

3  
2EJ



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

DETERMINACION DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION  
DE LA ALEACION 80% Zn- 18% Al 2% Cu, PARA  
APLICACIONES EN BIOMATERIALES.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A  
FELIPE ALVARADO LOPEZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule  
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la  
Facultad de Ciencias  
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:

DETERMINACION DE LA RESISTENCIA A LA CORRUSION DE LA ALEACION 80% Zn- 18% Al-  
2% Cu, PARA APLICACIONES EN BIOMATERIALES

realizado por ALVARADO LOPEZ FELIPE

con número de cuenta 8437498-1 , pasante de la carrera de FISICA.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

DRA. MARIA CRISTINA PIÑA BARBA

Director de Tesis

Propietario

FIS. MARIA LUISA MARQUINA FABREGA

Propietario

FIS. MARTIN FLORES MARTINEZ

Propietario

DR. JOAN GENESCA LLONGUERAS

Suplente

DR. JULIO JUAREZ ISLAS

Suplente

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA  
Coordinador de Licenciatura

A mis padres, Aurora López y José Antonio Alvarado<sup>†</sup> por darme la vida y guiarme por el camino correcto.

A mis hermanos José Antonio<sup>†</sup>, María del Refugio, Aurora, Pedro, Martha, Isabel, Rosario y Ricardo por su apoyo brindado.

**A Marina por su valioso apoyo, por motivarme siempre en lo que me gusta hacer, por ser como es, por su sonrisa incesante que me llena de optimismo y por ser mi principal inspiración.**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Dra. Cristina Piña por la dirección de este trabajo, su completo apoyo y su paciencia.

Al Dr. Gabriel Torres Villaseñor por la motivación y su valioso apoyo en esta investigación.

Al Dr. Joan Genescá por sus comentarios y discusiones en torno a este trabajo, al I.Q. Carlos Rodríguez por su amable ayuda y tiempo brindados, a Elizabeth, Benito y Karina por su valiosa ayuda, al Sr. Eduardo Caballero por su apoyo técnico, al Fís. Martín Flores por su ayuda y revisión del trabajo, a Israel Sánchez, Consuelo, Adrián y Martha quienes de alguna manera contribuyeron para la realización de este trabajo.

A la UNAM y todas sus instituciones que me han ayudado en mi formación.

A la D.G.A.P.A. por el apoyo económico brindado.

## ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO 1. BIOMATERIALES	
1.1 Biomateriales y biocompatibilidad.....	5
1.1.1 Características Físico-químicas.....	5
1.1.2 Características Médico-biológicas.....	6
1.2 Tipos de biomateriales.....	7
1.2.1 Materiales metálicos y aleaciones metálicas.....	7
1.2.2 Polímeros.....	7
1.2.3 Cerámicos.....	8
1.2.4 Compuestos.....	8
1.3 Metales.....	8
1.3.1 Estructura.....	9
1.3.2 Formación metálica.....	12
1.3.3 Aleaciones.....	14
1.3.4 Eutécticos y eutectoides.....	14
1.4 Propiedades mecánicas fundamentales de los metales.....	15
1.4.1 Límite de proporcionalidad.....	17
1.4.2 Límite elástico.....	17
CAPÍTULO 2. CORROSIÓN	
2.1 Corrosión metálica.....	19
2.2 Importancia de la corrosión.....	20
2.3 Mecanismos de corrosión.....	20
2.3.1 Ataque uniforme.....	21
2.3.2 Corrosión puntiforme o de picadura.....	21
2.3.3 Corrosión por fisura.....	22
2.3.4 Corrosión intergranular.....	22
2.3.5 Corrosión galvánica.....	22
CAPÍTULO 3. PRINCIPIOS DE CORROSIÓN ACUOSA	
3.1 Descripción.....	23
3.1.1 Oxidación y reducción.....	25
3.2 Tendencias de las reacciones químicas.....	26
3.3 Curvas de polarización.....	26
3.4 Cinética electroquímica.....	30

CAPÍTULO 4. EXPERIMENTACIÓN.....	34
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
CONCLUSIONES.....	60
APÉNDICE A.....	61
APÉNDICE B.....	66
APÉNDICE C.....	67
APÉNDICE D.....	68
REFERENCIAS.....	70

## INTRODUCCIÓN

A través de la historia del hombre se han hecho intentos por utilizar materiales artificiales o naturales para reparar o restaurar alguna función y apariencia perdida de una o varias partes del cuerpo. Dentaduras y ojos de vidrio, por ejemplo, han sido las más comunes por cientos de años. La siguiente tabla es un compendio general de los materiales con aplicaciones clínicas y las fechas en que se comenzaron a utilizar:

AÑO	REFERENCIA	SUSTANCIA
a.C.	China y Egipto	Reemplazos de diente de piedra y marfil.
1565	Patronio	Oro
1666	Fabricio	Oro y marfil
1775	Pujol	Bronce
1827	Rodgers	Plata
1829	Levert	Platino
1860's	Lister	Asepsia
1902	Lambolie	Tantalio
1912	Sherman	Acero inoxidable
1934	Barber	Polimetilmetacrilato
1936	Venable	Aleación de cobalto
1951	Leventhal	Titanio
1962	Smith	Cerámicas de óxido de Aluminio
1960's	Bokros	Grafito
1970's	Driskell, Degroot y Jarko	Hidroxiapatita.

Tabla I. Historia de materiales usados para la reconstrucción o sustitución de tejidos<sup>(1)</sup>

En el momento en que un material se introduce al organismo se encuentra en un medio fisiológico con el que comienza a interaccionar, esto es, el

medio fisiológico actúa sobre el material y el material sobre el medio resultando una reacción de superficie.

El material puede experimentar cambios inducidos por la presencia del medio alterando la composición química de la microestructura en la interface.

La naturaleza de la respuesta del medio biológico en contacto con el material depende de la naturaleza del material, de su forma, de su localización con respecto al tejido involucrado a éste, su función mecánica y variables fisiológicas como edad, sexo, estatus farmacológico, salud, etc. de la persona a la cual se le introduzca el material<sup>(2)</sup>.

La presencia de un material ajeno al organismo o tejido puede provocar alteraciones en el mismo, que van desde una leve inflamación hasta efectos cancerígenos o mutagénicos a mediano o largo plazo; es por esto que se deben hacer estudios físico-químicos y médico-biológicos del material para determinar si este es "biocompatible" o no.

Dentro de los estudios físico-químicos se encuentra aquél que determina la degradación de los metales en un ambiente corrosivo, y un método para determinar el comportamiento de los metales y aleaciones en un medio acuoso, es el de la polarización anódica en el cual se fuerza al material para que sufra oxidación reflejada en una corriente que se puede medir.

En este trabajo se realizaron polarizaciones a distintos materiales para obtener su comportamiento en sueros fisiológicos y determinar si pueden utilizarse como biomateriales desde el punto de vista de la corrosión que sufren en dichos electrolitos. Las curvas de polarización obtenidas muestran que existe una zona de pasivación pero con corrientes mayores que las obtenidas en una muestra de material control, acero 316L, utilizado comúnmente en implantes metálicos. También se recubrió Zinalco (se dan detalles de esta aleación en uno de los apéndices) con TiN/Ti a manera de reducir la tendencia y velocidad de corrosión del material y, del cual, se observó que tal capa queda prácticamente intacta después de las pruebas efectuadas.

# CAPÍTULO 1

## BIOMATERIALES

### 1.1 Biomateriales y biocompatibilidad

Biocompatibilidad es el término utilizado para describir la característica de los materiales que, al ser introducidos en el organismo no causan efectos adversos en él. Cuando un material, cualquiera que sea su naturaleza, es utilizado en el tratamiento de pacientes por un tiempo relativamente largo de tal manera que la interacción entre el tejido con el cual se encuentre en contacto y el propio material es un factor importante para el éxito del tratamiento, y además es considerado biocompatible, se le denomina "biomaterial"<sup>(2)</sup>. El propósito de un biomaterial es una parte o una función del cuerpo de una forma segura, confiable, económicamente y fisiológicamente aceptable. Al principio, cuando se empezaron a utilizar los materiales para estos propósitos, se experimentaba con pruebas y errores, las cuales condujeron a la determinación de las características principales que debe tener un biomaterial. Es necesario entonces, determinar las características del material y de las más importantes se tienen las siguientes:

#### 1.1.1 Características Físico-Químicas

*Composición.* Se deben conocer los elementos químicos que forman el material ya que algunos son tóxicos al organismo cuando se implantan solos; sin embargo, existen casos en los que no lo son cuando se encuentran en combinación con otros elementos químicos.

*Mecánicas.* El material debe tener una resistencia a la tensión y compresión de manera que sea capaz de aguantar los esfuerzos a los que pueda estar sometido en el organismo y no sufrir fracturas, esto es, de acuerdo al tejido que se quiera substituir.

*Estructura.* Es importante determinar la posible interacción que presente un biomaterial con el organismo, para lo cual, nos ayuda el conocer su estructura.

Las propiedades mecánicas del material dentro del organismo, al substituir un tejido u órgano, son importantes y como se encuentran estrechamente ligadas con la estructura del material, es útil conocerla.

*Densidad.* Dentro de los biomateriales metálicos se tiene que considerar la densidad sobre todo en los casos en que ésta es mayor que la del tejido a reemplazar aunque es más importante tomar en cuenta la resistencia a las fuerzas a las que se someta una vez implantado el material.

*Degradación.* El material se degrada dentro del organismo y los productos de ésta pueden llegar a ser tóxicos. La rapidez de degradación y los efectos adversos que pueda provocar son un factor importante en la determinación de la utilidad o no utilidad del material como "biomaterial". La corrosión es la degradación que sufren los materiales metálicos cuando se encuentran en un medio. El metal o aleación se disocia, mediante una reacción de oxidación, en iones y electrones mientras que el medio se reduce en una reacción de reducción.

