamiento se hace notorio e importante, el convencional se obtiene cuando la deformación es del orden de 0.2%. La resistencia a la tensión es el esfuerzo máximo que ocurre en la curva esfuerzo-deformación (ver figura 1.1).

En muchos materiales dúctiles, la deformación no permanece uniforme. A la región donde hay mayor deformación se le denomina garganta o estricción. Debido a que el área de la sección transversal en ese punto se reduce, se requiere de una fuerza menor para continuar la deformación, y decrecerá por tanto, el esfuerzo calculado a partir del área  $A_0$ . La resistencia a la tensión es el esfuerzo en el que se inicia la estricción.

#### DUCTILIDAD.

La ductilidad mide el grado de deformación que un material puede soportar sin romperse. Existen dos procedimientos para medirla:

- 1.-Se puede medir la distancia entre las marcas hechas en las probetas antes y después de la prueba. El porcentaje de alargamiento o elongación expresa la distancia que se estira una probeta antes de la ruptura

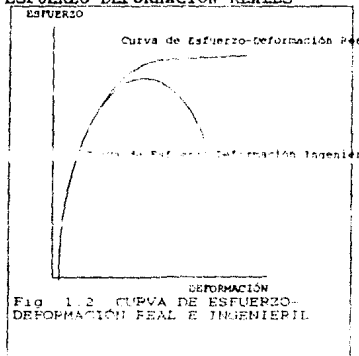
$$\text{Elongación} = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100$$

donde  $l_f$  es la distancia entre las marcas después de romperse la probeta.

2.-El segundo método consiste en medir el cambio porcentual del área de la sección transversal en el punto de la fractura antes y después de la prueba. El porcentaje de adelgazamiento o reducción de área describe la disminución del área transversal que experimenta la probeta durante la prueba de ruptura.

Los materiales dúctiles exhiben una curva esfuerzo-deformación que llega a su máximo en el punto de resistencia a la tensión. En materiales más frágiles, la carga máxima o resistencia a la tensión ocurre en el punto de falla. En materiales extremadamente frágiles, como los cerámicos, el esfuerzo de fluencia, la resistencia a la tensión y el esfuerzo de ruptura son el mismo punto.

#### ESFUERZO-DEFORMACIÓN REALES



En la curva esfuerzo-deformación ingenieriles (fig.1 1), se encuentra que hay una reducción en el esfuerzo más allá del punto de resistencia máxima a la tracción a la cual ocurre debido a que, para definir esfuerzo y deformación ingenieriles no se considera que después de dicho punto el área transversal  $A$  no es igual a el área original  $A_0$  y para los cálculos de

esas variables se sigue trabajando considerando que se

conserva lo Para corregir lo anterior se define el esfuerzo y deformación real que vienen dados en las siguientes ecuaciones:

$$\text{esfuerzo real} = \sigma = F/A$$

La deformación real es la suma de todos los cambios de longitud divididos entre la longitud instantánea  $l$  o

$$\text{deformación real } \epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln(l/l_0)$$

En la figura 1.2 se compara la curva esfuerzo-deformación real e ingenieril.

### 1.2.2 PRUEBA DE DUREZA

La dureza de un material es la medida de la resistencia de un material a la penetración de un punzón o cuchilla. El penetrador puede ser una esfera, pirámide o cono, por supuesto de un material más duro que el que se está probando, por ejemplo acero endurecido, diamante, o carburo de tungsteno sinterizado. La prueba de dureza se realiza oprimiendo lentamente el penetrador de forma perpendicular a la superficie de material. Conociendo la carga aplicada y el área de la sección transversal o la profundidad de la impresión, se puede obtener un valor para la dureza del material. El grueso de la probeta debe ser al menos 10.5 mayor que la profundidad de la impresión.

Se han diseñado diversas pruebas de dureza, pero las más utilizadas son la Rockwell y la Brinnell. La prueba de Brinnell se utiliza como objeto penetrador una esfera o bola de acero duro, normalmente de 10 mm de diámetro que se presiona sobre la superficie del metal y se mide el diámetro

de la marca producida en la superficie. Se calcula el índice de dureza Brinell mediante la ecuación siguiente :

$$\text{BHN} = F / (\pi/2) D (D^2 - (D^2 - D_i)^{1/2})$$

donde F es la carga aplicada en kilogramos fuerza, D es el diámetro del penetrador en milímetros y Di es el diámetro de la marca en milímetros.

El ensayo de dureza Rockwell utiliza como penetrador una bola de acero de diámetro pequeño para materiales blandos, y un cono de diamante para materiales más duros. La profundidad de penetración la mide automáticamente el instrumento y es convertida a un índice de dureza Rockwell.

Los índices de dureza se utilizan como base de comparación entre los materiales. La dureza Brinell está relacionada con la resistencia a la tensión del acero de la forma siguiente.  
resistencia a la tensión = 500BHN

El esquema 1.3 muestra diferentes tipos de medición de dureza.

### 1.2.3. PRUEBA DE FATIGA.

Para diversas aplicaciones un material se somete a la acción repetida de un esfuerzo inferior al de fluencia del material. Este esfuerzo repetido puede ocurrir como resultado de cargas de rotación, flexión, o vibración. Aun cuando el esfuerzo es menor al punto de fluencia, el material suele fracturarse después de numerosas aplicaciones de esfuerzos. A este tipo de falla se le llama fatiga.





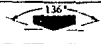

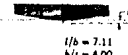





Prueba	Punta	Forma de penetración		Carga	Fórmula para número de dureza	
		Vista lateral	Vista superior			
Brinell	Esfera de 10mm de acero o carburo de tungsteno			$P$	$HOB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})}$	
Vickers	Prisma de diamante			$P$	$HVN = 1.72 P/d_1^2$	
Microdureza Knoop	Prisma de diamante			$P$	$HK = 14.2 P/l^2$	
Rockwell						
A	Cono de diamante			60 kg	$R_A =$	100-500t
C				150 kg	$R_C =$	
D				100 kg	$R_D =$	
B	Esfera de acero de 1/16" de diámetro			100 kg	$R_B =$	130-500t
F				60 kg	$R_F =$	
G				150 kg	$R_G =$	
E	Esfera de acero de 1/8" de diámetro			100 kg	$R_E =$	

FIGURA 1.3. PRUEBA DE DUREZA

Generalmente se ensayan varias muestras a diferentes esfuerzos aplicados los cuales se grafican en función del número de ciclos que lleva a la ruptura.

La prueba de fatiga tiene sus variaciones:

1.-Se puede realizar aplicando tensión y compresión alternadamente, de forma que, si se grafica con respecto al tiempo se tiene una curva senoidal, donde el esfuerzo positivo se refiere a la tensión y el negativo a la compresión, y los valores máximo y mínimo tienen la misma magnitud (ver figura 1.4 (a)).

2.-Se lleva a cabo sin esfuerzo negativo, es decir con sólo tensión de tal forma que lo que se obtiene una curva senoidal en el rango positivo, en este caso la magnitud del máximo y mínimo son diferentes (ver figura 1.4 (b)).

3.- Para este último caso aplicar esfuerzos de tensión al azar y posteriormente lo mismo para compresión (fig. 1.4(c)).

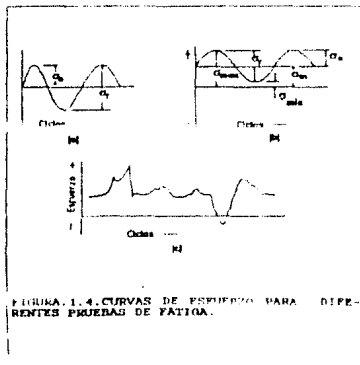


FIGURA 1.4. CURVAS DE ESFUERZO PARA DIFERENTES PRUEBAS DE FATIGA.

#### CURVA S-N.

El método básico para representar la fatiga es mediante la curva S-N, que es la gráfica del esfuerzo contra el número de ciclos hasta la fractura para un esfuerzo dado. Generalmente N se grafica en escala logarítmica. Cuando la falla por fatiga ocurre después de un alto número de ciclos (aproximadamente  $10^5$ ) el material está

trabajando en su intervalo elástico. Cuando se tienen pocos ciclos, el material ya se encuentra en el rango plástico.

Los resultados más importantes de la prueba de fatiga son la duración a la fatiga para un esfuerzo particular, y el límite de resistencia a la fatiga para el material. La duración a la fatiga indica cuánto dura un material cuando un esfuerzo se aplica repetidamente a un material.

El límite de resistencia a la fatiga es el esfuerzo por debajo del cual la falla por fatiga nunca ocurre, es decir, la curva esfuerzo-número de ciclos se convierte en una línea horizontal para cierto esfuerzo. Por lo anterior, para que nunca ocurra una falla por fatiga es necesario procurar que el esfuerzo nunca rebase el límite de resistencia a la fatiga. Las fisuras o grietas de fatiga se inician en la superficie del material al que se aplica el esfuerzo.

Si la resistencia a la tensión en la superficie aumenta, también se incrementa la resistencia a la fatiga.

Los esfuerzos se aplican hasta valores de  $N=10^7$  o  $10^8$  en los casos de aluminio, magnesio y aleaciones de cobre.

El procedimiento usual para determinar la curva S-N es aplicar  $2/3$  del esfuerzo a la tensión ya realizada. Posteriormente se va disminuyendo el valor del esfuerzo por lo que el número de ciclos va en aumento hasta llegar a los valores ya mencionados en los cuales se suspende la prueba.

### 1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

#### 1.3.1. Rayos X.

Los rayos X se producen cuando alguna partícula cargada eléctricamente, con suficiente energía cinética, es rápidamente desacelerada. Los electrones son utilizados regularmente con este propósito.

La radiación que produce el tubo de Rayos X contiene una fuente de electrones, y dos electrodos metálicos. El alto voltaje que se mantiene en estos electrodos, (algunas decenas de cientos de volts) atrae con rapidez a los electrones hacia el ánodo, o blanco, donde los electrones colisionan a muy alta velocidad, los rayos X se producen en el punto de impacto e irradian en todas direcciones. La energía cinética de los electrones en el impacto es:

$$V = eV = 1/2 mv^2$$

donde  $e$  es la carga del electrón,  $V$  es el voltaje a través de los electrodos,  $m$  es la masa del electrón y  $v$  es la velocidad del electrón en el momento del impacto

#### Producción de rayos X.

Para producir rayos X se requieren de electrones de alta velocidad, que al chocar con un blanco metálico emiten radiación X. Los tubos de rayos X tienen 2 electrodos: el ánodo que es el blanco metálico, y el cátodo con potencial de aceleración del orden de 30,000 a 50,000 V. Se clasifican de acuerdo a la forma de obtención de los electrones: a) por medio de un filamento caliente ó b) por ionización de gas.

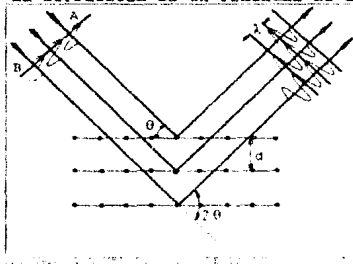
a) Los tubos de filamento caliente inventados por Coolidge en 1913 consisten en un vidrio al vacío donde el filamento es calentado por una corriente de 3 amperes emitiendo electrones, los cuales chocan en el blanco metálico debido al alto voltaje que los atrae hacia él a través del tubo

En los alrededores del filamento se encuentra un pequeño metal a voltaje negativo tal como el filamento para repeler a los electrones y enfocarlos a la región del blanco. Los rayos X son emitidos desde el blanco en todas direcciones y escapan del tubo por las ventanas del mismo.

b) Los tubos de gas ionizado contienen un cátodo de aluminio, con una cara cóncava para enfocar a los electrones, operando bajo una presión de aire de 0.01 mmHg obtenida con una bomba mecánica. Del aire escaso que ahí se encuentra hay electrones y algunos iones de oxígeno y nitrógeno que al aplicar un voltaje, se dirigen al ánodo y al cátodo respectivamente.

### 1.3.2. Difracción.

La difracción es un fenómeno de dispersión y superposición.



La difracción ocurre durante la propagación de una onda, que al suprimirse una porción de un frente de onda por la presencia de un obstáculo, se dispersa dicha onda después de chocar. La difracción ocurre cuando hay relaciones de fases de dos o más ondas. El haz

difractado es un haz compuesto por un gran número de rayos dispersados mutuamente reforzados unos con otros. Este fenómeno fue estudiado colocando una fuente de luz, una o más rendijas y una pantalla donde se observa el fenómeno.

Eragg descubrió que la longitud de onda del haz dispersado está relacionada con el ancho de la rendija de acuerdo a la ecuación:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde  $n$  es el número de reflexión,  
 $\lambda$  es la longitud del haz dispersado,  
 $d$  el ancho de la rendija o espaciamiento entre obstáculos,  
 $\theta$  es el ángulo de difracción, que es el ángulo entre el haz difractado y transmitido.

En el figura 1.5 se ejemplifica la difracción en un cristal, verificando la ley de Bragg

En 1913 Laue midió la longitud de onda de los rayos X siendo del orden de  $10^{-8}$  cms. Analizó la posibilidad de que los haces, de esta longitud de onda (que es del orden de las distancias interatómicas), pueden ser difractados por los átomos ordenados de un cristal. Más tarde se confirmó ésta hipótesis

Con los resultados obtenidos se confirmó que los rayos X son radiación electromagnética de exactamente la misma naturaleza que de la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. Los rayos X que se utilizan para la difracción se encuentran en el rango de 0.5 a 2.5 Å.

### 1.3.3. Difractómetro de rayos X.

Con la nueva técnica descubierta se puede estudiar las longitudes de onda de los rayos X con cristales de distancia interatómica conocida, pero también se estudia la estructura de muchas sustancias, es decir, se puede determinar la naturaleza de un cristal, conociendo la longitud de onda de los rayos X que se difractan.

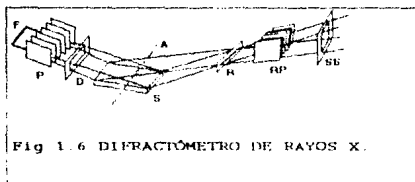
Los aparatos con los cuales se trabajan para realizar la determinación mencionada se conocen como difractómetros de rayos X (ver esquema, fig. 1.6)

Los difractómetros se clasifican en:

a) Difractómetro para monocristales que miden el espectro de rayos X para determinar la estructura de un monocristal.

b) Difractómetros para policristales que sirven para determinar e identificar un material sabiendo la longitud de onda de los rayos X utilizados.

En una cámara de difracción, la intensidad de un haz de rayos X difractado se mide como la cantidad de "oscurecimiento" que se produce en una película fotográfica. Un microfotómetro mide de la película la cantidad de luz que dará la intensidad de los rayos X. En el difractómetro de rayos X la intensidad de los rayos X se miden directamente por medio de la ionización que produce un gas o fluorescencia producida en un sólido.



En la figura 1.6 se esquematiza la geometría de un difractómetro. Esta geometría es conocida como geometría de Bragg-Brentano.

En el esquema se puede apreciar el haz divergente saliendo de la fuente F incidiendo sobre la muestra S, donde se difracta y pasa a través de la rendija R hacia el detector. La distancia FA y AR son equivalentes. El porcentaje de haz divergente está determinado por la abertura de la rendija D y la rendija SS. La divergencia lateral se controla con los dos conjuntos de colimadores verticales P y RP que se encuentran entre la fuente y la muestra así como entre la muestra y la rendija SS.

## 1.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA.

### 1.4.1. Microscopio electrónico.

La resolución de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz. Entre más corta es la longitud de onda del haz utilizado para observación, aumenta el límite de resolución de un microscopio. L. de Broglie propuso la naturaleza ondulatoria de las partículas elementales, estableció las bases de la microscopía electrónica, ya que implica que un electrón móvil se comporta como una onda, en términos de microscopía tiene la ventaja de tener una longitud de onda mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz.

Un haz de electrones en un campo eléctrico o magnético adecuado se comporta como la luz visible en las lentes de un microscopio óptico. El campo magnético actúa de forma similar frente a un haz de electrones que una lente con un haz de luz. Se resuelve el resto del problema, que sería cómo sustituir a las lentes de un sistema óptico, en un supuesto microscopio electrónico. Se puede hablar de lentes en un sistema electrón-campo magnético en forma similar a las lentes de vidrio con un haz de luz en un sistema óptico. En 1938 E. Ruska construyó el primer microscopio con lentes magnéticas, a partir de entonces, este microscopio fue utilizado como un instrumento de investigación.

### 1.4.2. Lentes en un microscopio electrónico.

Los microscopios electrónicos usan una fuente de electrones con lentes condensadoras, lentes objetivas y lentes proyectoras que realizan la misma función que sus contrapartes del sistema óptico-luz. Es importante notar que existen fuertes diferencias entre los dos tipos de microscopios. Los microscopios electrónicos deben estar internamente al vacío para



que el paso de electrones a través del sistema no sea impedido por gases residuales lo cual impondría ciertas restricciones técnicas.

La diferencia más importante se encuentra en la naturaleza de la formación de contraste, el cual en el sistema óptico-luz es usualmente por absorción, pero en el microscopio electrónico es por un proceso complejo de retrodispersión de electrones o difracción.

La fuente de electrones es análoga a una lámpara de un sistema óptico. La fuente de electrones es un filamento caliente, usa un sistema de electrodos a un potencial elevado para producir el efecto de enfoque, es decir, forman una lente electrostática la cual produce una imagen del área emitida del filamento.

Lentes.

Lentes electrostáticas. Por un campo electrostático la fuerza sobre un electrón está dada por  $F=eE$  donde  $E$  es el campo eléctrico que es perpendicular a la superficie equipotencial. Los electrodos generalmente tienen simetría axial a través del eje óptico del sistema.

El otro tipo de lente utilizada para el microscopio electrónico es la lente electromagnética. Se puede generar ésta lente aprovechando que una partícula cargada viajando en un campo magnético experimenta una fuerza perpendicular a su velocidad y a la dirección del campo de acuerdo a la fuerza de Lorentz  $F=q(E \times vB)$ ; a este tipo de lente se le llama lente electromagnética. En el caso de campos electromagnéticos, el índice de refracción en un punto dado depende de las correspondientes intensidades de los campos.

Las correcciones en las condiciones de iluminación del espécimen se obtienen por el sistema de lentes condensadoras. La

fuelle de electrones y las lentes condensadoras determinan el grado de coherencias del haz de electrones en la muestra. Dependiendo de la profundidad de la señal se obtienen electrones los cuales se mencionen a continuación:

#### Electrones retrodispersados.

Son aquellos que se desvian del haz hacia atrás debido a la dispersión elástica por los átomos de la red; por lo que su energía está muy cercana a la del haz incidente. Esto sucede en un área muy cerca de la superficie de incidencia, por lo el número de electrones dispersados a un ángulo dado dependerá de la posición del área donde incide el haz. Si barremos distintas zonas de la muestra se tienen variaciones en la intensidad de electrones dispersados a un ángulo dado (ángulo de observación) y el resultado será una fotografía de la topografía de la superficie de la muestra. La intensidad del haz retrodispersado está determinada por la probabilidad de que un electrón sea absorbido.

#### Electrones secundarios.

Se originan en el sólido y son emitidos como resultado de la excitación atómica por el haz primario, tienen un espectro de energías comparativamente bajos (<50 eV) en relación del haz inicial. Pueden ser recolectados colocando una placa a potencial positivo a un lado de la muestra de manera que los electrones retrodispersados no se desvian mucho. En realidad no todos los electrones secundarios son emitidos por el sólido, sino que también aparecen por colisiones inelásticas, que finalmente se mezclan con los mencionados. La emisión de electrones depende tanto de la densidad como de la topografía de la muestra por lo que también con ellos se pueden formar imágenes parecidas a las de los electrones retrodispersados.

Los electrones absorbidos pierden tal cantidad de energía que no pueden salir del sólido, pueden ser detectados si se ponen electrodos en la muestra, de manera que cualquier exceso de

carga fluya de ellos a tierra. Cualquier incremento local en el número de electrones que abandonen el sólido dispersados o emitidos causa el decremento en la corriente de los absorbidos por lo que la detección de estos electrones produce un contraste complementario al obtenido por los electrones mencionados anteriormente al barrer la superficie de la muestra.

#### Rayos X característicos y electrones Auger.

Si el átomo excitado regresa a un estado de menor energía emitiendo un electrón, produce rayos X característicos y electrones Auger, que se caracterizan por tener valores discretos de energía bien definidos y sirven para realizar microanálisis. Debido a las transiciones de los electrones que quedan excitados por el haz primario se puede medir con un espectrómetro adecuado, y un fotomultiplicador, con lo cual se puede construir un perfil de intensidades y así conocer los componentes de la muestra.

#### Electrones transmitidos y difractados.

Los electrones transmitidos y difractados son los electrones que logran atravesar la muestra, llevan información acerca de la estructura interna de la muestra. La formación de imagen a partir de estos electrones constituye la microscopía electrónica de transmisión. En este caso la intensidad del haz transmitido aumenta cuando se incrementa la energía del haz incidente y disminuye cuando se aumenta el grosor de la muestra.

#### Limitaciones de la resolución

Los factores que limitan la resolución son los siguientes :

- a) Tamaño del haz
- b) Efecto de desparrame del haz
- c) Razón señal/ruido
- d) Vibraciones mecánicas y campos espurios

El tamaño del haz depende de las lentes, del voltaje, de la muestra, etc., lo que es menor que el tamaño del haz no puede ser visto.

Al desparraarse los electrones incidentes se generan electrones secundarios desde varios puntos de la muestra como si fuera mayor el tamaño del haz; así aparece el tamaño efectivo del haz

La contaminación puede alterar la señal por lo que se desvía el haz, lo anterior puede deberse a malas instalaciones

#### 1.4.3 Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido, trabaja con electrones secundarios (para la formación de la imagen real) y electrones retrodispersados (para producir la imagen de retrodispersión).

El MEB contiene lentes son reductoras, condensadoras y hay una lente objetiva. Si  $d_0$  es el tamaño inicial del haz y  $M$  la amplificación de cada lente, y si  $M_1, M_2, M_3 < 1$ ,

$$d = M_1 M_2 M_3 d_0.$$

$M_1, M_2, M_3$  vienen dadas por las corrientes que circulan por las bobinas. La amplificación depende del cociente entre la longitud del barrido en el tubo de rayos catódicos y en la muestra.

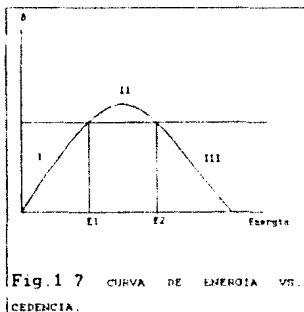
$M$  es independiente de la intensidad y se controla con las lentes.

Una variable útil para estudiar la emisión de electrones secundarios es la cedencia ó número de electrones secundarios emitidos por electrón incidente:

$$\delta = \frac{\text{no. de electrones secundarios}}{\text{no. de electrones incidentes}}$$

La curva típica de  $\delta$  vs. Energía del haz incidente se muestra en la siguiente figura 1.7:

La curva se divide en 3 regiones: en la región I la  $\delta < 1$ , es decir el número de electrones secundarios es menor que el número de electrones incidentes (lo cual quiere decir que la muestra está "absorbiendo" cargas negativas) y se carga negativamente. En la región II  $\delta > 1$  y se puede decir que la muestra emite más cargas negativas que las que recibe y por tanto se carga positivamente.



Existen 2 puntos con energías E1 y E2 en los cuales  $\delta=1$  lo cual implica que la muestra no se carga y está equilibrada.

En los casos en que  $\delta < 1$  y  $\delta > 1$  la muestra debe ir aterrizada para que se descargue, de lo contrario se tiene el fenómeno de carga. Si la muestra es conductor eléctrico, la descarga es inmediata, si es aislante eléctrico, la descarga es muy lenta. De ello surge la

necesidad de cubrir la muestra con un metal para que se dé la descarga.

Es necesario que el número de electrones emitidos sea máximo para que la señal colectada sea lo mayor posible, por lo que la condición óptima es que  $\delta > 1$ , que sucede en energías E1 y E2 si se sube el voltaje por arriba de E2 la señal pierde

intensidad pues  $d < 1$  en esa región. Los MEB trabajan a voltajes del orden de 25 kV.

Se puede asegurar que a mayor  $\delta$ , mayor resolución en la imagen de electrones secundarios en el MEB.

1.4.4 Formación de imagen en un microscopio electrónico de barrido. Ante todo, se debe enfocar el haz a una área reducida de la muestra. Ello se logra colocando el área de observación en el foco de la lente objetiva, los electrones emitidos por la muestra son recolectados por los detectores apropiados, que en general son cajas de Faraday adaptadas a un fotomultiplicador de centelleo cuya señal se amplifica sucesivamente y se utiliza para modular la polarización de manera que hay correspondencia de uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad de puntos correspondiente en la pantalla del tubo. La imagen se logra por medio de un generador de barrido que deflecta tanto al haz incidente como al haz del Tubo de Rayos Catódicos de manera cada punto de área barrida corresponde un punto de la pantalla. La amplificación se da como la razón entre el área barrida en la pantalla y el área cubierta por el haz incidente en la muestra.

## 1.5 CÁLCULO DE TENDENCIA Y VELOCIDAD DE CORROSION.

La corrosión significa la destrucción lenta del material, lo que ha llevado al estudio del fenómeno y a medir la magnitud ó tendencia así como la velocidad y buscar los métodos de evitar que suceda el fenómeno.

El primer paso sería calcular la tendencia a que suceda el proceso de corrosión, si el resultado es positivo, utilizando las técnicas mencionadas se puede deducir (con excepción de ataque uniforme) qué tipo de corrosión ha ocurrido en el material estudiado. El paso a seguir es, entonces, el cálculo de la velocidad del proceso. Existen dos métodos o técnicas de cálculo de velocidad, que se exponen a continuación:

### 1.5.1 VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PÉRDIDA DE PESO

Una forma de estudiar el fenómeno por sus consecuencias es el llamado método gravimetro y que consiste en evaluar la pérdida del espécimen al exponerlo en el medio en el que se desea determinar o evaluar la velocidad de corrosión o deterioro.

Como es de esperarse, la observación de la corrosión o deterioro de un material llevó a estudiar cuantitativamente ese deterioro con la pérdida de peso del espécimen en un tiempo dado. El método de cálculo de velocidad de corrosión resulta de la consideración de que cuando hay disolución de un metal hay una pérdida de peso proporcional a la velocidad de corrosión.

### CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSION.

Se observa experimentalmente que existe una pérdida de peso para la corrosión. Las unidades de velocidad de corrosión que se utilizan son: mpy (milipulgadas por año), mpa (micras por año) o mmy (milímetros por año).