### **1.1.2 Características Médico-Biológicas**

Las características Médico-Biológicas se determinan con las siguientes pruebas:

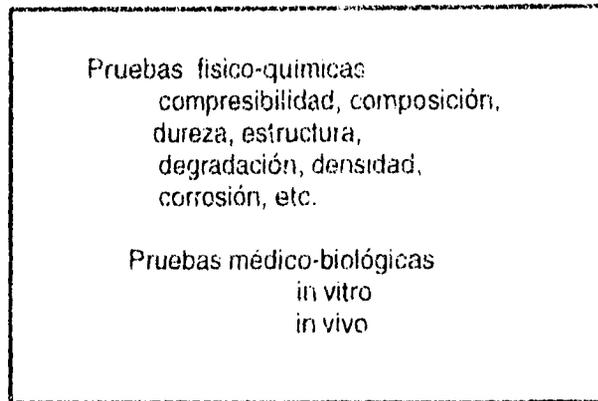
Pruebas "*in vitro*". Estas se realizan en cultivos de células para determinar el grado de toxicidad, entre otras cosas, que el material pueda causar al organismo en el cual se implantará.

Pruebas "*in vivo*". Se realizan en animales colocándolo el material en sitios predeterminados para ver la reacción que presenta en su organismo observando comportamiento, salud y estado de ánimo.

En general un biomaterial ideal debe ser:

- 1.-Bioquímicamente compatible. No tóxico, no irritable, no causar alergias y no ser cancerígeno.
- 2.-Biomecánicamente compatible. No debe tener problemas mecánicos con el tejido que lo rodea.
- 3.-Bioadhesivo según el lugar en donde se implante<sup>(3 b)</sup>.

Todos los estudios multidisciplinarios de un biomaterial deben considerarse para el mejor aprovechamiento, uso y mejoras de los implantes como se muestra en la siguiente tabla <sup>(3 b)</sup>



## 1.2 Tipos de biomateriales

Actualmente existe una gran variedad de biomateriales que pueden clasificarse en cuatro grupos y tienen distintos usos según su composición. Estos grupos son:

### 1.2.1 Materiales metálicos y aleaciones metálicas

Son los materiales que más se han usado para la sustitución de hueso ya que por su característica de dureza y resistencia mecánica cubren las necesidades para la fabricación de prótesis de cadera, placas craneanas, tornillos y clavos, implantes dentales, etc. Los metales más utilizados actualmente son el acero inoxidable 316L, de pureza quirúrgica 316LVM, Titanio, aleaciones de Ti como Ti-6Al-4V y aleaciones de Co-Cr-Mo.

### 1.2.2 Polímeros

Los polímeros biomédicos se pueden caracterizar en elastómeros y plásticos. Por su característica física de deformarse y volver a su estado inicial, se utilizan para fabricar prótesis maxilofaciales, corazones artificiales y válvulas cardíacas ; también se utilizan en cirugía reconstructiva, lentes de contacto y suturas. Algunos polímeros comúnmente utilizados son el poliéster, silicón elástico, acetato de celulosa, resinas epóxicas y polietilenos.

### **1.2.3 Cerámicos**

Las cerámicas más utilizadas actualmente son la hidroxiapatita, la alúmina y los óxidos de aluminio, calcio y fósforo. Se utilizan esencialmente como sustitutos de hueso, en reparación de fracturas óseas, implantes dentales, recubrimiento de prótesis metálicas, etc. El TiN es un cerámico que, en los últimos años, se utiliza como recubrimiento de prótesis dentales para mejorar la biocompatibilidad de éstas.

### **1.2.4 Compuestos**

Se desarrollan para combinar propiedades de dos o más materiales de los anteriores con el fin de mejorar su uso y biocompatibilidad y utilizarlos en prótesis ortopédicas, tornillos y clavos.

Este trabajo está dirigido en una de las partes que constituyen la caracterización de materiales para la sustitución de hueso; en particular de la aleación metálica: Zinalco<sup>(D)</sup>.

### **1.3 Biomateriales metálicos**

Uno de los principales problemas que se enfrentan en la implantación de prótesis ortopédicas es la degradación que estas sufren dentro del organismo al verse envueltos en un medio agresor.

La naturaleza de la agresión está en relación directa con la estructura que tenga el metal de manera que es importante conocer algunas características de estos.

De los ciento seis elementos naturales conocidos, ochenta y dos tienen propiedades metálicas definidas y solo dieciocho tienen propiedades no metálicas<sup>(4)</sup> los seis restantes son clasificados como metaloides.

Los metales se caracterizan porque:

- a) Todos (excepto el mercurio) son sólidos a temperatura ambiente.
- b) Son generalmente duros comparados con la mayoría de los no metales, pero al mismo tiempo tienen propiedades de maleabilidad y ductilidad las cuales no poseen los no metales.

- c) Tienen comunmente altas densidades relativas.
- d) Son excelentes conductores de la electricidad y del calor mientras que los no metales son malos conductores.
- e) Tienen menores calores específicos que los no metales y son difíciles de penetrar con R-X.

Mientras que las características anteriores junto con sus propiedades térmicas y magnéticas especifican usos especiales que se les puede dar a los metales, no son sino las propiedades mecánicas de esfuerzo, ductilidad y resistencia las que finalmente determinan su uso.

### 1.3.1 Estructura

Todos los elementos químicos pueden existir como sólidos, líquidos o gases dependiendo de las condiciones de presión y temperatura prevaletentes y, a su vez, las sustancias sólidas pueden ser clasificadas como amorfas, cuasicristalinas y cristalinas.

En una estructura amorfa las partículas que la componen se encuentran mezcladas en forma desordenada. La estructura cristalina, en cambio, consiste en átomos arreglados de acuerdo a un patrón geométrico regular. Este patrón varía de una sustancia a otra. *Todos los metales son de naturaleza cristalina.*

Dentro de un metal sólido los átomos están arreglados de acuerdo a un patrón geométrico. ¿Como sabemos que este hecho es cierto? y ¿que forma adopta tal patrón?. Desde 1911 Max von Laue empleó rayos X en un estudio inicial de las estructuras cristalinas. Cuando un haz monocromático de rayos X es dirigido a un espécimen metálico en estudio se difracta y la difracción que éste origina da la información de los planos cristalográficos que conforman al metal.

La difracción que sufren los rayos X debido a una estructura cristalina es análoga a la que se observa cuando un rayo de luz pasa por una rejilla con un patron regular de pequeños orificios. Para que se dé este fenómeno con los rayos X la longitud de onda de esta radiación electromagnética debe ser del orden de las distancias interatómicas de los sólidos, esto es, del orden de Å.

Un electrón que se encuentre en el camino de un haz de rayos X se verá forzado a oscilar debido al campo eléctrico del haz y lo hará con la misma frecuencia que el rayo incidente emitiendo radiación en todas direcciones. La radiación emitida son rayos X dispersados. La cantidad de rayos X dispersados por un átomo o ión aumenta cuanto más electrones tenga el átomo o ión. En la práctica, un átomo puede considerarse como una fuente puntual de rayos X<sup>(5)</sup>.

El estudio de cristales se interesa en las ondas dispersadas por un número grande de átomos dispuestos en un arreglo particular. Las ondas dispersadas actúan de manera que se pueden anular entre sí o bien se pueden reforzar.

Si consideramos una fila de átomos, la condición para que las ondas o rayos dispersados se refuercen (difracción) es que el frente de onda emergente sea un ensamble con la misma fase lo cual requiere que la diferencia de camino (AB-CD) en la Fig.1 sea igual a un número entero de veces la longitud de onda del rayo de manera que se observa difracción solo si se cumple que:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha') = e\lambda \quad \text{donde} \quad e=0, 1, 2, 3, \dots$$

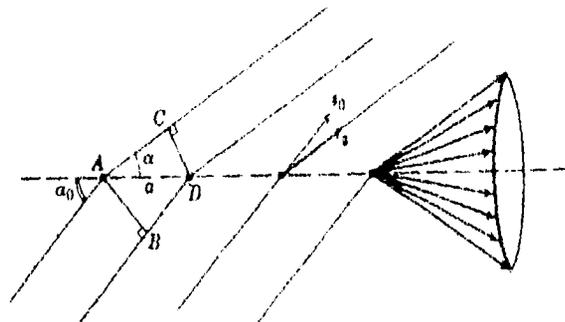


Fig.1 Difracción de R-X

Donde  $\alpha_i$  es el ángulo de incidencia de los R-X,  $\alpha$  es el ángulo de refracción,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $a$  es la distancia interatómica. Para valores dados de  $\alpha$ ,  $a$ ,  $\lambda$  y  $e$  existe solo un posible valor para  $\alpha$ .

La dirección de los rayos difractados forma un cono con la fila de átomos como eje. La ecuación anterior se puede escribir en notación vectorial de la siguiente forma:

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = e\lambda$$

con  $\mathbf{s}_0$  y  $\mathbf{s}$  vectores unitarios en la dirección del rayo incidente y del rayo difractado respectivamente y  $\mathbf{a}$  representa la translación de A a D<sup>(6)</sup>.

La difracción de rayos X debida a una estructura cristalina está dada entonces por las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_{01}) &= e\lambda \\ \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{s}_2 - \mathbf{s}_{02}) &= f\lambda \\ \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_{03}) &= g\lambda \end{aligned}$$

donde  $e$ ,  $f$  y  $g$  son enteros,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  las translaciones en los respectivos ejes escogidos en la celda unitaria de la red los cuales no están en un mismo plano y forman ángulos  $a_{01}$ ,  $b_{01}$ ,  $d_{01}$  y  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $d_1$  de incidencia y difracción respectivamente con los haces de rayos X. Este conjunto de ecuaciones se conoce como ecuaciones de von Laue.

Considerando el punto de vista de Bragg, asumiendo este fenómeno como un problema de reflexión del haz de rayos X en planos atómicos, y de acuerdo a la ley de Snell se tiene que dos haces emergentes se reforzarán sólo si su diferencia en el camino recorrido es un entero de la longitud de onda con la que son reflejados y en estas condiciones las crestas de las ondas son puntos con igual fase de manera que se tiene la condición de reforzamiento

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

donde  $d$  es la distancia interplanar,  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz y  $\theta$  es el ángulo de reflexión.

La "imagen", resultado de la difracción, es registrada en película fotográfica (en retrodispersión) como una serie de puntos y una interpretación de los patrones producidos conlleva a la reconstrucción de la estructura cristalina del metal<sup>(4)</sup>.

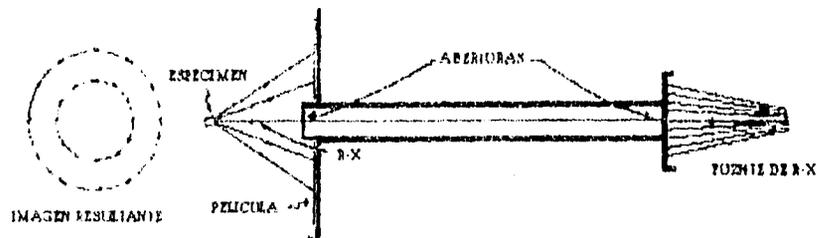


Fig 2 Obtención del patrón de difracción de una muestra cristalina

Los rayos X han tenido aplicaciones cada vez mayores en el estudio de estructuras cristalinas incluyendo a los metales y actualmente se utiliza el espectrómetro de R-X con el cual, bajo ciertas condiciones de disposición de la muestra, se puede obtener información del material como estructura, composición, distancias interplanares, etc.

### 1.3.2 Formación metálica

Cuando un metal puro solidifica, cada cristal comienza a formarse independientemente desde un núcleo llamado centro de cristalización a partir del cual el cristal crecerá. El cristal se desarrolla con la adición de átomos de acuerdo al patrón de red y continuará haciéndolo de tal forma que con rapidez adopta tamaños considerablemente grandes que se pueden ver sin mayor dificultad en una forma llamada *dendrita*. Esta es una especie de esqueleto cristalino parecido a una espina dorsal desde donde crecen "brazos secundarios" en otras direcciones dependiendo del patrón de la red cristalina.

Desde estos "brazos secundarios" crecen, a su vez, "brazos terciarios" de forma similar a las ramas de un pino.

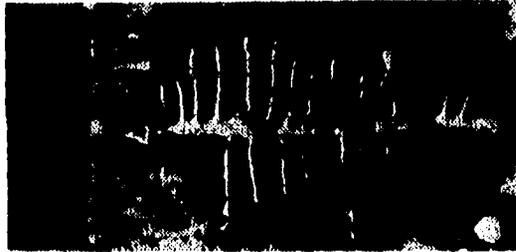


Fig.3. Dendrita en un metal.

En las dendritas metálicas, sin embargo, estas ramas conforman un patrón geométrico acarreado, en consecuencia, la formación de un "esqueleto dendrítico" elongado en una dirección preferente. Si el metal que se está considerando es puro, no se tendrá evidencia del crecimiento dendrítico una vez que se complete la solidificación debido a que los átomos son idénticos.

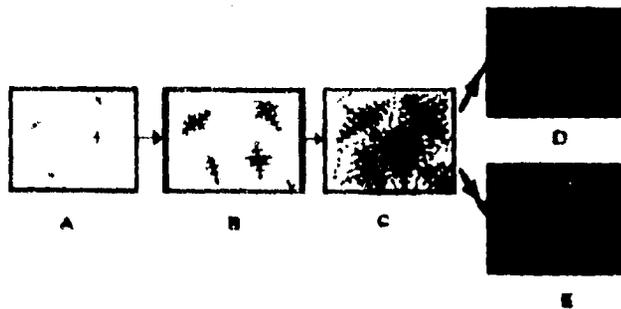


Fig.4 Crecimiento dendrítico: metal puro (D) y con impurezas (E).

Impurezas disueltas tenderán a permanecer en la parte fundida del metal el mayor tiempo posible de forma que se encuentran presentes en la parte del metal que solidifica en última instancia y en los espacios interdendríticos.

### 1.3.3 Aleaciones

Los metales puros son raramente utilizados para propósitos ingenieriles excepto cuando se requiere una alta conductividad eléctrica, alta ductilidad o *gran resistencia a la corrosión*. Estas propiedades tienen un valor generalmente alto en los metales puros pero las propiedades mecánicas se mejoran aleándose con otros metales.

En la obtención de una aleación se incluye la fundición de dos o más metales juntos permitiendo que la mezcla solidifique de forma conveniente.

### 1.3.4 Eutécticos y eutectoides

Cuando se desea obtener y reportar la estructura de una aleación lo primero que se debe hacer es utilizar su *diagrama de fases* el cual indica la forma en que está constituida la aleación en un estado de equilibrio. El uso de un diagrama de fases se asemeja a la lectura de un mapa solo que el diagrama muestra las relaciones entre composición, temperatura y estructura de la aleación que se esté estudiando<sup>(7)</sup>. Una fase es una región del material que tiene iguales propiedades físicas y químicas las cuales la diferencian de las otras fases del diagrama. Existe un número muy grande de diagramas de fases, pero como el material de estudio en este trabajo es una aleación eutectoide, sólo se describen los dos diagramas presentados en la Fig.5.

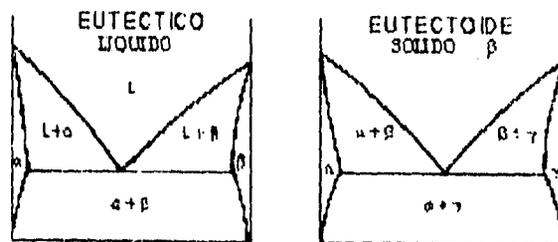


Fig.5. Diagramas de fases simples de un eutéctico y de un eutectoide.

Las fases, en estos diagramas, pueden ser líquidas, sólidas (varios tipos de sólidos denotados con letras griegas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , etc) o combinaciones de líquida con sólida o sólida con otra sólida.

Una aleación cuya formación, durante su enfriamiento, pase de una fase líquida y dé origen a una fase compuesta por dos sólidos se denomina *eutéctica*. El punto en donde ocurre tal situación en el diagrama de fases se conoce como *punto eutéctico*. Si ahora se tiene otra aleación compuesta por dos fases sólidas originadas por una fase distinta a las anteriores sólida se dice que es una aleación *eutectoide* y su microestructura tiene forma perlítica.

Líquido L----->  $\alpha + \beta$             (eutéctica)  
Sólido  $\beta$ ----->  $\alpha + \gamma$             (eutectoide)

#### 1.4 Propiedades mecánicas fundamentales de los metales

Es importante tener siempre en cuenta, desde el punto de vista biomecánico, las propiedades mecánicas que tengan los biomateriales para discutir los posibles usos que se les puedan dar, a manera de prevenir y evitar fallas relacionadas con factores biomecánicos.

La resistencia de los materiales trata de los efectos internos que provoca una fuerza externa actuando sobre un material, es decir, del estado de tensión y deformación producido dentro de los límites del cuerpo<sup>(9)</sup>.

Las siguientes definiciones corresponden a propiedades físicas a tomar en cuenta para los materiales de implante.

El alargamiento por unidad de longitud llamado *deformación normal*, representado por  $\epsilon$  se define como el alargamiento total  $\Delta$  dividido por la longitud inicial L, es decir,

$$\epsilon = \Delta/L$$

Cuando se aumenta gradualmente la carga se mide el alargamiento de la longitud inicial para cada incremento, continuando de este modo hasta que se produce el alargamiento de la probeta. Conociendo el área original de la sección transversal de la probeta puede obtenerse la *tensión normal*, representada por  $\sigma$ , para cada valor de la carga simplemente utilizando la relación

$$\sigma = P/A$$

donde P representa la carga axial en kilogramos y A el área inicial de la sección transversal. Con varios valores de la tensión normal  $\sigma$  y de la deformación normal  $\epsilon$  se obtiene un *diagrama tensión-deformación* del material.

Este diagrama puede adoptar numerosas formas; en la siguiente figura se representan varias gráficas típicas de materiales usados normalmente en ingeniería.

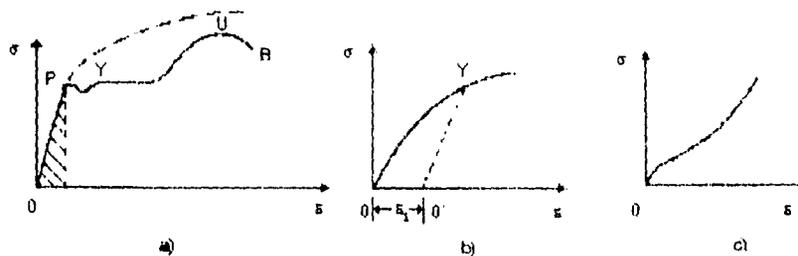


Fig 6. Diagramas de tensión-deformación para tres distintos materiales. Para un metal como el acero estructural de bajo contenido en carbono, los datos se agrupan aproximadamente como se indica en a); para un material de los llamados frágiles como la fundición, la gráfica aparece como en b); mientras que para la goma es típico el diagrama c).