La velocidad resultante es la velocidad promedio, ya que ésta se mide con los datos iniciales y finales; por este método no se puede tener el valor de la velocidad instantánea. El desgaste del material sujeto al ataque del medio que lo rodea se establece como método estándar considerado en milipulgadas por año:

$$mpy = \frac{\Delta P \cdot 534}{A \cdot \Delta t \cdot \rho}$$

Para el cálculo en milímetros por año tenemos:

$$mmpy = \frac{\Delta P \cdot 87.6}{A \cdot \Delta t \cdot \rho}$$

donde  $\Delta P$  es la pérdida de peso en mg,  $A$  es el área en  $cm^2$ ,  $t$  es el tiempo de exposición en hrs, y  $\rho$  es la densidad del material en  $g/cm^3$

De donde se tiene que la exactitud de la determinación de la pérdida de peso está en función de la balanza utilizada. La velocidad obtenida es velocidad promedio, no da información de la velocidad instantánea del fenómeno.

Es importante hacer ver que pueden aparecer productos de la corrosión que quedan adheridos a la superficie de la muestra, lo que puede ocasionar problemas en las medidas, por lo que se recomienda:

- preparar lijándola y puliéndola de tal modo que no se induzca corrosión por aireación diferencial.
- darle una limpieza inicial, para que al pesarla no tenga grasa ni óxido.
- pesar la muestra seca.
- para someter a corrosión la muestra se sumerge en el líquido en el cual se quiere evaluar la velocidad de corrosión por diferentes periodos de tiempo.
- sacar la muestra y limpiar su superficie quitando los productos de corrosión sin afectarla.



NACE ( National Association of Corrosion Enginners) proporciona solventes de ciertos productos de corrosión en diferentes materiales (ver tabla. Apéndice 1).

-el último paso es pesar la muestra corroida y obtener la velocidad de corrosión.

Se puede obtener una gráfica de  $t$  vs.  $v_{corr}$  para deducir la aceleración promedio de la corrosión.

De pruebas en el laboratorio, la razón de corrosión en las muestras que se encuentran en las mismas condiciones tienen un margen de incertidumbre del  $\pm 10 \%$ .

#### LIMITACIONES DEL METODO.

Las limitantes de este método son:

-No se tiene información acerca de por qué ocurre la corrosión, sólo se tienen datos promedios de la corrosión en determinados lapsos.

-Este método es muy sensible a la forma de manipular la muestra, y sobre todo a la limpieza química a la que sea sometida cuando hay productos de corrosión.

-El proceso se puede alargar demasiado al esperar grandes lapsos de tiempo para medir la velocidad de corrosión.

Se observa que cuando la corrosión por descincificado no se puede estudiar por pérdida de peso y como se mencionó en la clasificación de formas de corrosión, es detectable en las propiedades mecánicas del material que se estudiará más adelante.

El método de medir la velocidad de corrosión que a continuación se estudia eliminara algunas de éstas limitantes.

#### 1.5.2. METODO ELECTROQUIMICO DE DETERMINACION DE TENDENCIA Y VELOCIDAD DE CORROSION.

En 1905 Tafel descubrió la relación empirica entre  $E$  (potencial que aparece al producirse la corrosión, y la  $I_T$  ( la corriente eléctrica que aparece al mismo tiempo) con lo que

se empezó a estudiar la corrosión como fenómeno netamente electroquímico.

La corrosión sucede cuando átomos del material se disuelven en forma iónica en el medio que actúa como electrolito, que en general será un líquido, de tal forma que la parte anódica del material permitirá el flujo de electrones hacia la parte catódica del sistema, lo cual en forma macroscópica se observará como un desgaste de la parte del material metálico, dicho de otra forma, los metales se encuentran en equilibrio metaestable, tenderán a disminuir su energía por medio de una reacción electroquímica con el oxígeno del aire o en soluciones acuosas con los iones OH de tal forma que suceden las reacciones:

anódica :



donde n es el número de valencia del electrón del metal. En la reacción anódica la flecha apunta a la derecha, la reacción catódica sucede simultáneamente, indicada por la flecha hacia la izquierda.

La introducción del metal en el medio corrosivo induce una celda electroquímica. La salida de los electrones induce la aparición de un potencial de corrosión que depende de la naturaleza del metal y de la solución. El potencial de electrodo con respecto a la solución es una medida de la Energía Libre de Gibbs de la reacción, si el potencial de la reacción es  $E_0$ :

$$\Delta G = -nE_0F$$

donde F es la constante de Faraday: 96.487 C/mol

Para una reacción espontánea,  $E_0$  es positivo.

El estudio formal se inició en 1938 cuando Wagner y Traud publicaron su artículo "Concerning the evaluation of

corrosion reactions by superposition of electrochemical partial reactions and concerning the potential formation on mixed electrodes \* donde se menciona el potencial mixto (que es el potencial de corrosión), que sin asumir la existencia de ánodos y cátodos, explica las reacciones de corrosión asumiendo las reacciones parciales de oxidación y reducción ocurriendo en la interfase metal/electrolito en constante cambio. En 1957 Stern y Geary, basados en las ecuaciones de la cinética electroquímica y en la teoría del potencial mixto, derivaron la ecuación que relaciona cuantitativamente la pendiente de la curva de polarización en la vecindad del potencial de corrosión, dando origen al método de medir la velocidad de corrosión por la resistencia de polarización.

El elemento sujeto a corrosión adquiere al intercambiar electrones un potencial denominado potencial de corrosión de tal modo que se mide este y la corriente generada al viajar los electrones que tiene como fin minimizar la energía. Existe cierta relación entre la pendiente de la curva de polarización en el potencial mixto y la velocidad de corrosión.

#### Método de extrapolación de Tafel.

En este método se somete el material en cuestión a un proceso electrolítico controlado a voluntad. A partir de medidas de magnitudes eléctricas se pueden sacar conclusiones sobre el comportamiento del material en el medio. El control del proceso electrolítico se puede llevar a cabo de dos formas distintas:

- 1.- Controlando la intensidad de la corriente, en general esta intensidad es constante en el tiempo (técnicas electrostáticas). La variable que se mide como reacción del sistema es el potencial
- 2.- Controlando el potencial, el cual permanece constante con el tiempo (técnicas potenciostáticas) o bien, se hace variar

con el tiempo de acuerdo a un programa fijo (técnicas potenciodinámicas). En ambos casos la variable que se mide como reacción del sistema es la intensidad de la corriente. La técnica que se usa en este caso es la potenciostática.

La extrapolación de las rectas de Tafel anódica y/o catódica correspondientes a la reacción de corrosión controlada por transferencia de carga, permite determinar la densidad de corriente de corrosión  $J_{corr}$  en el potencial de corrosión.

$$E = E_{corr}$$

Las rectas de Tafel anódica y catódica de Tafel están descritas por la ecuación de Tafel:

$$\eta = b \log j / j_{corr} \quad \text{ó} \quad \eta = b (\log j - \log j_{corr})$$

La ecuación anterior es de la forma  $y = bx + a$ , por lo que, la representación gráfica de  $\eta$  vs.  $\log j$  debe ser una línea recta de pendiente  $b$  y ordenada al origen  $a$ .

Las pendientes anódica y catódica  $b_a$  y  $b_c$  pueden determinarse de las ramas anódica y catódica de la representación gráfica  $\eta$  vs.  $\log j$ .

La ecuación de Tafel es una aproximación de la ecuación general de una reacción electroquímica controlada por el proceso de transferencia de carga:

$$j = j_0 \exp \left( \frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right) - \exp \left( - \frac{(1 - \alpha) n F \eta_b}{RT} \right)$$

de la consideración de que  $\alpha = 0.5$ , resulta.

$$j = j_0 \exp \left( \frac{\alpha n F \eta_a}{RT} \right)$$

o

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} (\log j / j_0)$$

que es igual a

$\eta_a = RT / nF (\log j - \log j_0)$   
que tiene la forma de la ecuación general de una recta.

El método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollada por Wagner y Traud. Las curvas de polarización pueden obtenerse en estado estacionario o no estacionario, en condiciones galvanostáticas o potencioestáticas. En este estudio se hará referencia al método o técnica potencioestática de tres electrodos. Esta técnica trabaja con tres electrodos: de trabajo (T), contraelectrodo (C) y electrodo de referencia (R). El electrodo sujeto a estudio es el electrodo de trabajo. El proceso electro-lítico tiene lugar entre T y C; el electrodo de referencia no interviene en este proceso ya que éste sólo sirve como referencia al electrodo de trabajo. En este caso se controla en cada momento la diferencia de potencial entre los electrodos T y R. Dicho control se efectúa con un aparato que se llama potencioestato.

La reacción del sistema frente a esta diferencia de potencial impuesta se puede observar midiendo la intensidad de la corriente que corresponde a cada potencial aplicado, al ser alcanzadas las condiciones de equilibrio. Si se van aplicando potenciales sucesivamente crecientes en uno y otro sentido y se anotan los valores de intensidad de corriente en condiciones de equilibrio, se obtienen los puntos de las llamadas curvas de polarización potencioestáticas, que relacionan  $I$  con  $E$  en condiciones estacionarias (si el potencial fuera variando con el tiempo y se registra la intensidad instantánea lo que se obtiene son las curvas potenciodinámicas en condiciones no estacionarias). En todo momento, se controla el potencial entre T y R, debido a que  $ER$  es fijo, queda automáticamente fijo  $ET$ .

### 1.5.3. POTENCIOSTATO.

Los datos de corriente contra potencial se obtienen con ayuda del potencioestado. Este es utilizado para controlar el potencial del espécimen de prueba, que en el dispositivo de tres electrodos es el electrodo de trabajo y a su vez mide el flujo de corriente entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo con anterioridad al cual se le suministra voltajes por arriba y abajo del potencial de corrosión, y de ese modo se tienen los valores de corriente buscados.

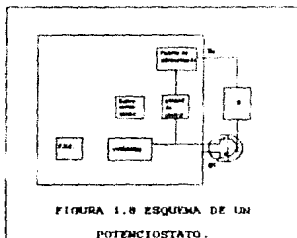


FIGURA 1.8 ESQUEMA DE UN POTENCIOSTATO.

En la figura 1.8, se encuentra esquematizado un circuito potencioestático de tres electrodos. Los bloques incluidos al centro del cuadro punteado constituyen el potencioestado propiamente dicho. La parte comprendida entre los bornes BC y BT constituye el circuito de

electrólisis, que se cierra en el exterior entre los electrodos T y C. La fuente de alimentación (FA) es la que suministra la energía necesaria para llevar a cabo el proceso electrofítico.

La parte más importante la constituye la unidad de control del potencial (UC), intercalada en el circuito de electrólisis. Mediante el aparato de medida (V) el potencioestado controla constantemente la diferencia de potencial entre los electrodos T y C y la compara con la d.d.p. seleccionada a voluntad desde el exterior. Esto exige tener un voltaje de referencia: una fuente de voltaje estabilizado (FVE). Si en la práctica  $E - E_s$  se aparta del valor E seleccionado previamente, un servomecanismo (SM) actúa sobre la unidad de con-

trol de potencial; esto provoca una corrección de las condiciones de electrólisis hasta lograr  $E_r - E_w$  sea igual a E.

Los diversos tipos de aparatos se diferencian fundamentalmente en la naturaleza de UC y en el tipo de Sa.

Las características técnicas de un potencióstato son las siguientes:

1.-Señal de compensación mínimo valor de:  $\Delta E = E - (E_r - E_w)$  necesario para hacer actuar el servomecanismo y la unidad de control. En los potencióstatos para laboratorio este valor es inferior a 1 mV.

2 -Tiempo de respuesta del aparato; es el tiempo necesario para que se restablezcan las condiciones de equilibrio ( $\Delta E = 0$ ) En los potencióstatos de laboratorio normalmente este valor es del orden de  $\mu$ seg

3.-Potencia: cada aparato tiene especificados los valores máximos de la intensidad empleados para diferentes tensiones de salida. Por encima de dichos valores va sobrecargado y deja de controlar el potencial  $E_r - E_w$ . Los potencióstatos de laboratorio, por lo general, pueden soportar cargas de 25-100W.

Los potencióstatos por lo general permiten el acoplamiento con un aparato programador de potenciales, de forma que el potencial impuesto pueda variar linealmente con el tiempo entre los límites marcados previamente y a una velocidad seleccionada, en el caso de técnica potenciodinámica.

INTERPRETACION DE DATOS EN EL CASO POTENCIOSTÁTICO.  
La representación de la intensidad de la corriente de electrólisis (referida a la unidad de área del electrodo de trabajo) frente al potencial E de dicho electrodo en un medio determinado, proporciona los datos siguientes.

1.-Los valores del potencial anódico del metal en cuestión en que no es atacado en dicho medio. A esta zona se le denomina zona de inactividad del metal.

2.-Una vez iniciado el ataque (zona de corrosión), a qué velocidad se desarrolla el mismo.

3.-La posible aparición de películas protectoras que pasivan el metal. Esto se deduce al observar una brusca disminución de la intensidad de la corriente a partir de cierto potencial anódico. La zona de potenciales en que se presenta dicha depresión de la intensidad y el valor que alcanza la misma son datos fundamentales a tomar en cuenta para pensar en un pasivado químico o en la protección anódica de una instalación.

4.-A qué valores catódicos del potencial empieza el proceso de desprendimiento de hidrógeno.

El método está basado en la teoría electroquímica de los procesos de corrosión desarrollada por Wagner y Traudl.

Cuando un metal o aleación se introduce en un medio corrosivo, se dan los procesos de reducción y oxidación. Típicamente el espécimen que se oxida se corroe y el medio que se reduce es el solvente.

Cuando un espécimen está en contacto con un líquido corrosivo y sin estar conectado a ningún instrumento, el espécimen adquiere un potencial (potencial de corrosión,  $E_{corr}$ ). El espécimen con  $E_{corr}$  presenta corrientes anódicas y catódicas en su superficie, las cuales son equivalentes en magnitud, por lo que la corriente neta no puede ser medida.

Cuando el espécimen está en equilibrio con el medio,  $E_{corr}$  puede definirse como el potencial al cual la razón de oxidación es exactamente igual a la razón de reducción.



Experimentalmente se miden la corriente en función del voltaje aplicado. Como la corriente medida puede variar por varios órdenes de magnitud, usualmente se utiliza el logaritmo de la corriente contra potencial.

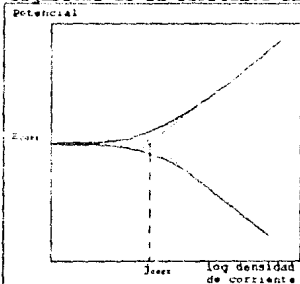


FIGURA 1.9. CURVA DE POTENCIAL VS LOGARITMO DE DENSIDAD DE CORRIENTE. A ESTA CURVA SE LE LLAMA DIAGRAMA DE EVANS.

SE OBSERVA LA INTERSECCIÓN DE LAS RECTAS EN LAS CERCANÍAS DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN.

En la figura 1.9,  $E_{corr}$  se encuentra en la intersección de las curvas anódica y catódica, punto en el cual la corriente anódica corresponde a la corriente catódica ( $j_{corr}$ ).

El método de determinar la velocidad de corrosión estudiado es el de extrapolación de Tafel.

Las hipótesis en las que se basa dicha ecuación son:

-Las ecuaciones de Butler-Volmer de la cinética electroquímica son aplicables (control activacional).

-Que no se producen caídas óhmicas en el electrolito ni en las capas superficiales del electrodo (no existe control resistivo).

-No hay polarización por concentración (no existe control por transporte).

-El potencial de corrosión no está cercano a los potenciales de equilibrio de ninguna de las dos o más reacciones que están ocurriendo en el electrodo.

-El metal funciona como cátodo y como ánodo en lugar de ser un mosaico de áreas catódicas y anódicas separadas (corrosión uniforme área anódica = área catódica = área total)

Para llevar a cabo este método se siguen los siguientes pasos:

- Determinar las dos reacciones distintas que se llevan a cabo en equilibrio, a una determinada velocidad.
- Utilizar las ecuaciones de Buttler-Volmer de la cinética electroquímica para predecir la corriente total de cada reacción electroquímica y que los componentes anódico y catódico de cada reacción predominen en función del potencial aplicado.
- Definir un valor de E llamado  $E_{\text{mixta}}$  o  $E_{\text{corr}}$  en el reequilibrio de las dos reacciones, y establecer en la intersección de las dos semirectas diferentes involucradas en el proceso de corrosión. Para este valor de  $E_{\text{corr}}$ , corresponde el valor de  $i_{\text{corr}}$ .

Se puede observar que los diagramas de Evans linealizan los comportamientos exponenciales de la ecuación de  $I_{\text{total}}$ , en la práctica, el comportamiento lineal sólo se observa cuando una de las componentes de la  $I_{\text{total}}$  predomina sobre el otro y sólo existe control activacional, debido a la transferencia de electrones.

A la zona lineal se le conoce como recta de Tafel, el encontró la siguiente relación :

$$\eta = a + b \log i = \Delta \Phi = a + b \cdot \log i$$

De lo estudiado sobre el método se puede concluir que:

- resalta las características electroquímicas de un proceso de corrosión.
- Este método está basado en las ecuaciones de Buttler-Volmer para un proceso electroquímico.
- En este caso ya se tiene una velocidad instantánea  $V_{\text{corr}}$  y que el ensayo de corrosión si es destructivo

Este método requiere de un potencióstato para evaluar la rapidez de corrosión y se utiliza el diagrama de Evans; la rapidez de corrosión representada como densidad de corriente

de corrosión  $I_{corr}$  se encuentra en el punto donde se intersecan las curvas de polarización dependiendo de la fem (fuerza electrotrix de la celda medida con anticipación) y de las pendientes de las dos curvas de polarización donde se grafica potencial contra  $\log i$  de la parte anódica y la parte catódica. El punto de intersección de estas curvas nos indican la rapidez de corrosión, medida en amperes(A) /  $m^2$ . En el punto de intersección de las curvas el número de electrones generados por la disolución debe balancearse con el número de electrones consumidos para el proceso de reducción catódica

El diagrama funciona aún cuando las áreas anódica y catódicas no son iguales entre sí ni iguales al área nominal

Para corrosión uniforme consideramos que las densidades de corriente anódica y catódica son iguales en el potencial de corrosión.

En el caso en que no se tiene corrosión uniforme no tenemos el valor de  $I_{corr}$  directamente, es necesario calcular  $E_{corr}$  para deducir los valores de corriente anódica.

#### VENTAJAS Y LIMITACIONES DEL MÉTODO ELECTROQUÍMICO.

Las ventajas de los métodos electroquímicos residen en el relativamente corto tiempo de medida, alta fiabilidad y la posibilidad de controlar la corrosión continuamente.

La principal desventaja está en la necesaria perturbación del sistema en corrosión, mediante una polarización externa impuesta, la cual puede conducir a cambios inevitables en las propiedades específicas del sistema como son: la estructura superficial y la rugosidad, la formación de capas superficiales, los procesos de sorción de inhibidores, etc

#### 1.5.4. CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN A PARTIR DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE.

De acuerdo a la ley de Faraday,

$$Q = nFV/M \dots \dots \dots (1)$$

donde:

Q-coulumbios

n-número de electrones que forman parte de la reacción electroquímica,

F-la constante de Faraday, 96.487 C

V-peso de las especies electroactivas

M-peso molecular

De la ecuación (1)

$$V = QM/nF.$$

Pero el peso equivalente  $E.W. = M/n$ ,

Por lo que,

$$V = Q \times E.W. / F$$

Recordando que  $Q=it$  la ecuación queda como:

$$W = it(E.W.) / F$$

pero  $W/t$  es la velocidad de corrosión, en gramos/segundos,

Regularmente la velocidad de corrosión se expresa en milipulgadas por año, que dan información de la penetración por año.

Si ahora dividimos la ecuación anterior entre el área del electrodo de trabajo y densidad,

$$C.R. \text{ (cas/seg)} = i(E.W./dFA)$$

si se convierte segundos a años y centímetros a milipulgadas, ya se tienen unidades de penetración, convirtiendo la constante de Faraday (amp-seg/eq) a microamperes.

$$C.R. \text{ (mpy)} = i(E.W.) \times 31.6 \times 10^6 \times 10^3 / (dFA \times 2.5 \times 10^6)$$

pero  $i/A$  es la densidad de corriente.

$$\text{razón de corrosión (mpy)} = 0.13 I_{corr}(E.W.) / d$$

donde  $I_{corr}$ —densidad de corriente,  $\mu A/cm^2$

$E.W.$  peso equivalente de las especies en corrosión, grs.

$d$ —densidad de las especies en corrosión  $g/cm^3$

## CAPÍTULO 2 EXPERIMENTACIÓN

Para realizar los experimentos con las técnicas ya estudiadas es necesario especificar las condiciones del material y el medio en el cual se sumerge para efectuar las mediciones.

El material que se trabaja es la aleación ZnAlCu (zinalco) eutéctico. su composición se encuentra en la línea que pasa por el punto eutéctico del diagrama de fases. esta compuesta por las fases  $\alpha$  y  $\beta$ . La fase  $\alpha$  que es rica en aluminio con menos del 1% de zinc disuelto y la fase  $\beta$  que es rica en zinc con menos del 0.5% de aluminio disuelto. en ambas fases hay una pequeña cantidad de cobre en solución.

Un diagrama de fases muestra las fases y composiciones en cualquier combinación de temperatura y composición de la aleación. En la figura 2.1 se muestra el diagrama de fases del Aluminio-zinc.

En las aleaciones eutécticas, después de que el líquido se enfría, se forman dos soluciones sólidas que están representadas por los extremos de la línea eutéctica. Durante la solidificación, el crecimiento del metal eutéctico requiere de la redistribución de los dos tipos de diferentes átomos por difusión. para los átomos que se redistribuyeron durante la solidificación eutéctica se debe desarrollar una estructura característica. En este caso las fases sólidas  $\alpha$  y  $\beta$  crecen del líquido en un arreglo laminar o de placas. Este arreglo es característico de muchos sistemas eutécticos. Tal es el caso del zinalco. El zinalco es la aleación que se encuentra en la línea eutéctica del diagrama de fases, la cual se caracteriza por tener el punto de fusión más bajo (Figura 2.1).

\* Este libro es propiedad de la Universidad de los Andes

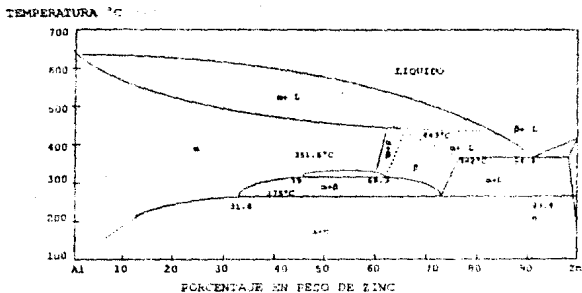


FIG. 2.1. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA ALUMINIO-ZINC.

## 2.1. CARACTERIZACION DEL ZINALCO

Antes de realizar las mediciones de corrosión es necesario caracterizar el material para poder tener datos comparativos antes y después de someterlo a corrosión. La caracterización se realiza con pruebas mecánicas, microscopía electrónica de barrido y análisis por difracción de rayos X.

El material utilizado es zinalco de fundición con 78% Zn, 19% Al y 3% Cu.

Las propiedades físicas del zinalco son \*\*:

Temperatura de fusión	694 a 754 K
densidad	5.4 gramos/cm <sup>3</sup>
conductividad eléctrica	0.0000059 ohm/cm
conductividad térmica	125.5 W/mK
coeficiente de expansión térmica (entre 290 y 548 K)	25 X 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>

(\*\*) datos tomados del libro "ZINALCO CINCE AÑOS DE INVESTIGACION" del Dr. Gabriel Torres.

### 2.1.1 Preparación del material.

Las muestras se prepararon de la siguiente forma. Se procedió a laminar el zincalco en caliente. Para lo cual fue puesto en el horno a 286 °C, durante 20 minutos y se realizó el laminado hasta un milímetro de espesor.

Posteriormente se cortaron las probetas de acuerdo a las normas internacionales. Las medidas promedio de las probetas fueron de 70mm de largo, 25mm de ancho y 1mm de espesor.

El número de probetas para la caracterización del zincalco fueron 7 piezas.

Las probetas fueron lijadas y pulidas a espejo. También fueron preparadas del mismo modo piezas de material no laminado, sólo cortado con sierra hasta las medidas pertinentes.

Las probetas estuvieron en agua a ebullición por 10 minutos para fomentar la formación de una capa protectora de óxido de aluminio, que tendría de cualquier manera al ser esterilizadas para el uso que se quiere dar.

### 2.1.2 Pruebas mecánicas

Se realizaron pruebas de tensión. Estas pruebas mecánicas fueron llevadas a cabo en una máquina Universal Instron Model 1125. Se obtuvieron los resultados de esfuerzos y deformaciones ingenieriles y reales, aunque, rara vez se requiere de esfuerzo y deformación reales ya que, la diferencia entre las curvas aparece cuando se inicia la estricción, pero cuando ello sucede, el material ya no satisface las condiciones que se requieren para su uso y además de que en la región elástica el esfuerzo ingenieril y el esfuerzo real tienen el mismo valor.

Se estudió además la fatiga del material en forma indirecta, usando la máquina Universal Instron Model 1125.



proporcionando a la probeta empleada un esfuerzo repetitivo positivo.

Se llevó a cabo la prueba de dureza con un durómetro Rockwell B Misava Seiki

#### 2.1.3 Microscopia electrónica de barrido.

Se estudió la superficie de las muestras de zincalco con el objeto de comparar ésta, antes y después de ser sometida a corrosión. Para llevar a cabo esto, se usó el Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-T20.

#### 2.1.4 Difracción de rayos X

Las probetas fueron sometidas a difracción de rayos X en el difractómetro Siemens D500 e identificada con la base de datos del International Centre for Diffraction Data.

## 2.2. PRUEBAS DE CORROSIÓN

El estudio de la corrosión requirió pensar en el tipo de medio que se debería considerar para simular las condiciones del organismo. Los medios o soluciones electrolíticas utilizadas para pruebas de corrosión para un posible implante se muestran en la tabla I (\*\*\*)

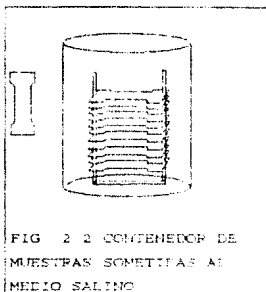
TABLA I

g/L	solución salina	USP	solución Ringer (5)	solución (9)	solución Hank (10)	sol. Tyrode
NaCl	8.77	8.90	6.30	9.01	8.00	8.00
CaCl <sub>2</sub>	-----	0.33	-----	0.546	0.14	0.20
KCl	-----	0.30	0.374	0.298	0.40	0.20
MgCl <sub>2</sub>	-----	-----	0.203	-----	0.10	0.10
6H <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----	-----	-----
MgSO <sub>4</sub>	-----	-----	0.123	-----	0.06	-----
7H <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----	-----	-----
NaHCO <sub>3</sub>	-----	-----	2.44	0.074	0.35	1.00
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	-----	-----	0.071	-----	0.06	-----
2H <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----	-----	-----
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	-----	-----	0.069	-----	0.10	0.05
2H <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Glucosa	-----	-----	-----	-----	1.00	-----

(\*\*\*) datos tomados de la Enciclopedia de Biología.

Se les llama medios fisiológicos a las soluciones utilizadas para sustituir el fluido sanguíneo.