Para un material cuya curva tensión-deformación es similar a la de a) resulta evidente que la relación entre tensión y deformación es lineal para

valores relativamente bajos de la deformación. Esta relación lineal entre el alargamiento y la fuerza axial que lo produce lleva el nombre de *ley de Hooke*. Por tanto, para describir esta zona inicial del comportamiento del material, podemos escribir

$$\sigma = E\varepsilon$$

donde E representa la pendiente de la recta (OP).

La cantidad E suele llamarse *módulo de elasticidad* o a veces *módulo de Young*

La curva tensión-deformación a) se puede usar para determinar varias características de resistencia del material. Estas son:

**1.4.1 Límite de proporcionalidad.** La ordenada del punto P se le conoce por *límite de proporcionalidad*, esto es, la máxima tensión que puede producirse de modo que la tensión sea función lineal de la deformación. Para un material que tenga la curva de tensión-deformación como b) no existe tal límite.

**1.4.2 Límite elástico.** La ordenada de un punto que casi coincide con P se conoce por *límite elástico*, esto es, la tensión máxima que puede producirse durante un ensayo de tracción simple, de modo que no haya deformación permanente o residual cuando se suprime totalmente la carga. En los casos en que es notoria la diferencia entre los puntos mencionados, el límite elástico es casi siempre mayor al de proporcionalidad.

**Zona elástica.** Es la región de la curva tensión-deformación que va desde el origen hasta el límite de proporcionalidad.

**Zona plástica.** Es la región de la curva tensión-deformación que va desde el límite de proporcionalidad hasta el punto de ruptura.

**Límite elástico aparente o de fluencia.** La ordenada del punto Y en el que se produce un aumento de deformación sin aumento de tensión se le conoce por *límite elástico aparente* o *límite de fluencia* del material.

**Resistencia de rotura.** La ordenada del punto B se llama *resistencia de rotura* del material.

**Módulo de tenacidad.** El trabajo realizado en un volumen unidad del material, cuando se aumenta una fuerza de tracción simple desde cero hasta el valor que produce la rotura, se define como *módulo de tenacidad*. Puede calcularse por el área total bajo la curva tensión deformación desde el origen hasta la rotura. La tenacidad de un material es la capacidad de absorber energía en la zona plástica del material.

La curva tensión-deformación no lineal de un material frágil, representada por b), caracteriza otras varias medidas de la resistencia que no se pueden definir si la mencionada curva tiene una zona lineal. Estas son:

**Límite elástico convencional.** La ordenada de la curva tensión-deformación para la cual el material tiene una deformación permanente predeterminada cuando se suprime la carga se llama *límite elástico convencional* del material. En b), la ordenada de Y representa el límite elástico convencional del material llamado a veces *tensión de prueba*.

## CAPÍTULO 2

### CORROSIÓN

Después de la resistencia mecánica, la cualidad más importante de un implante es su buena tolerancia por parte de los tejidos<sup>(9)</sup> la cual tiene que ver con los elementos que lo componen y los posibles óxidos que se generen debido al ambiente fisiológico en el que se ve envuelto. Los óxidos (producto de la corrosión del implante) pueden ser nocivos para el organismo de manera que mientras más se corroa el material resultará menos tolerable.

#### 2.1 Corrosión metálica

La **corrosión metálica** es el desgaste superficial que sucede cuando los metales se exponen a ambientes reactivos los cuales atacan destructivamente al material mediante una reacción electroquímica mutua. Los productos químicos de tal desgaste son parientes cercanos de las rocas minerales metalíferas que se encuentran en la corteza terrestre. En otras palabras, las reacciones de corrosión ocasionan que los metales regresen a sus menas originales. Mientras más energía se utiliza para llevar un metal a su estado puro tendrá mayor tendencia a corroerse que aquellos obtenidos con poco gasto de energía.

A temperaturas superiores de 200°C existe una reactividad significativa de la mayoría de los metales en aire seco y la rapidez y magnitud de la reacción aumenta progresivamente, tanto si aumenta la temperatura como si el aire es contaminado por otros gases. El estudio de corrosión a temperatura elevada es entonces, un estudio de las propiedades conductoras de óxidos, sulfuros, etc. y de la influencia de la temperatura, la presión y los contaminantes iónicos sobre la estabilidad y permeabilidad de éstos.

A temperaturas en las que el agua es líquida, el proceso de corrosión que predomina es electroquímico, esto es, el desgaste metálico ocurre por disolución anódica. En aire húmedo puede formarse una capa muy delgada de agua, quizá como resultado de la hidratación de una capa sólida de óxido, formada químicamente al principio de la condensación cuando la presión del agua en el ambiente exceda a la presión parcial del agua de cristalización en una sal, por ejemplo. Es esta capa delgada de agua la que proporciona el solvente y el electrolito conectador necesario para la corrosión electroquímica. El metal se disuelve primero como iones y los

productos sólidos tales como el *moho*, pueden o no formarse mediante una reacción subsecuente <sup>(10)</sup>.

A temperatura ambiente, el progreso de la corrosión electroquímica está determinado por varios factores, entre los cuales, tiene primordial importancia la naturaleza (agresividad, concentración) de cualesquiera reactivos oxidantes que estén presentes, pero a diferencia de la corrosión a temperatura elevada, la rapidez de corrosión electroquímica no sólo está determinada por las propiedades conductoras de las capas superficiales formadas por el proceso, sino por factores cinéticos, tales como la transferencia de electrones y la difusión volumétrica<sup>(9)</sup>.

## **2.2 Importancia de la corrosión**

El estudio de la importancia de la corrosión consta de tres áreas. La primera es la *económica* cuyo objetivo es la reducción de las pérdidas de material resultado de la corrosión de tuberías, tanques, componentes metálicos de máquinas, barcos, puentes, estructuras marinas, etc. La segunda es la *implementación de seguridad* en la operación de equipos, los cuales, debido a la corrosión, pueden averiarse con consecuencias catastróficas como por ejemplo válvulas de seguridad, calentadores, contenedores y ductos metálicos para materiales tóxicos, componentes de aeronaves, etc. La tercera es la *conservación de los recursos*, que se aplica principalmente a los metálicos ya que forman parte de los llamados recursos no renovables<sup>(11)</sup>.

Se ha invertido mucho esfuerzo en el desarrollo de recubrimientos artificiales que aíslan al metal del ambiente o que disminuyan la rapidez de corrosión hasta proporciones aceptables. A veces, este objetivo puede alcanzarse mediante la manipulación del ambiente añadiéndole "inhibidores" de corrosión solubles que favorecen la formación espontánea de una capa protectora, o bien, mediante la juiciosa adición de elementos susceptibles de aleación al metal.

## **2.3 Mecanismos de corrosión**

Hasta este momento hemos tratado con la corrosión metálica, sin embargo, se observan distintos mecanismos de corrosión dependientes cada uno de ellos de distintos factores.

Las siguientes, son descripciones breves de algunos mecanismos de corrosión de los metales en medios acuosos.

### 2.3.1 Ataque uniforme

La corrosión toma muchas formas de las cuales la más simple es el *ataque uniforme*. Esta es quizá la forma más comúnmente encontrada y se caracteriza por el adelgazamiento progresivo y uniforme del componente metálico. La corrosión uniforme se aprovecha en varios de los procesos de acabado de los metales en los que, a través de un control cuidadoso, es posible detener la corrosión en un punto en que la superficie metálica atacada tiene una apariencia atractiva o ha adquirido una capa deseada de producto de corrosión la cual actúa como pasivante.

El ataque uniforme incluye el comúnmente reconocido herrumbre del hierro y el empañamiento de la plata. La "nebulosidad" del níquel también es un ejemplo de ataque uniforme.

### 2.3.2 Corrosión puntiforme o de picadura

La *corrosión puntiforme (pitting corrosion)* aparece en materiales que han sido sometidos a pasivación, cuando la cubierta pasiva protectora se ve interrumpida localmente por la acción de los iones presentes en el medio corrosivo<sup>(12)</sup>. Este es un tipo de ataque localizado y se manifiesta en forma de picaduras; la rapidez de corrosión es mayor en algunas áreas que en otras. La corrosión por picadura se asocia usualmente con metales y aleaciones pasivadas.

Las picaduras se propagarán a toda la superficie si la pasivación no impide la producción de zonas localizadas de alta concentración de iones metálicos producidos por disolución<sup>(13)</sup>. La Fig.7 muestra corrosión por picadura en un tornillo de acero inoxidable que fué implantado en un hueso.



Fig.7 Corrosión por picadura en un tornillo de acero inoxidable utilizado en un implante en hueso.

### 2.3.3 Corrosión por fisuras

La *corrosión por fisuras o grietas (crevice corrosion)* en la superficie de un metal manifestándose como raspaduras profundas, porosidad en interfaces entre dos o más componentes, están asociadas con corrosión localizada. Existen varias causas por las que este tipo de corrosión se da las cuales incluyen corrosión galvánica si es que se encuentran envueltos dos metales en la interface, y corrosión por frotamiento<sup>(14)</sup>. Sin embargo, el factor determinante es el establecimiento de una "celda de aereación diferencial"<sup>(A)</sup>.

Este tipo de corrosión resulta cuando una porción de superficie del metal se encuentra protegida del medio que, sin embargo, tiene un límite, y otra parte de la misma superficie se encuentra en contacto con el medio que lo rodea el cual contiene especies corrosivas.