En este trabajo se utilizan las soluciones suero fisiológico con 0.9% de NaCl y 0.01% de glucosa así como la solución de agua destilada con 3% de NaCl, preparada en laboratorio para observar los cambios cuando se aumenta la concentración salina



Se eligió el líquido con 0.9 % debido a que las soluciones que se utilizan regularmente como soluciones fisiológicas contienen aproximadamente esta proporción salina.

### 2.2.1 Caracterización de los líquidos.

La caracterización de los medios es también importante ya que en ellos se notará el producto de corrosión obtenido, que dará información de la reacción ocurrida.

La caracterización de los líquidos se llevó a cabo con análisis químico y con análisis de composición con difracción de rayos X.

Para realizar esta última caracterización se seco el suero a temperatura ambiente y la solución salina en horno a 100 ° C.

### 2.2.2 EXPERIMENTOS DE CORROSIÓN

Ya habiendo caracterizado los medios, se inicia la experimentación para estudiar la tendencia, tipo y velocidad de corrosión.

Para la exposición de las probetas a los medios salinos se llevó a cabo mediante la siguiente operación.

El suero y agua salina se colocaron en diferentes contenedores en los cuales se introdujeron las muestras separadas por unisel, de tal forma que la mayor parte del área de la muestra se encuentra en contacto directo con el medio salino, como se observa en la figura 2.2.

El total de muestras para exposición a los medios son:  
28 probetas y 4 placas

Como se explica brevemente en el capítulo anterior, para comprender el fenómeno de corrosión es necesario llevar a cabo diferentes análisis después de haber expuesto el material al medio, que indiquen el tipo de corrosión que se presenta, que puede ser uniforme, por picaduras, por ataque al grano, por descincificado, etc. Los estudios que se realizaron en este tipo de muestras después de permanecer en el medio corrosivo durante los periodos de 40, 80 y 120 días fueron

a) Pruebas mecánicas: tensión, (esfuerzo-deformación, ductilidad, módulo elástico) y dureza Rockwell B

b) Estudio por microscopía electrónica de barrido. Mediante este estudio se observaron los cambios en la superficie de las muestras. Para realizar las observaciones con microscopio electrónico de barrido, las muestras expuestas a los medios salinos, se limpiaron con ácido acético en ebullición por un minuto, previamente se tomaron fotos con la capa de producto de corrosión. Las tomas se realizaron en los períodos 40, 80 y 120 días.

c) Estudio por difracción de rayos X. Se analizó la superficie de las muestras. El estudio de difracción fue realizado en la superficie de las muestras con la capa de producto de corrosión, así como en los líquidos a los cuales se le realizó un filtrado, los sólidos fueron secados en el horno a 120 °C, el suero a temperatura ambiente y el agua salina a 100 °C en el horno.

Con este trabajo se pudo determinar cuál es el producto de corrosión.

d) Estudio del cambio en el peso durante los períodos de tiempo mencionados. Se limpiaron las muestras con ácido

acético en ebullición para eliminar la capa de producto de corrosión y de este modo determinar la pérdida de peso y por tanto la velocidad de corrosión

e) Estudio electroquímico de las muestras. Se llevó a cabo la exposición de las muestras midiendo el potencial y corriente que aparece con ayuda de un potencióstato Park potencióstato-galvanostato modelo 176 con interfase y EEE 499. Se aplicaron sobrepotenciales para el cálculo de la velocidad de corrosión por este método.

Con los datos ya obtenidos y con nuevos estudios se obtuvieron:

- 1) La tendencia a la corrosión.
- 2) El tipo de corrosión
- 3) la velocidad de corrosión por pérdida de peso.
- 4) la velocidad de corrosión por extrapolación de Tafel.

## CAPÍTULO 3 RESULTADOS

### 3.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL ZINALCO

#### 3.1.1 Resultados de las pruebas mecánicas realizadas.

Los resultados principales de las pruebas mecánicas obtenidas al realizar la prueba de tensión y dureza. Los resultados de las pruebas mecánicas se muestran en la tabla II.

TABLA II

MÓDULO ELÁSTICO	$(120.00 \pm 10.00) \times 10^9 \text{ Pa}^*$
DUCTILIDAD (% ELONGACIÓN) CEDENCIA	$12.907 \pm 0.47$
DUCTILIDAD (% ELONGACIÓN) RUPTURA	$37.962 \pm 3.56$
DUREZA ROCKWELL B	$55.75 \pm 5.3$
ESFUERZO ING. CEDENCIA	$(3.485 \pm 0.251) \times 10^8 \text{ Pa}$
ESFUERZO ING. RUPTURA	$(2.423 \pm 0.53) \times 10^8 \text{ Pa}$
DEFORMACIÓN ING. CEDENCIA	$0.12925 \pm 0.0058$
DEFORMACIÓN ING. RUPTURA	$0.39125 \pm 0.0015$
ESFUERZO REAL CEDENCIA	$(4.0491 \pm 0.283) \times 10^8 \text{ Pa}$
ESFUERZO REAL RUPTURA	$(3.389 \pm 0.677) \times 10^8 \text{ Pa}$
DEFORMACIÓN REAL CEDENCIA	$0.117 \pm 0.00468$
DEFORMACIÓN REAL RUPTURA	$0.321 \pm 0.028$
RESISTENCIA MÁXIMA	$(3.749 \pm 0.321) \times 10^8 \text{ Pa}$

Las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas se muestran en la figura 3.1

\* Dato tomado del artículo "La nueva aleación ZINALCO" del Dr. Gabriel Torres V de la revista Comunicaciones y electrónica de verano de 1960.

### ZINALCO

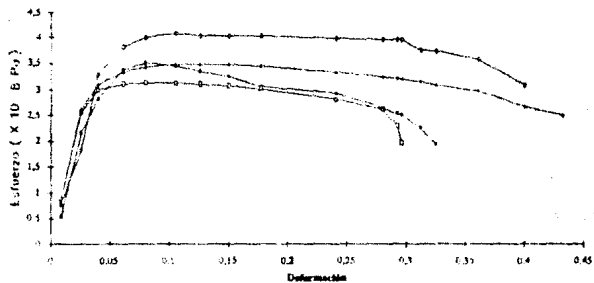


FIGURA 3.1 CURVA ESFUERZO-DEFORMACION PARA EL ZINALCO

### FATIGA

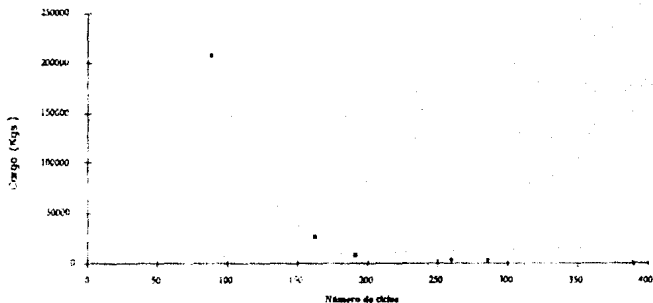


FIGURA 3.2 (a) GRAFICA DE NUMERO DE CICLOS VS. CARGA APLICADA, EN ESCALA LINEAL, EL COMPORTAMIENTO ES LOGARITMICO DEL NUMERO DE CICLOS AL DISMINUIR LA CARGA.

## FATIGA

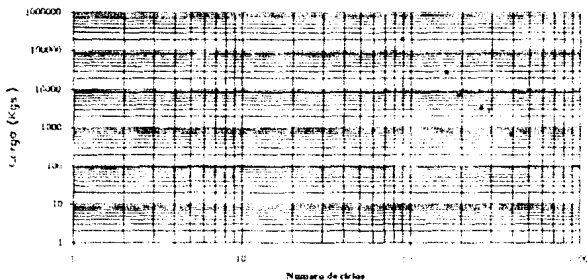


Figura 3.2 GRAFICA DEL LOGARITMO DEL NUMERO DE CICLOS VS EL LOGARITMO DE CARGAS. SE OBSERVA UN COMPORTAMIENTO LINEAL.

Se obtuvo la gráfica de fatiga. (la figura 3.2). La gráfica muestra que el zinalco tiene un comportamiento a la fatiga decreciente de forma suave (logarítmica), al graficar el número de ciclos vs carga en forma lineal.



### 3.1.2. Resultados de las observaciones por microscopía electrónica.

Se encontró:

a) Antes de laminar el material. En zinalco de fundición, se encuentran las fases  $\alpha$  y  $\beta$  en forma laminada y alternada (perlita) así como las fases independientes. Se observa principalmente la fase blanca  $\beta$  y en menor proporción la fase  $\alpha$  (ver fotografía 1).

b) Cuando el material ya ha sido laminado, la estructura laminar (perlítica) se encuentra en menor proporción y las fases  $\alpha$  y  $\beta$  se observan independientes en mayor proporción. Se observa con más claridad la fase blanca rica en zinc ( $\beta$ ) (fotografía 2).

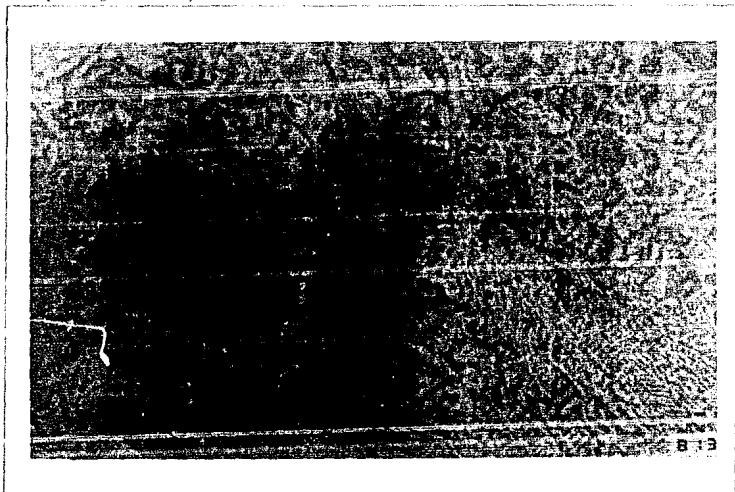
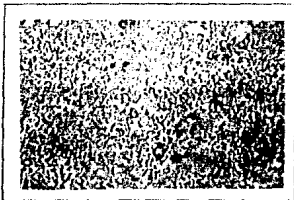


Figura 2. Micrografía de la estructura de zinalco de fundición laminado. Se observa con más claridad la fase blanca rica en zinc ( $\beta$ ) y en menor proporción la fase  $\alpha$ .



En ambos casos la microestructura es de tipo perlítico con algunas fases  $\alpha$  y  $\beta$  aisladas.

FOTO 2 ESTRUCTURA LAMINAR 500X

### 3.1.3. Difracción de rayos X.

La prueba de análisis de la superficie de las muestras de difracción de rayos X se llevó a cabo en el difractómetro Siemens D500 obteniendo el espectro correspondiente al zinalco E.P. (figura 3.3(b)). Se puede observar la presencia de aluminio, zinc y un compuesto de aluminio y cobre (figura 3.3(a)).

#### Caracterización de los medios

Los medios fueron caracterizados por análisis por difracción de rayos X. Para el suero se encuentra que el espectro muestra la presencia preponderantemente de NaCl, como se puede apreciar en la figura 3.4 (a) y una pequeña cantidad de glucosa que se encuentra cerca de la intensidad del ruido. Para el agua salina se identifica sólo el NaCl (figura 3.4(b)).

#### Análisis químico de los líquidos.

Utilizando técnicas químicas se realizó un análisis químico de los líquidos con los que se trabajó. Se midió la alcalinidad, el pH, el oxígeno consumido en medios ácidos y la cantidad de cloruros en las soluciones empleadas.

La alcalinidad se midió con dos métodos distintos: usando la prueba de ácido clorídrico y por el método de versenato disódico.

Los datos resultantes se exponen en la tabla III.

TABLA III

solución	PH	ALCALINIDAD (ppm		OXIGENO CONSUMIDO (ppm)	CLORUROS (ppm)
		CaCO <sub>3</sub> )	(eq. equiv.) (eq. equiv.)		
SUERO	6.8	190.20	159.80	12.405	1.581.5

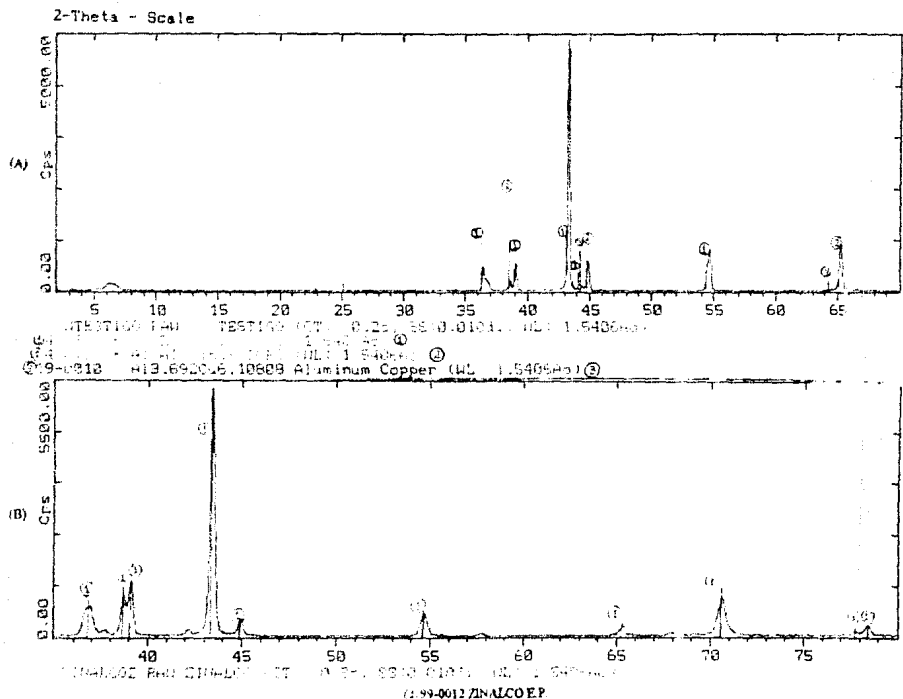


FIGURA 3.3. RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL ZIN ALCO

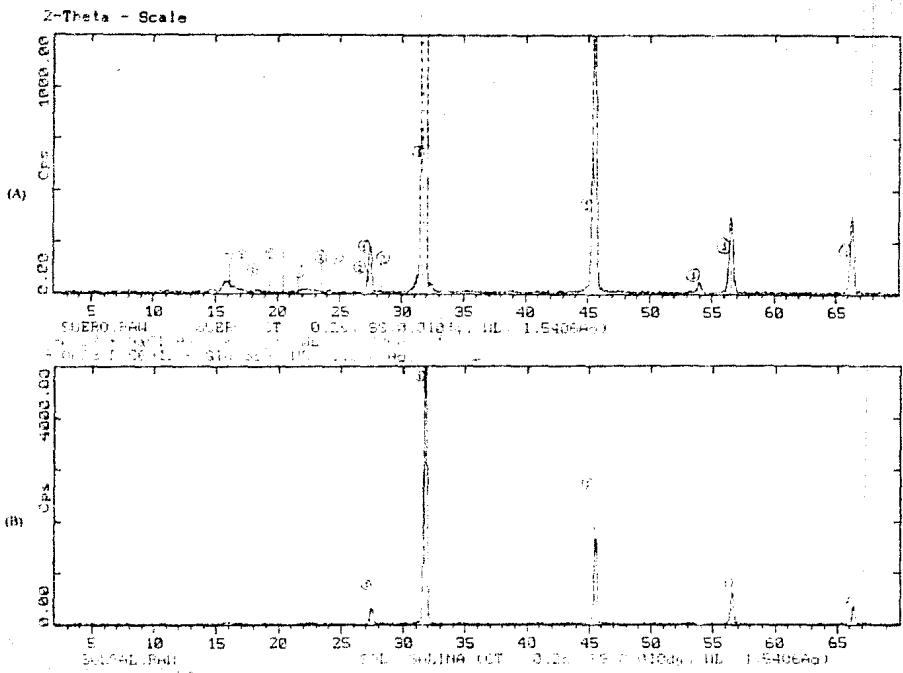


FIGURA 4. RESULTADOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA EL SUERO (A) Y AGUA SALINA (B).

### 3.2 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE CORROSIÓN

Los resultados de los experimentos que se realizaron durante la exposición a los líquidos se presentan a continuación

#### Pruebas Mecánicas

Después de 40, 80 y 120 días se obtuvo lo siguiente

#### PRUEBAS MECÁNICAS

TABLA IV

PRUEBA	SUERO	SUERO	SUERO	AGUA	AGUA	AGUA
	40 DÍAS	80 DÍAS	120 DÍAS	SALINA 40 DÍAS	SALINA 80 DÍAS	SALINA 120 DÍAS
MÓDULO ELÁSTICO (% del valor original)	41.1 ± 7.2	62.30 ± 10.5	65.9 ± 10.5	45.4 ± 7.7	73.0 ± 12.5	95.86 ± 16.2
DUREZA ROCKWELL B	48 ± 4.9	48 ± 4.97	45 ± 4.95	49 ± 5.39	47.5 ± 5.2	43 ± 4.73
% DE ELONGACIÓN CEDENCIA	16 ± 1.21	15.433 ± 0.1	11.711 ± 2.45	14.014 ± 1.83	14.298 ± 1.57	12.46 ± 2.43
% DE ELONGACIÓN RUPTURA	18.496 ± 2.77	25.191 ± 4.28	13.549 ± 2.7	24.851 ± 3.91	19.177 ± 2.83	16.987 ± 1.45
ESFUERZO ING. CEDENCIA ( X 10 <sup>8</sup> Pa.)	3.22 ± 0.375	3.966 ± 0.05	3.202 ± 0.48	3.631 ± 0.47	4.033 ± 0.375	3.002 ± 0.625

ESFUERZO ING. RUPTURA (X 10 <sup>8</sup> Pa.)	3 131 ± 0 240	3 598 ± 0 251	3 05 ± 0 375	2 937 ± 0 625	3 23 ± 0 48	2 81 ± 0 25
DEFORMA- CIÓN ING CEDENCIA	0 16 ± 0 0042	0 154 ± 0 001	0 117 ± 0 025	0 14 ± 0 012	0 143 ± 0 012	0 125 ± 0 01
DEFORMA- CIÓN ING RUPTURA	0 185 ± 0 025	0 252 ± 0 045	0 185 ± 0 0375	0 249 ± 0 031	0 192 ± 0 0625	0 17 ± 0 03
ESFUERZO REAL CEDENCIA (X 10 <sup>8</sup> Pa.)	3 736 ± 0 158	4 579 ± 0 045	3 57 ± 0 535	4 139 ± 0 539	4 512 ± 0 415	3 373 ± 0 674
ESFUERZO REAL RUPTURA (X 10 <sup>8</sup> Pa.)	3 708 ± 0 296	4 494 ± 0 314	3 462 ± 0 425	3 656 ± 0 778	3 831 ± 0 574	3 285 ± 0 31
DEFORMA- CIÓN REAL CEDENCIA	0 148 ± 0 004	0 144 ± 0 001	0 110 ± 0 023	0 131 ± 0 011	0 134 ± 0 0147	0 117 ± 0 009
DEFORMA- CIÓN REAL RUPTURA	0 17 ± 0 0238	0 224 ± 0 038	0 126 ± 0 025	0 222 ± 0 028	0 175 ± 0 056	0 157 ± 0 026
RESISTEN- CIA MÁXIMA (X 10 <sup>8</sup> Pa.)	3 422 ± 0 289	4 09 ± 0 32	3 312 ± 0 431	3 708 ± 0 781	4 11 ± 0 586	3 091 ± 0 321

Las gráficas de esfuerzo-deformación se exponen en la figura 3.5 (a), (b), (c), (d), (e) y (f)

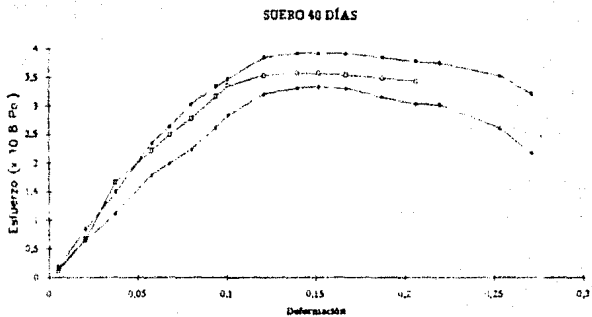


Figura 3.5 (a)

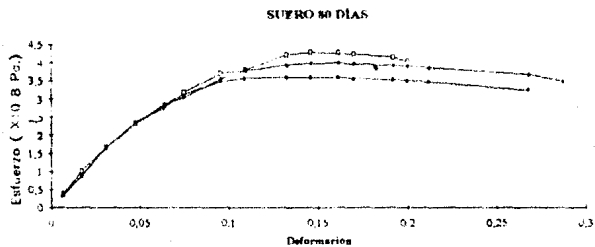


Figura 3.5 (b)



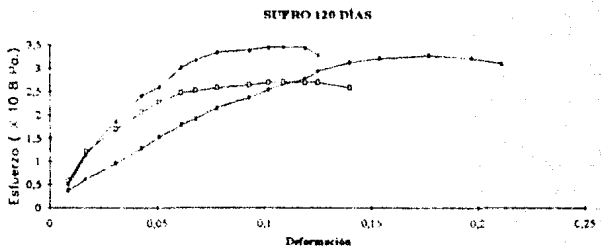


Figura 3.5 (c)

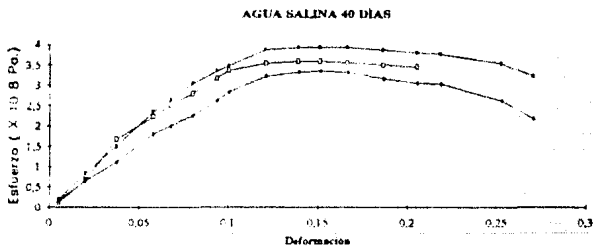


Figura 3.5 (d)

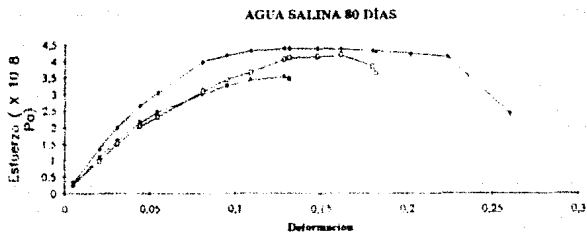


Figura 3.5 (e)

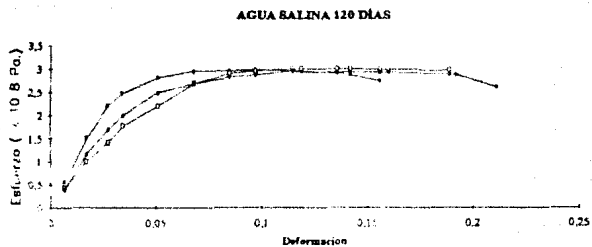


Figura 3.5 (f)

## Microscopia electrónica.

Los resultados básicos se ilustran en las fotografías. La fotografía 1 fue tomada en la superficie de una muestra inmersa en suero aún con la capa de producto de corrosión. El resto de fotografías fueron tomadas con las muestras ya limpiadas.

En los primeros cuarenta días la corrosión en agua salina no se percibe, en cambio en el suero aunque leve se nota en pequeñas zonas. Se encontró en el suero una cantidad de producto de corrosión de 1.115 g del carbonato ya mencionado no disuelto. En el caso de agua salina se encontró 0.16 g del mismo producto.

A los 80 días se encuentra de producto de corrosión 0.350 g de carbonato en el suero y en el agua salina 0.1101 g. En ambos casos la capa de producto de corrosión es más uniforme que la formada en el periodo anterior. En este periodo se observan zonas localizadas de corrosión por disolución de fase  $\beta$  e intergranular. Ver fotografía 2 y 3. En este periodo no se observa una avance de la corrosión del mismo modo que en el periodo pasado.

En el periodo de 120 días, la capa de productos debidos a la corrosión, en ambos casos, está bastante adherida a la superficie del Zinco, fue difícil eliminarla.

La cantidad del producto mencionado, ha disminuido en ambos casos. Para el suero se tiene 0.233 g de carbonato y 0.121 g en el agua salina.

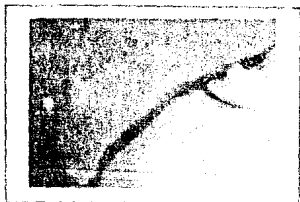


FOTO 1. SUPERFICIE DE UNA MUESTRA SIN LIMPIEZA PREVIA. LA MUESTRA ESTUVO EXPUESTA A SUERO POR 80 DIAS.  
1500 X



FOTO 2. SUPERFICIE DE UNA MUESTRA LIMPIA DESPUES DE UNA EXPOSICION POR 80 DIAS EN SUERO. SE OBSERVA CORROSION INTERGRANULAR Y PREFERENCIAL DE LA FASE  $\beta$ .  
1000 X

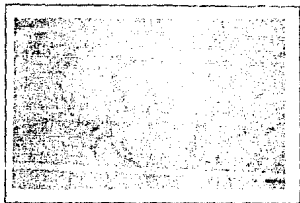


FOTO 3. SUPERFICIE DE UNA MUESTRA DESPUES DE UNA EXPOSICION POR 80 DIAS EN AGUA SALINA. SE OBSERVA CORROSION INTERGRANULAR Y PREFERENCIAL DE LA FASE  $\beta$ , COMO EN EL CASO ANTERIOR.  
750 X

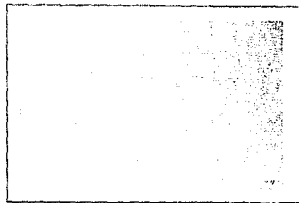


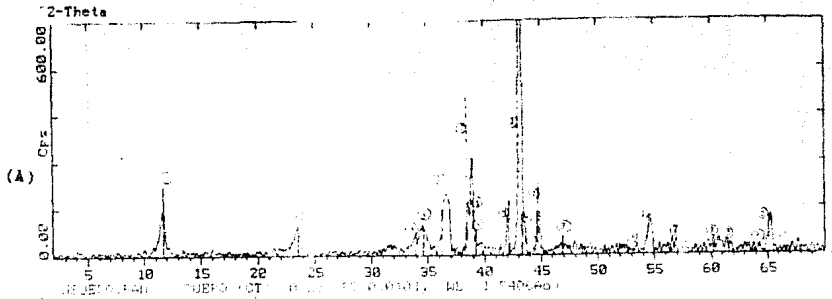
FOTO 4. SUPERFICIE DE UNA MUESTRA DESPUES DE UN PERIODO DE EXPOSICION POR 120 DIAS EN AGUA SALINA. EL ATAQUE QUE PRESENTA ES LIGERAMENTE MAYOR QUE EN EL PERIODO PASADO.  
1500 X

Resultados del análisis por difracción de rayos X  
 El análisis por difracción de rayos X se llevó a cabo en la superficie de las muestras así como en el líquido en el cual se encontró un precipitado el cual también se analizó. Los resultados en la tabla V

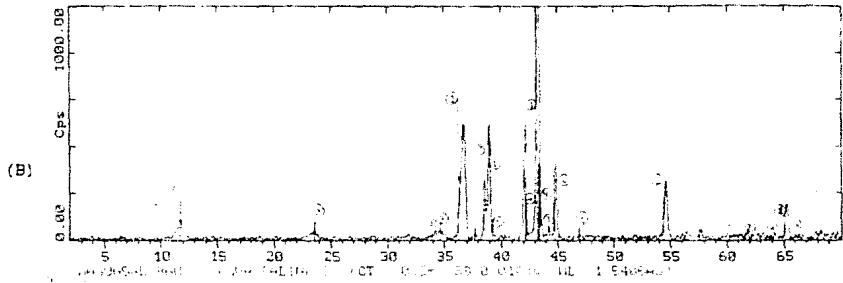
TABLA V

LIQUIDO	SUPERFICIE DE LA MUESTRA	LIQUIDO FILTRADO	SOLIDO OBTENIDO AL FILTRAR
SUERO	ZINALCO. $\bullet \text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\bullet \text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	NaCl. GLUCOSA. SUSTANCIA DESCONOCIDA.	$\bullet \text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . $\text{NaCl} \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ . $\bullet \text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
AGUA SALINA	ZINALCO. $\bullet \text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\bullet \text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 15(\text{OH})_{24} \cdot 37 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$ . $\text{CuAl}_2\text{O}_4$	$\bullet \text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . $\text{NaCl}$ .