### 2.3.4 Corrosión intergranular

Como se describió anteriormente, todos los metales están hechos de pequeños cristales formando granos cuyas superficies se juntan a las de otros granos para formar las *fronteras de grano* y éstas, o pequeñas regiones adyacentes, bajo ciertas condiciones, pueden ser considerablemente más reactivas que el interior de cada grano. La *corrosión intergranular* es un tipo de ataque localizado en las fronteras de grano del metal, resultando una pérdida de dureza y ductibilidad del mismo. El material en la frontera de grano de un área limitada, actuando como ánodo, está en contacto con grandes áreas de grano actuando como cátodo. Este ataque es frecuentemente rápido penetrando profundamente en el metal, y algunas veces causando daños catastróficos<sup>(10)</sup>.

### 2.3.5 Corrosión galvánica

Si dos metales distintos se encuentran parcial o totalmente sumergidos dentro de un electrolito conductor, cada uno adopta su propio potencial con respecto a la solución; si ahora se les pone en contacto eléctrico, se establecerá una diferencia de potencial entre éstos distinta a las dos anteriores. El metal con el potencial más positivo pasará a formar el cátodo y el más negativo de ellos será el ánodo. Así, el metal más anódico entre ellos sufrirá corrosión galvánica.

La presencia del cátodo provee a la celda de un sitio al cual emigra el exceso de electrones presentes en el ánodo de tal manera que el equilibrio

que esté siendo establecido perturbe al ánodo y la disolución anódica continúe llevándose a cabo. Esta corrosión acelerada, dada por el contacto de dos metales distintos en un electrolito se conoce como *corrosión galvánica*. Es la base de las baterías en donde los electrones que fluyen del ánodo al cátodo, en un circuito externo, conforman una corriente eléctrica.

La corrosión galvánica difiere de las otras formas de corrosión en el sentido de que las zonas anódicas y catódicas de la celda de corrosión existen debido al contacto eléctrico de dos metales distintos, más que por las diferencias existentes en la superficie del metal.

Existe también la corrosión en los metales originada por estar expuestos a diferentes tipos de situaciones mecánicas. Entre otras, se tienen las llamadas *corrosión por frotamiento* (fretting corrosion) y *corrosión por rompimiento* (cracking corrosion) que no se consideran en este trabajo.

# CAPÍTULO 3

## PRINCIPIOS DE CORROSION ACUOSA.

### 3.1 Descripción

Cuando un metal se encuentra inmerso en un medio corrosivo, se producen reacciones de oxidación y reducción en la superficie del metal en contacto con el medio. El metal se oxida (corroe) liberando electrones y el medio (solvente) se reduce consumiendo los electrones liberados. La zona en donde el metal libera iones positivos se denomina *ánodo* y la zona en donde se lleva a cabo la reducción se llama *cátodo*. La presencia de estas dos zonas, un electrolito conductor y contacto eléctrico entre las zonas de reacción conforman una celda galvánica microscópica de manera que la superficie del metal puede tener un gran número de pequeñas celdas distribuidas a lo largo de ella.

Aunque el resultado neto de la corrosión acuosa en un metal puede ser representado como una conversión directa del metal a un componente metálico como un óxido, un hidróxido, un cloruro o un sulfato, el proceso es complejo. Todos los procesos de corrosión acuosa son, en efecto, de naturaleza electroquímica en donde toman parte reacciones anódicas y catódicas. La reacción anódica es una *reacción de oxidación* la cual produce electrones; mientras que una reacción catódica es una *reacción de reducción* y esta se encarga de "consumir" los electrones producidos por el ánodo.

La corrosión acuosa constituye una degradación en donde toman parte reacciones de oxidación y de reducción en la superficie del material metálico debido a los innumerables pares galvánicos que ahí se forman y tienen que ver con la estructura del material.

En el caso de una aleación, uno de los metales que la componen puede actuar como ánodo y otro de los metales constituyentes actuará como cátodo dependiendo de la diferencia de potencial que estos tengan con respecto a un electrodo de referencia estandar en el medio agresivo. Si el potencial de uno de los metales es más negativo que el de potencial del otro metal, actuará entonces como ánodo con respecto al otro electrodo que tendrá la función de cátodo.

Las reacciones anódicas y catódicas ocurren simultáneamente en la superficie del metal y crean una celda electroquímica o galvánica<sup>(A)</sup> (batería) como se muestra en la Fig.8.

Variaciones en la homogeneidad de la superficie del material debido a la presencia de distintas fases, fronteras de grano o algún otro factor originan la aparición de zonas anódicas y zonas catódicas.

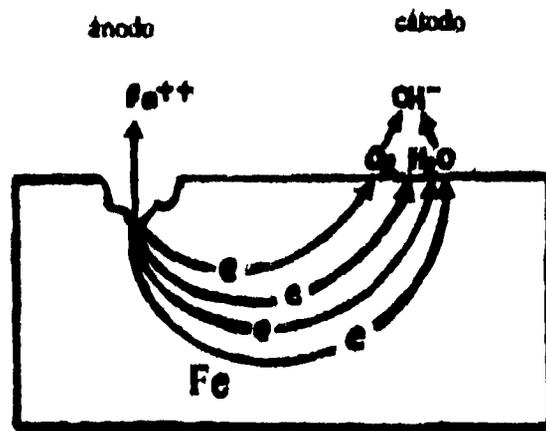


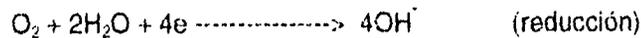
Fig.8 Zona catódica y zona anódica en la superficie del material.

### 3.1.1 Oxidación y reducción

El proceso que ocurre en los sitios anódicos es una disolución del material metálico en iones metálicos y electrones de manera que los iones pasan al electrolito y la reacción se puede representar como:



Esta es una de las partes importantes del proceso destructivo llamado *corrosión*. La corriente de electrones que fluye entre el ánodo corroyéndose (oxidándose) y el cátodo donde se da una reacción como la siguiente:



originándose la corriente de corrosión y cuyo valor se determina por la rapidez de producción de electrones por las reacciones anódicas y el consumo de éstos por las reacciones catódicas. Estas velocidades de producción y consumo de electrones deben ser iguales, de lo contrario existiría una fuente o sumidero de carga.

### 3.2 Tendencias de reacción química

La tendencia para que cualquier reacción química se lleve a cabo, incluyendo la reacción de un metal con sus alrededores, se mide con el cambio de la energía libre de Gibbs  $\Delta G$  donde

$$\Delta G (\text{reacción}) = \sum n_p G (\text{productos}) - \sum n_r G (\text{reactivos})$$

siendo  $n_p$  y  $n_r$  los coeficientes (la cantidad de moles) de los productos y los reactivos, respectivamente, en una reacción balanceada<sup>(15)</sup>.

Mientras más negativa sea  $\Delta G$  mayor es la tendencia para que la reacción se lleve a cabo.

### 3.3 Curvas de polarización

La reacción de reducción tiene como consecuencia una corriente de signo contrario a la corriente generada por la reacción de oxidación; estas dos corrientes, iónica y electrónica respectivamente, se equilibran de manera que la corriente neta es cero haciendo imposible su medición. La corriente de electrones que genera el ánodo es, en este estado de equilibrio, la corriente de corrosión ( $i_{corr.}$ ) se encuentra ligada con la pérdida de masa del material que, para propósitos de biocompatibilidad, debe ser mínima.

Añadiendo un electrodo auxiliar de material más noble que el que se estudia, al electrolito y conectando estos dos entre sí mediante un circuito

externo se creará una nueva celda galvánica (macroscópica), los electrones extra "producidos" en el primer electrodo se trasladarán al electrodo auxiliar de manera que en éste se llevarán a cabo las reacciones de reducción manteniéndose el equilibrio mencionado arriba de modo que el metal y el electrodo auxiliar serán ahora el ánodo y el cátodo, respectivamente, de la celda galvánica macroscópica.

Se puede forzar al sistema extrayendo electrones del ánodo o bien deteniéndolos (o forzándolos en dirección opuesta) en su recorrido hacia el cátodo de manera que en ambos casos sea una de las reacciones químicas la que predomine. La forma en que se logra sacar de equilibrio al sistema es polarizando la celda estableciendo una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Con este dispositivo se tendrán ahora corrientes netas en un sentido o en el otro y por lo tanto se pueden medir y graficar el valor de la corriente contra el potencial aplicado. En la práctica se grafica el potencial  $E$  contra el  $\log (i/A)$  donde  $A$  es el área total de la muestra en contacto con el medio agresor. La siguiente figura muestra una gráfica de polarización anódica para un metal pasivable.

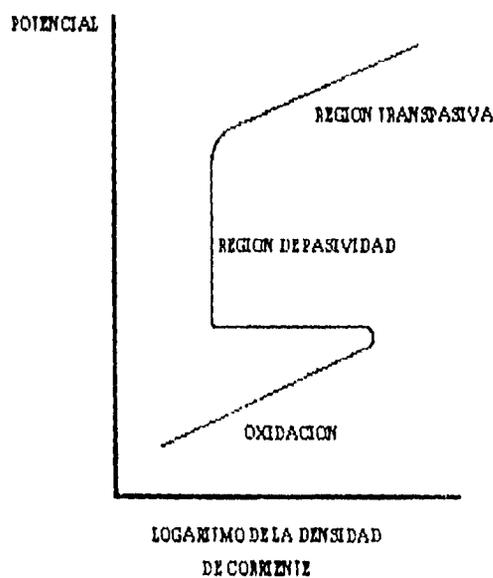


Fig.9 Curva de polarización anódica

Esta gráfica, Fig.9, tiene varias zonas de interés que dan información acerca del comportamiento del material en determinado medio. Describiendo desde los potenciales menores (de abajo hacia arriba), primero se tiene una región activa en donde el material se está oxidando. Al principio aumenta la oxidación conforme se aumenta el potencial y después disminuye paulatinamente hasta un valor en el cual se mantiene, aún con el aumento del potencial eléctrico. Esta zona en la cual se mantiene constante la corriente se denomina región pasiva o región de pasividad y en ella se forma una capa de óxido del material que impide el aumento de la corrosión. Después llega el momento en que la diferencia de potencial logra hacer que se rompa la capa pasivante de manera que aumenta el valor de la corriente indicando que la corrosión también aumenta y a esta nueva región se le llama transpasiva.