\* El espectro de estos compuestos es muy similar, por lo que fue necesario determinar cual de ellos es el que está presente, para lo cual se calcinó una muestra del producto de corrosión y se encontró zinc con los picos de intensidad más altos. (que era de esperarse ya que el zinc es más activo de la aleación), de acuerdo a lo observado en el estudio de microscopia electrónica. Por lo anterior se deduce que el producto de corrosión mayoritario es  $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .



935-0437 • CuZnS (Cu<sub>2</sub>S) (HL: 1.5406) Copper Zinc Sulfide (Hydr.) (HL: 1.5406)  
 935-1152 • CuZnS Copper Zinc (HL: 1.5406Ac)



935-0437 • CuZnS (Cu<sub>2</sub>S) (HL: 1.5406) Copper Zinc Sulfide (Hydr.) (HL: 1.5406)  
 935-1152 • CuZnS Copper Zinc (HL: 1.5406Ac)

FIGURA 16: PÍCTOS DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X DE LAS SUPERFICIE DE LAS MUESTRAS EXPUESTAS A DIÓXIDO DE AZÚCAR (A) Y ALFA GALINA (B)

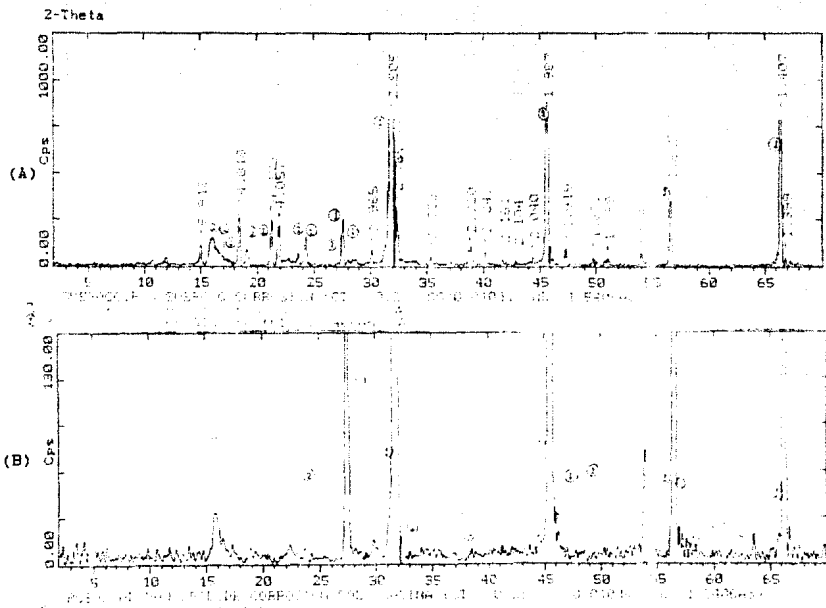


FIGURA 17 ESPECTROS DE DIFRACCIÓN POR RAYOS X DE LOS LÍQUIDOS EN LOS CUALES ESTUVO EN CONTACTO LAS MUESTRAS (A) PLATA Y (B) AGUA SALINA.

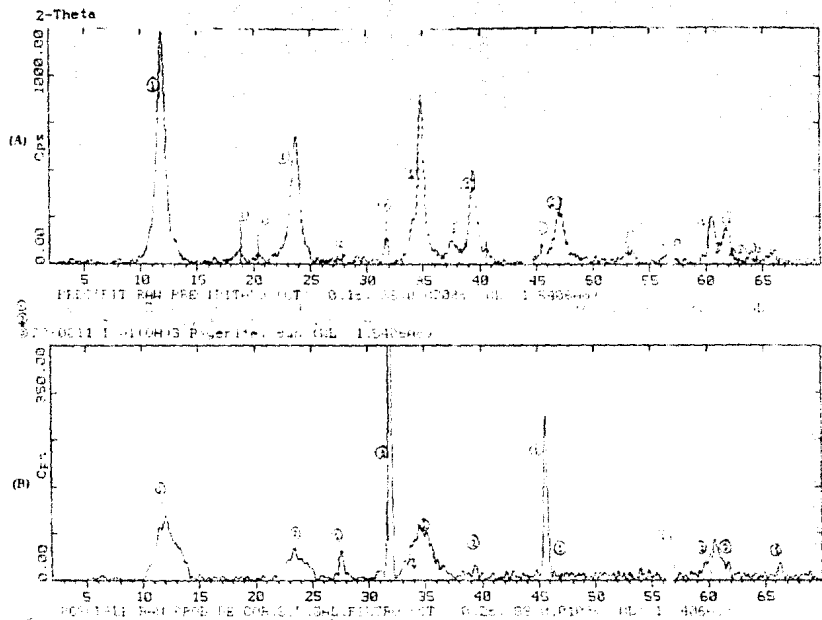


FIGURA 1. ESPECTRO DE DIFRACCIÓN DE R. X. DE LOS SÓLIDOS QUE SE OBTUVIERON AL FILTRAR EL MEDIO. (A) SUEFRO Y (B) BAGAESA.

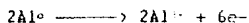
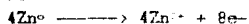
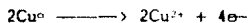


## TENDENCIA A LA CORROSIÓN

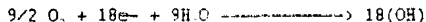
La energía libre de Gibbs proporciona información sobre la tendencia a la corrosión del material. Para medir esta tendencia a la corrosión que presenta el material, es necesario medir el potencial de corrosión del material, para lo cual se introdujo el metal en los electrolitos por separado. La medida se obtuvo usando un voltímetro y como electrodo de referencia se usó un electrodo de platino. Como la energía libre de Gibbs está dada por  $\Delta G = nFE$  se requieren conocer las reacciones que se llevaron a cabo para lo cual se proponen:

Considerando que el producto de corrosión mayoritario es  $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

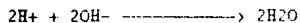
las reacciones anódicas de disolución son:



la reacción catódica es:

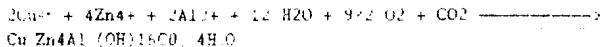


De estas 18 moléculas de  $\text{OH}^-$ , 2 de ellas reaccionan con iones de H que aparecen debido a la reacción:



De lo anterior, se obtienen 18 electrones que se liberan.

La reacción final para formar el producto de corrosión es:



Con estos datos ya se puede calcular la energía libre de Gibbs. Los valores estables de potencial y la energía libre de Gibbs para cada electrolito se muestran en la tabla VI.

TENDENCIA A LA CORROSIÓN  
TABLA VI

ELECTROLITO	POTENCIAL $E_{corr}$ (mV)	CAMBIO DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS $\Delta G = -nFE_{corr}$
SUERO	1001 ± 38	-(1.738.5 ± 65)KJ
AGUA SALINA	1033 ± 51	-(1.794.0 ± 83)KJ

La gráfica de E vs. t en el suero se muestra en la figura 2.6.

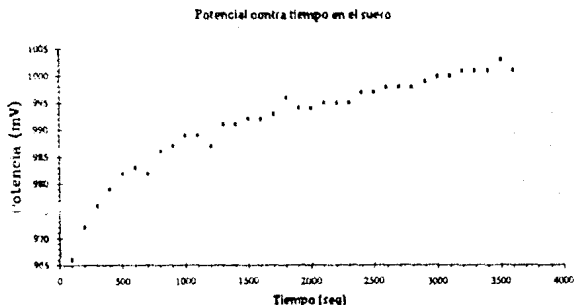


Fig.2.6

En la gráfica se observa que al principio el material tiende a aumentar la tendencia a corroerse, misma que posteriormente empieza a estabilizarse.

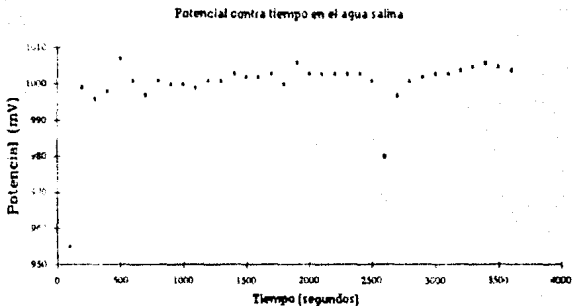


Fig.2.7

Para el caso de agua salina se tienen un comportamiento similar al del suero, la diferencia básica se encuentra en el tiempo en que sucede el cambio en el potencial, sucede con mayor rapidez, por lo que se puede afirmar el mismo se produce en menor tiempo sumergido en agua salina comparado muestras del mismo material sumergidas en el suero.

#### VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Para el cálculo de la velocidad de corrosión se llevaron a cabo dos curvas distintas, por pérdida de peso y por extrapolación de Tafel.

#### VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PÉRDIDA DE PESO.

Para éste cálculo fue necesario realizar la limpieza del material corroído, para lo cual se hicieron pruebas previas para determinar qué solvente del producto de corrosión era conveniente, ya que no debe atacar al material. Se propuso el ácido acético al 5 % en ebullición, y se llevó a cabo el tratamiento para diferentes tiempos. Se observó que en

exposición de medio a un minuto (dependiendo de la solución y período de exposición) era suficiente para eliminar la capa de producto de corrosión.

Los resultados de las pruebas se muestran en la tabla VII:

TABLA VII VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR PÉRDIDA DE PESO

PERIODOS DE MEDICIÓN	40 DÍAS	80 DÍAS	120 DÍAS
VELOCIDAD DE CORROSIÓN SUERO (ampy)	0.038 ± 0.004	0.0976 ± 0.01	0.0421 ± 0.004
VELOCIDAD DE CORROSIÓN AGUA SALINA (ampy)	0.0216 ± 0.002	0.0217 ± 0.002	0.022 ± 0.002

#### VELOCIDAD DE CORROSIÓN POR EXTRAPOLACIÓN DE TAFEL

Para el cálculo de la velocidad de corrosión por el método de extrapolación de Tafel se realizaron pruebas con muestras sin exponerlas al electrolito. Se midió el área de cada muestra. Se sometieron a corrosión en las distintas soluciones, donde con ayuda del potencióstato ya mencionado se les aplicaron varios y diferentes sobrepotenciales, midiendo las corrientes generadas. Los resultados se muestran a continuación:

TABLA VIII

LÍQUIDO	$j_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	VELOCIDAD DE CORROSIÓN (ampy)
	2.5 ±	0.001078 ±
SUERO	0.125	0.00005
AGUA	2.02 ±	0.0012 ±
SALINA	0.101	0.00005

Las gráficas de densidad de corriente contra potencial se muestran en la figuras 2.8 (a), (b), (c), para suero y 2.8 (d), (e) y (f) para el agua salina.