La concentración del medio agresor influye sobre la curva de polarización de la forma mostrada en la Fig.10.<sup>(16)</sup>

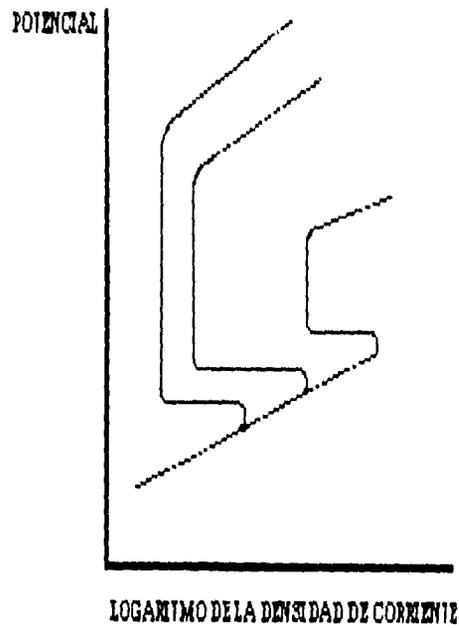


Fig.10. Influencia de la concentración del medio en la curva de polarización.

A mayores concentraciones iónicas del medio, la curva de polarización se correrá hacia la derecha y al mismo tiempo el rango de potencial será menor para que ocurran las distintas etapas del comportamiento de la corriente las cuales ocurren a mayor rango si la concentración es menor.

Si ahora se hace que el valor del potencial disminuya continuamente, el comportamiento del valor de la corriente puede ser como el mostrado en la gráfica y el punto  $E_b$  donde se corta la curva indica que hay posibilidad de que el material sufra corrosión por grietas y por picaduras, Fig.11.

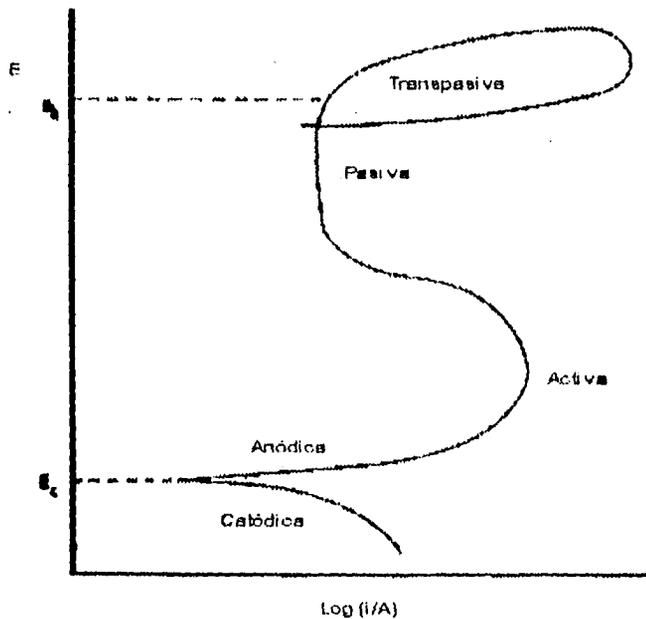


Fig.11. Curva de polarización completa.

En la rama inferior, hasta donde el potencial tiene el valor  $E_c$  (potencial de corrosión), se muestra el comportamiento de la corriente a potenciales que favorecen la reacción de reducción en el electrodo auxiliar de la celda.

Estos potenciales comienzan desde un valor más negativo respecto a  $E_{rep}$  (potencial en reposo), previamente medido, hasta valores lo suficientemente grandes como para obtener la curva de polarización, o relativamente pequeños para conseguir un diagrama de Evans de donde se obtiene la información de  $i_{corr}$  y en donde se aplica el siguiente modelo matemático.

### 3.4 Cinética electroquímica

Se estableció anteriormente que la corriente neta o corriente total es cero en el equilibrio. Con las ecuaciones de la cinética electroquímica de Butler-Volmer, despreciando reacciones que suceden a velocidades muy pequeñas se establece que la corriente total está dada como<sup>(17)</sup>:

$$I_r = I_a + I_c = I_1 \exp \left( \frac{\varphi - \varphi_1}{b_1} \right) - I_2 \exp \left( \frac{-\varphi - \varphi_2}{b_2} \right)$$

donde

$\varphi$  (variable independiente) es el sobrepotencial al cual se somete el electrodo de trabajo.

$I_a$  es la corriente anódica.

$I_c$  es la corriente catódica.

$I_1$  es la corriente de intercambio en la óxido-reducción (A) del propio ánodo durante el proceso de corrosión.

$I_2$  es la corriente de intercambio en la óxido-reducción (B) que sucede en el cátodo durante el proceso de corrosión.

$\varphi_1$  es el potencial de equilibrio de (A).

$\varphi_2$  es el potencial de equilibrio de (B).

$b_1$  y  $b_2$  son las pendientes de Tafel de las rectas que a continuación se mencionan.

Mientras se realiza el barrido de potencial llega el momento en el cual la corriente total es igual a cero lo que significa que  $i_a = -i_c = i_{corr}$  y el valor del potencial en el cual sucede se denomina  $E_{corr}$  o  $\varphi_{corr}$ . Entonces

$$i_1 \exp(\varphi_{corr} - \varphi_1) / b_1 = i_{corr} = i_2 \exp((-\varphi_{corr} - \varphi_2) / b_2)$$

de donde se obtiene, mediante la combinación de las dos últimas expresiones, que  $i_T$  durante todo el proceso está dada como:

$$i_T = i_{corr} \{ \exp((\varphi - \varphi_{corr}) / b_1) - \exp((-\varphi + \varphi_{corr}) / b_2) \}$$

de tal manera que cuando  $\varphi = \varphi_{corr}$  entonces  $i_T = 0$  e  $i_a = i_c = i_{corr}$ .

La polarización del electrodo de trabajo implica que una reacción predomine sobre la otra y la corriente total queda solo en términos de una exponencial. Esta expresión se lleva, mediante un cambio de variable, a la forma de la ecuación de una recta dada como

$$\Delta\varphi = b'_1 \log i_T - b'_1 \log i_{corr}$$

$$(y = m x + b)$$

para el caso en que la polarización favorezca la oxidación. Entonces, en una gráfica que involucra las dos variables mostradas para los dos posibles casos se encuentra que las dos rectas se intersectan en un punto tal que, como se mencionó arriba, corresponde a  $\varphi_{corr}$  y a  $i_{corr}$ . Nótese que estos son cálculos teóricos. En la práctica, se debe encontrar el comportamiento lineal de las gráficas obtenidas para poder hacer la extrapolación de Tafel y determinar, auscultando la gráfica, la  $i_{corr}$  buscada.

Una vez obtenida la corriente de corrosión se calcula la densidad de corriente correspondiente y se reporta el número.

Con la ayuda de la ley de Faraday<sup>(8)</sup>

$$Q = \frac{nFW}{M}$$

donde:

**Q** = carga en Coulombs.

**n** = número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.

**F** = 96,487 Coulombs

**W** = peso de las especies electroactivas.

**M** = peso molecular.

El peso equivalente (P.E.) está dado por  $M/n$  de manera que

$$W = \frac{(Q) (P.E.)}{F}$$

y como  $Q = it$  ( donde  $i$  es la corriente y  $t$  el tiempo) entonces

$$W = \frac{it (P.E.)}{F}$$

$W/t$  es la velocidad de corrosión ( $V$ ) en gramos por segundo. Se acostumbra expresar a  $V$  en milipulgadas por año (mpy) las cuales indican penetración en el material.

Dividiendo esta última expresión entre el área expuesta de la muestra y entre la densidad de la misma se llega a que

$$V \text{ (cm/s)} = i \text{ (P.E.)} / F A \rho$$

Convirtiendo segundos a años, centímetros a milipulgadas y  $A \rightarrow \mu A$  se llega a una expresión que involucra a la densidad de corriente dando la velocidad de corrosión en milipulgadas por año

$$V \text{ (mpy)} = \frac{0.13 i_{\text{corr}} \text{ (P. E.)}}{\rho}$$

donde E.W. es el peso equivalente (masa molar relativa), en gramos, de las especies corroidas e  $i_{\text{corr}}$  está dada en  $\mu A/cm^2$ . Esta velocidad de corrosión indica la profundidad de la corrosión que sufre el material por cada año.

La forma de pasar desde una densidad de corriente en [ $\mu A/cm^2$ ] a una velocidad de corrosión con unidades de [mm / año] es tomando en cuenta los siguientes factores:

$$\frac{\mu A}{cm^2} \cdot \frac{1A}{10^6 \mu A} \cdot \frac{1C}{1A \cdot 1s} \cdot \frac{1eq}{96487C} \cdot \frac{1mol}{n \cdot eq} \cdot \frac{P.A. \cdot g}{1mol} \cdot \frac{1cm^3}{g} \cdot \frac{1mm}{10 \text{ cm}} \cdot \frac{31536 \times 10^3 s}{1año} = \frac{mm}{año}$$

donde P.A. es el peso atómico de la sustancia, neq es el número de equivalentes de la misma que intervienen en la reacción y  $1cm^3/g$  es el inverso de la densidad del material o sustancia.

Para aplicaciones en implantes se requiere que el material se corroa con una velocidad mucho menor de 1 mm/año<sup>(19)</sup>.

El valor obtenido en unas u otras unidades es medida de la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos.

## CAPÍTULO 4

### EXPERIMENTACIÓN

Como se dijo anteriormente, este trabajo busca encontrar la medida en que la aleación Zinalco resiste la corrosión en medios fisiológicos para su posible empleo como biomaterial.

El Zinalco es la aleación eutectoide de Zn y Al modificada con Cu y que tiene estructura perlítica en la cual se encuentran predominantemente Zn en la fase  $\eta$  y Al en la fase  $\alpha$  las cuales conforman las regiones claras y oscuras, respectivamente, en una fotografía de MEB.

Como la estructura consta esencialmente<sup>(D)</sup> de Zn y Al se tienen dos de los componentes de una celda galvánica; si ahora se sumerge en un medio acuoso se tendrán todos los elementos necesarios que se requieren para la formación de dicha celda ya que el contacto eléctrico entre los distintos metales también está presente de manera que comienzan a tener efecto las reacciones de oxidación y de reducción.

El Zinalco se encuentra entonces, como cualquier otro metal, en disposición para ser polarizado de tal forma que se obtenga una curva de polarización en el medio agresor que se requiera para determinar su comportamiento.

Esta prueba electroquímica es, de hecho, una caracterización en cuanto al comportamiento de un metal en algún medio electrolítico.

Para la realización de las pruebas hechas con Zinalco se dispuso de éste en tres distintas facetas que a continuación se mencionan.

**Zinalco.** Obtenido en los laboratorios del IIM con la composición 78%Zn - 20% Al -2%Cu con Zn 99.99% puro, Al 99.99 % y Cu con grado electrolítico<sup>(B)</sup>.

**Zinalco industrial.** Cuya composición varía de la anterior como sigue: (75-78)% Zn - (20-23)% Al - (2-5)% Cu.

**Ti/TiZinalco.** El Zinalco se recubrió con una capa de nitruro de titanio con una capa intermedia de Ti<sup>(C)</sup>, por medio de la técnica de espurreo magnetrón (magnetron sputtering), para aumentar la resistencia a la corrosión. El grosor del TiN está entre 1 y 3

micras mientras que la capa de Ti tiene un grosor de 150 a 300nm.\*

El equipo utilizado para efectuar las pruebas está compuesto por:

Un Potenciostato-Galvanostato modelo PG-3EV que incluye una punta electrométrica en donde se conecta el electrodo de referencia, y un conector para las otras dos terminales de la celda de corrosión.

Electrodo de grafito para utilizarse como electrodo auxiliar.

Electrodo de referencia de calomel con puntas de vycor.

Matraz de celda de corrosión de cinco bocas con capacidad de 1l.

Tubo puente para electrodo de referencia de celda de corrosión.

Receptáculo para el electrodo de la celda de corrosión.

El potenciostato cuenta con medidores de corriente y voltaje pero no se puede tener un registro simultáneo de las dos medidas de manera que se optó por utilizar un amperímetro externo al potenciostato conectado en serie entre el electrodo de trabajo y la punta correspondiente del potenciostato.

El PG-3EV cuenta también con un generador de barrido de potencial con distintas velocidades que se especificarán más adelante, al igual que las dimensiones de las muestras a corroerse y a los medios utilizados.

En cuanto a las condiciones de las muestras, que son los electrodos de trabajo, es necesario que estén pulidas con un papel lija de número 600, ya que la corriente aumenta mientras menos pulida esté la muestra y no podría compararse con otros resultados de pruebas de corrosión cuyas superficies expuestas estén calculadas con este grado de pulido.

\*Este recubrimiento fué realizado por el Fís. Martín Flores de la U de G.

En la siguiente figura se muestra el equipo utilizado:

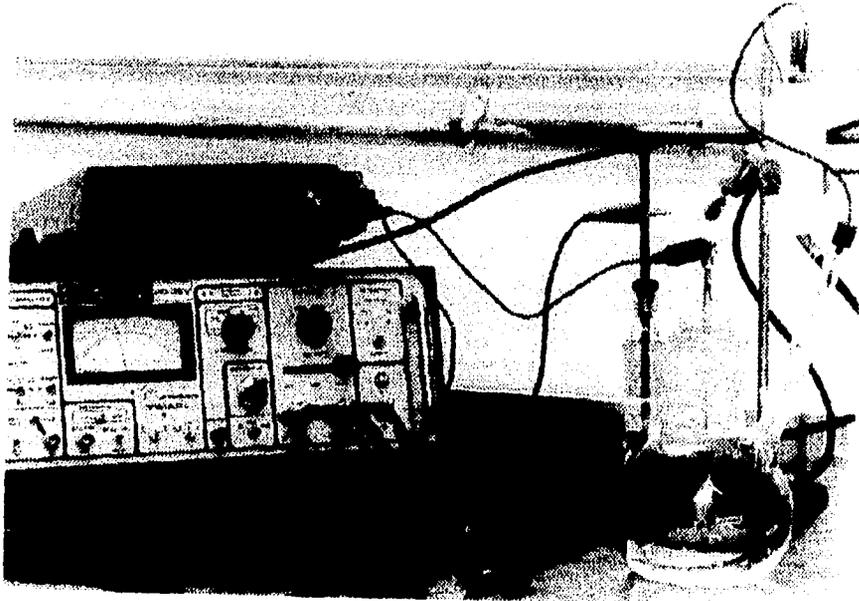


Fig.12 Potenciostato y celda de corrosión

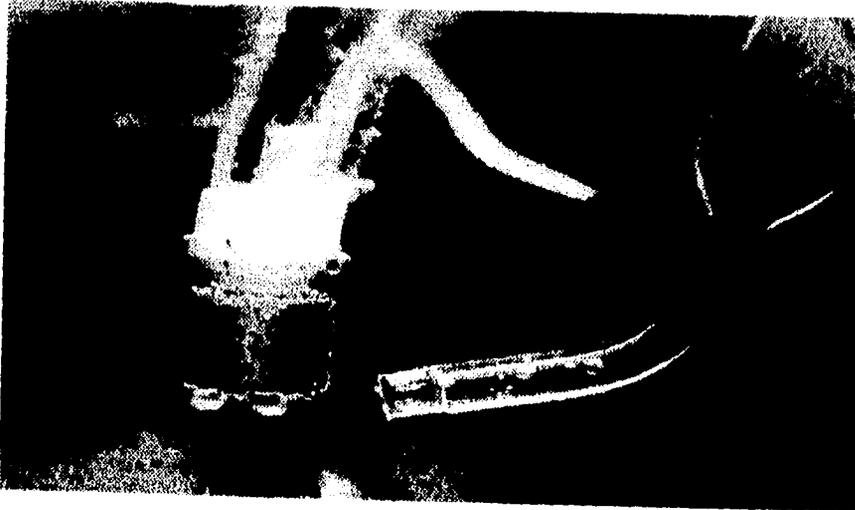


Fig.13 Electrodo de trabajo (material de estudio) y electrodo de referencia (electrodo de hidrógeno) en la celda de corrosión.

Si bien los puntos anteriores son los más importantes de considerar, hay que tener cuidado en los siguientes aspectos, que fueron identificados en el transcurso de las pruebas:

- 1.- Es importante realizar de manera correcta las conexiones en todo el dispositivo.
- 2.- Checar que la punta del tubo puente del electrodo de referencia se encuentre totalmente llena del electrolito que se utilice ya que, por ser estrecha, es fácil que quede atrapada una burbuja de aire.
- 3.- Aislar totalmente la varilla de acero que sostiene a la muestra del electrolito para que no exista contacto eléctrico.

Cabe hacer mención que el tamaño de las muestras no fué único sino que variaron sus dimensiones. Sólo hay que tomar en cuenta que si se prueba con una muestra demasiado grande las corrientes generadas serán también muy grandes lo cual puede llegar a rebasar la capacidad de medida de corriente que tiene el Potenciostato o el amperímetro auxiliar.

Además, las superficies recubiertas con nitruro de titanio fueron chicas comparadas con las de los demás ensayos debido a la dificultad que presenta el recubrimiento, aunque la geometría sea cilíndrica, únicamente se recubrió una cara de la muestra.

## **PROCEDIMIENTO**

Tras la preparación de las muestras (pulidas y recubiertas con nitruro de titanio) se obtienen sus dimensiones para determinar el área que será expuesta al ambiente corrosivo.

### **Método de polarización**

Se mide el potencial en reposo que existe entre el electrodo de referencia calomelado y el electrodo de trabajo. Esta medida se puede realizar con el Potenciostato.

Conocer el potencial en reposo del electrodo de trabajo ayuda a determinar el rango de voltajes al que será sometido para obtener la curva de polarización y el diagrama de Evans para realizar la extrapolación de Tafel con el fin de encontrar la  $i_{corr}$ . A este voltaje la corriente neta es cero y se puede corroborar con un amperímetro.

Para obtener una curva de polarización se escoge un valor inicial de voltaje  $V_0$  de aproximadamente 200mV más negativo que el potencial en reposo. El valor de  $V_0$  sí se puede determinar, mientras que el valor del voltaje final  $V_f$  se escoge cuando, una vez rota la pasivación (si esta existe), la corriente continúa aumentando sin que se observen cambios considerables en pequeños márgenes del potencial; y, para obtener una curva para realizar la extrapolación de Tafel se escoge un rango de potencial de  $\pm 300$ mV alrededor del potencial en, es decir, se barrerá una diferencia de potencial de 600mV.