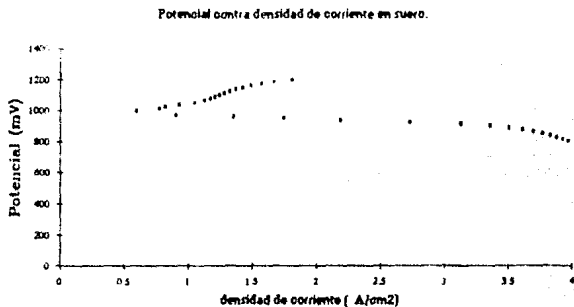


Figura 2.8(a)

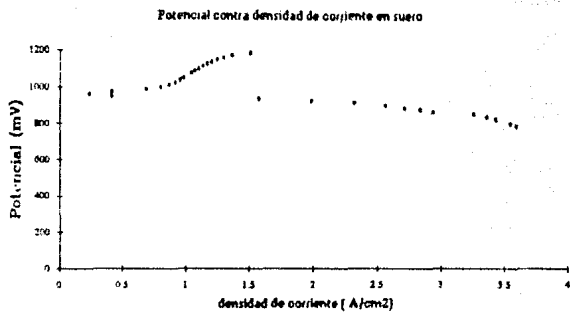


Fig.2.8 (b)

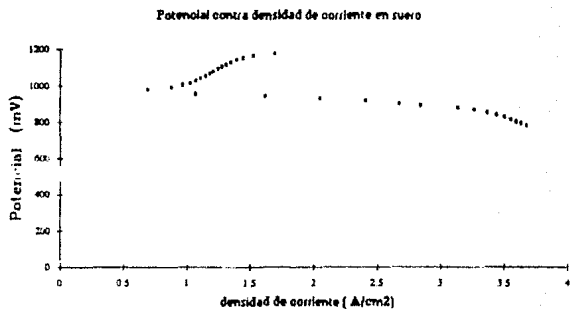


Fig.2.8 (c)

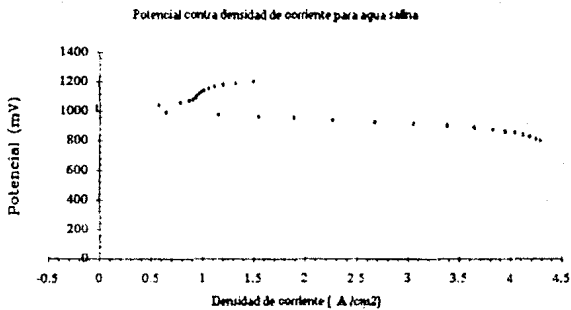


Fig.2.8 (d)

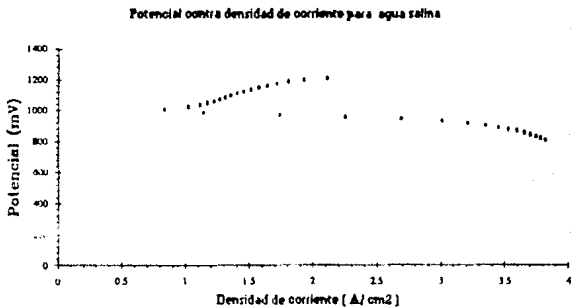


Fig. 2.8 (e)

Potencial contra densidad de corriente para agua salina

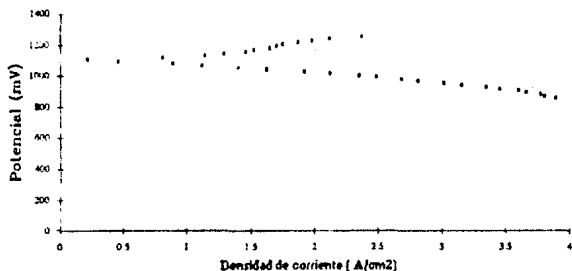


Fig. 2.8 (f)

De las gráficas se puede concluir que el material tiende a pasivarse, se observa más claramente en la figura 2.8 (d) para el caso del agua salina, y para el caso del suero, es ilustrativa la figura 2.8 (b), ya que se tiene una zona de la curva anódica donde al aumentar el potencial se mantiene casi constante la densidad de corriente o al menos aumenta en mucho menor proporción.



## DISCUSIÓN

Existen varios aspectos que se requieren discutir, uno de ellos es el resultado de las pruebas mecánicas.

Las propiedades mecánicas no se afectan de forma importante. Al realizar la prueba de tensión, debido a los daños de la corrosión se observa alteración en los valores de ruptura por los daños por corrosión y no por la alteración de las propiedades mecánicas. El módulo de elasticidad se ve afectado por la exposición a los medios en ambos casos, disminuye pero vuelve a recuperar su valor por lo que se puede afirmar que la rigidez del material disminuye pero se recupera en el tiempo, aunque no de forma importante ya que continúa en el orden de magnitud. El resto de propiedades mecánicas permanece prácticamente constante. Por lo anterior, se puede afirmar que no hay corrosión por deszincificado, lo cual es muy importante ya que afecta a algunas aleaciones de zinc dejando el material poroso y dejaría el material inservible para lo que nosotros queremos utilizarlo.

Por lo observado en microscopia electrónica, hay corrosión por disolución en la fase  $\beta$  e intergranular en zonas localizadas, pero el proceso desacelera debido a la formación de la capa de producto de corrosión.

La reacción de corrosión que dió origen al carbonato  $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  que cubre la superficie de las muestras se llevó a cabo con la intervención del  $\text{CO}_2$  de la atmósfera y no con el  $\text{CaCO}_3$  del agua, lo anterior se afirma ya que el suero contiene un 100-130 ppm de este compuesto y el agua utilizada para la solución salina entre 30-50 ppm, de tal forma que no era posible que se formara más de un gramo de dicho carbonato en el caso del suero y casi medio gramo para el agua salina. El resto de producto de corrosión

incluido el compuesto que no se identificó, considerando que los picos de intensidad en el espectro de difracción de rayos X son pequeños, y por las cantidades obtenidas, se consideran no importantes.

La velocidad de corrosión por pérdida de peso en el suero aumenta para luego disminuir, debido a la pasivación por la capa de producto de corrosión.

La velocidad de corrosión en el agua salina por el mismo método no tiene el mismo comportamiento, en los periodos estudiado se tiene un valor casi constante; en microscopia se observó un crecimiento más lento que en el suero.

La velocidad de corrosión por extrapeleación de Tafel, para el caso del suero es de 0.0010  $\text{mmpy}$  y para la solución salina de 0.0012  $\text{mmpy}$ , es decir de un orden menor que con el otro método.

Los valores por los diferentes métodos difieren y se debe a que probablemente durante manipulación y la limpieza de las muestras se disolvió parte del material levemente aún cuando en las pruebas no sea observado, podemos decir que debido a la capa de óxido que tenían las muestras sin corrosión no permite observar ataque con la solución utilizada para limpiar pero si sucede en las muestras corroidas. Esa disolución conduce al cálculo de una velocidad mayor a la real.

Aún considerando los valores más altos la velocidad de corrosión para los dos casos estudiados, es pequeña.

Considerando que el zincado estudiado era de fundición, para evitar la disolución de la fase  $\beta$  se puede realizar tratamientos térmicos en el material para disminuir los daños por corrosión.

Como las pruebas fueron realizadas "in vitro", cabe discutir si estos datos pueden considerarse como si se hubiesen realizado "in vivo".

Científicos del área de biomateriales han estudiado otras aleaciones, considerando ambos casos: "in vivo" e "in vitro", y sus resultados son los siguientes:

Varios científicos han encontrado que la razón de corrosión de las aleaciones "in vivo" es generalmente de un orden de magnitud menor a las a las mediciones "in vitro".

En pocos casos se han reportado velocidades de corrosión mayores para las pruebas "in vivo" con respecto a las realizadas "in vitro".

Por lo anterior, se puede concluir que el estudio de corrosión realizado "in vitro" da resultados similares o quizá la velocidad de corrosión es mayor a la que se obtiene "in vivo". Una razón por la cual el resultado de que la velocidad de corrosión pueda ser mayor "in vitro" es que, dentro del organismo el tejido vivo cubre al objeto introducido, en este caso una placa metálica, lo cual es como una película protectora que, cubre el material e impide el contacto con el fluido sanguíneo por lo que disminuye la velocidad de corrosión.

## CONCLUSIONES

-El resultado de energía libre de Gibbs negativa para los dos casos, indicó que el proceso de corrosión se llevaría a cabo.

-No se encontró corrosión por descincificado.

-El tipo de corrosión que se presenta principalmente es galvánica por disolución de la fase  $\beta$ , y en menor proporción, ataque al borde de grano.

-La velocidad de corrosión en ambos líquidos es muy pequeña, considerando que el valor es menor a 0.5 mpy. En ambos casos se observa una conducta electroquímica tendiente a pasivarse, por lo que en este aspecto los resultados son favorables.

ESTA TESIS HA DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

# APENDICE TABLA DE MÉTODOS PARA DISOLVER PRODUCTOS DE CORROSIÓN EN DIFERENTES MATERIALES

TABLE 2 - Methods for Chemical Cleaning of Corrosion Test Specimens After Exposure

Material	Chemical	Time	Temperature	Remarks
Aluminum and Aluminum Alloys	10% HNO <sub>3</sub>	2-3 min	Room	Follow by light scrub
	or 2% CrO <sub>3</sub> , 5% H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> Soln	10 min	175-185 F (79-85 C)	Used when oxide film resists HNO <sub>3</sub> treatment. Follow by 10% HNO <sub>3</sub> treatment previously described.
Copper and Copper Alloys	1% 20% HCl	2-3 min	Room	Follow by light scrub
	or 5-10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2-3 min	Room	Follow by light scrub
Lead and Lead Alloys	1% acetic acid	10 min	Boiling	Follow by light scrub Removes PbO <sub>2</sub>
	or 5% ammonium acetate	5 min	Hot	Follow by light scrub Removes PbO <sub>2</sub> and/or PbSO <sub>4</sub>
	or 80 g/l NaOH 50 g/l mannitol, 0.62 g/l hydrarum sulfate	30 min, or until clean	Boiling	Follow by light scrub
Iron and Steel	20% NaOH, 200 g/l zinc dust <sup>(1)</sup>	5 min	Boiling	
	or conc. HCl, 50 g/l SnCl <sub>2</sub> + 20 g/l SnCl <sub>4</sub>	Until clean	Cold	
Magnesium and Magnesium Alloys	15% CrO <sub>3</sub> , 1% Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> Soln	15 min	Boiling	
Nickel and Nickel Alloys	1% 20% HCl	Until clean	Room	...
	or 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Until clean	Room	...
Stainless Steel	10% HNO <sub>3</sub>	Until clean	140 F (60 C)	Avoid contamination with chlorides.
Tin and Tin Alloys	15% Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	10 min	Boiling	Follow by scrubbing
Zinc	10% NH <sub>4</sub> Cl	5 min	Room	Follow by light scrubbing
	followed by 5% CrO <sub>3</sub> , 1% AgNO <sub>3</sub> , 5% Zn	20 sec	Boiling	...
	or Saturated ammonium acetate	Until clean	Room	Follow by light scrub
	or 100 g/l NaCN <sup>(2)</sup>	15 min	Room	...

<sup>(1)</sup> For a list of other zinc dust chemicals see *Materials Protection*, July, 1967.

<sup>(2)</sup> Do not use cyanide solutions on specimens of the type exposed to a corrosive atmosphere. This is because the cyanide will be taken up and deposited on these materials.

## BIBLIOGRAFÍA

-THE FUNDAMENTALS OF CORROSION  
J.C. SCULLY  
PERGAMON PRES 3a EDICION

-CORROSION MECHANICS  
ED. FLORIAN MANSFELD  
MARCEL DOKKER, INC NEW YORK BASEL

-ELECTRODEPOSITION AND CORROSION PROCESSES  
J.H. WEST  
VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY LTD

-CORROSION AND DEGRADATION OF IMPLANT MATERIALS  
SYRETT/ACHRYA EDITORES  
ASTM STP684

-CORROSION Y OXIDACION .FUNDAMENTOS  
JOHN M. WEST  
LINUSA

-NATIONAL ASSOCIATION OF CORROSION ENGINEERS  
NACE STANDARD TM0169-76  
ITEM No. 53003

-BIOMATERIALS, CORROSION AND WEAR OF  
STANLEY A. BROWN

-CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE METHANOL SYNTHESIS  
.PREPARATION OF Cu-Zn-Al MIXED OXIDES VIA HYDROTALCITE-LIKE  
PRECURSORS.  
C. BUSETTO  
G. DEL PIERO  
G. MANARA  
JOURNAL OF CATALYSIS

-CORROSION AND CORROSION CONTROL AN INTRODUCTION TO CORROSION  
SCIENCE AND ENGINEERING  
HERBERT H. UHLIG  
JOHN WILEY AND SONS INC. NEW YORK LONDON

-BIOCOMPATIBILIDAD DE ORTHOPEDIC IMPLANTS  
DAVID F WILLIAM  
VOLUMEN II  
CRC PRESS INC  
BOCA RATON , FLORIDA

-CORROSION OF ORTHOPEDIC IMPLANT  
D. F. WILLIAM  
VOLUME I  
CRC PRESS INC  
BOCA RATON . FLORIDA

-FISICOQUIMICA  
GILBERT W. CASTELLAN  
FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO, S. A.

-PROPIEDADES TERMODINAMICAS  
JERE H. BROPHY  
ROBERT M. ROSE  
JOHN WULFF  
V. II  
EDITORIAL LIMUSA

-AN INTRODUCTION TO METALLURGY  
A. H. COTTRELL  
EDWARD ARNOLD (PUBLISHERS)

-ZINALCO ONCE AÑOS DE INVESTIGACION SOBRE ESTA ALEACION.  
GABRIEL TORRES V.  
OEA

-ELECTRON MICROSCOPY AND MICROANALYSIS OF CRYSTALLINE  
MATERIALS  
J. A. BELK  
APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD  
LONDON

-THE PRINCIPLES OF ENGINEERING MATERIALS  
CRAIG R. BARRETT  
WILLIAM D. NIX  
ALAN TETELMAN  
PRENTICE-HALL INC

-ELEMENTS OF MECHANICS OF MATERIALS  
GEFNER A. OLSEN  
PRENTICE-HALL INC  
1966

-ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION  
B.D. CULLITY  
ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC

-NOTAS DE FÍSICA  
NOTAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA  
M.J. YACAMAN, A. GÓMEZ D. ROMEU, R. RIOJA  
INSTITUTO DE FÍSICA, UNAM

-FORMACIÓN DE IMÁGENES EN EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO  
RAFAEL BARRIOS PAREDES  
UNAM.

-APPLICATION NOTE CORR 1  
EG AND PRINCETON APPLIED RESEARCH.

-TRES MÉTODOS PARA EVALUAR LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN  
YUNNY HEAS VONG  
INGENIERÍA HIDRÁULICA EN MÉXICO /ENERO-ABRIL 1991

-CORROSIÓN EN HENDIDURAS  
JAVIER ÁVILA, ENRIQUE MARTÍNEZ  
CORROSIÓN/VOL 3/ MARZO 1992/Nº. 4

-CORROSION OF SURGICAL IMPLANTS  
M. TRASNEL, H.F. HILDEBRAND, A. IOST

-MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS CUALITATIVOS  
J. A. GONZÁLEZ

-LA NUEVA ALEACIÓN, EL ZINALCO  
DR. GABRIEL TORRES V.  
REVISTA COMUNICACIONES Y ELECTRÓNICA  
VERANO DE 1990.

-TEORÍA Y PRÁCTICA DE LA ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X  
J. BERNÚDEZ POLONIO  
EDITORIAL ALHAMBRA.