Como electrolitos o medios agresores únicamente se utilizaron dos sustancias constituidas por sueros fisiológicos y son los siguientes:

a) SOLUCIÓN DE HARTMANN ABBOTT (Solución de Ringer y Lactato de Sodio). Cada 100ml. contienen:

Lactato de Sodio	0.310g.
Cloruro de Sodio	0.600g.
Cloruro de Potasio	0.020g.
Cloruro de Calcio	0.020g.
Agua inyectable c. b. p.	100ml.

con ph de 7.4.

b) SOLUCIÓN ISOTÓNICA DE CLORURO DE SODIO ABBOTT (Cloruro de Sodio 0.9%). Cada 100ml contienen:

Cloruro de Sodio	0.90g.
Agua inyectable	100ml.

con ph de 7.4.

El estudio del daño causado en la superficie de las muestras, debido a las pruebas, se realizó por medio de MEB donde se consideró el deterioro en la microestructura del material.

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS**

Los resultados experimentales se determinaron a partir del análisis de las curvas de polarización obtenidas para los distintos materiales así como de las fotografías tomadas en MEB de la superficie de las muestras antes y después de la prueba de corrosión.

### **GRÁFICAS.**

#### **ACERO 316L**

Se determinó realizar esta prueba electroquímica a probetas de acero 316L ya que es uno de los materiales más utilizados para prótesis en hueso y, en este trabajo, se tomó como control o referencia para comparar su comportamiento y posible deterioro con los correspondientes de los otros materiales estudiados bajo las mismas condiciones.

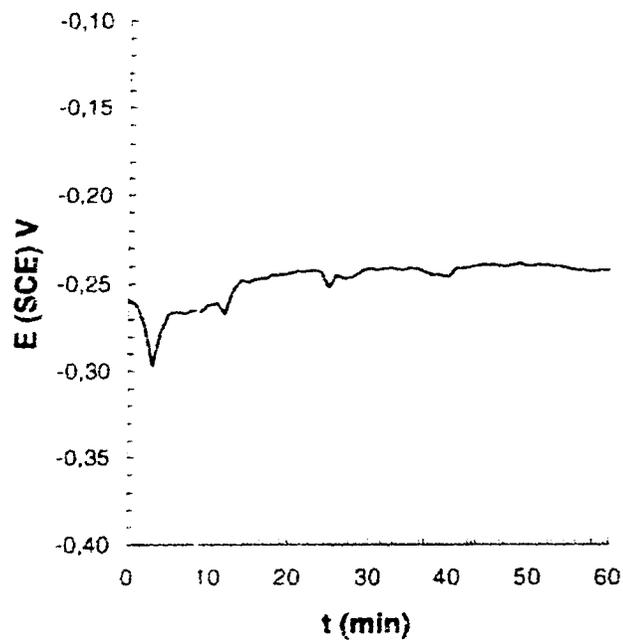
Se sabe que el acero 316L tiene gran resistencia a la corrosión, y el primer indicio de esa tendencia en los sueros fisiológicos propuestos se observó en el potencial en reposo con respecto al electrodo de calomel (ESC) medido en dichos medios electrolíticos. Estos potenciales se determinaron a partir de las gráficas de la Fig.14 en donde los valores correspondientes a los potenciales en reposo a los sesenta minutos después de introducir las muestras a los medios fueron de:  $-0.240V$  y  $-0.145V$ .

En base a los valores de los potenciales en reposo se determinó un rango de potencial alrededor de los mismos para someter a los materiales desde el extremo más negativo hasta el más positivo.

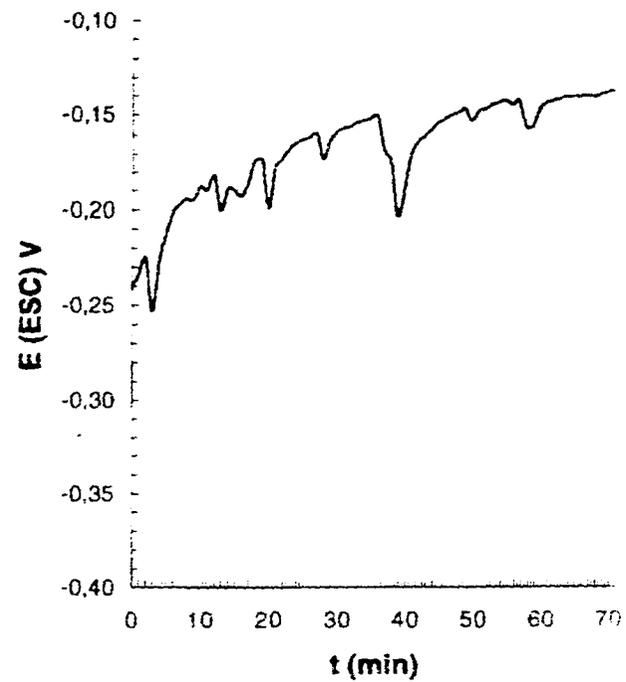
El comportamiento que muestran las curvas de polarización de acero 316L en Suero y en Hartmann, Fig.15, son muy parecidos en general aunque con ligeras diferencias en la parte anódica. Los potenciales de corrosión son iguales en los dos medios:  $-0.980V$ .

Las zonas pasivas, en donde la corriente mantiene un valor casi constante, tienen un ancho de aproximadamente  $900mV$  en ambos casos de manera que existe un amplio margen donde puede variar el potencial, cualquiera que sea la causa, sin que el aumento de la corriente sea considerable. La densidad de corriente promedio en la región de pasivación, delimitada por

**Acero 316L en Suero**



**Acero 316L en solución Hartmann**



(14)

Fig.14 Potencial en reposo de acero 316L en Suero y en solución Hartmann.

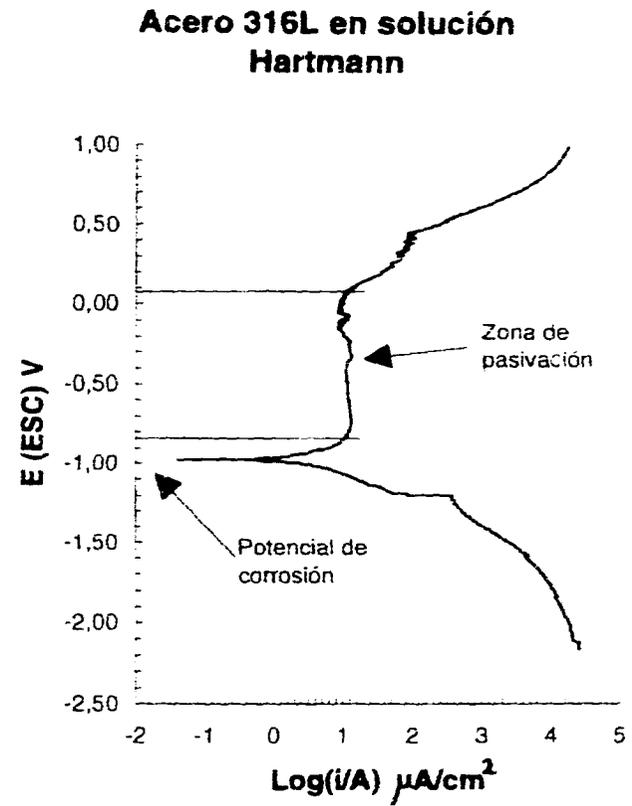
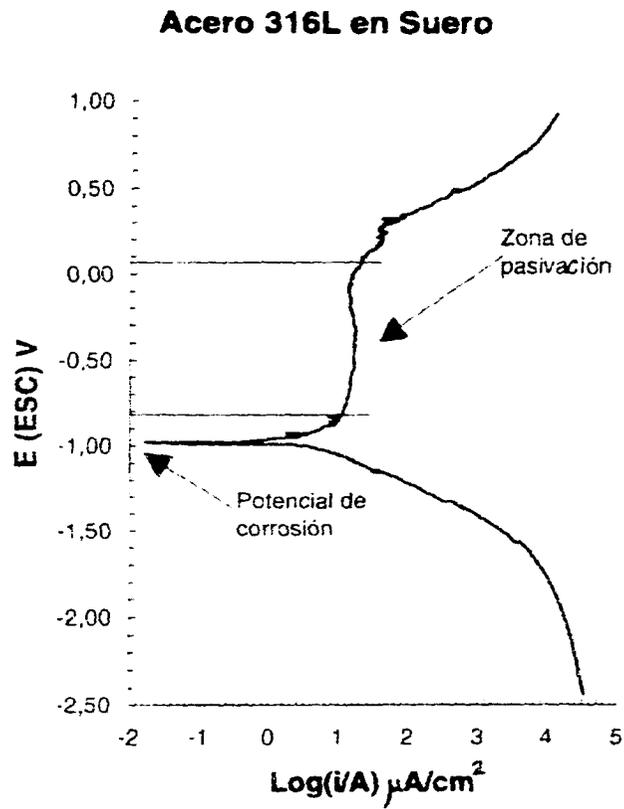


Fig. 15 Curvas de polarización de acero 316L en Suero y en solución Hartmann.

las rectas horizontales, es de  $15.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  y  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en solución Hartmann y Suero respectivamente.

Una vez que se alcanza el potencial para romper la pasivación, la corriente aumentó para luego tener una ligera tendencia de mantenerse con un valor constante, sin embargo, esta zona es menor que la primera anteriormente descrita y se da a densidades de corriente mayores.

Partiendo de este análisis se puede entonces empezar a comparar los resultados obtenidos en los demás materiales estudiados con los anteriores de el acero 316L en los sueros fisiológicos.

## ZINALCO

Tras someter las muestras de Zinalco a la prueba electroquímica se obtienen los siguientes resultados y descripciones:

Este material se estabiliza casi de inmediato en los sueros a un potencial en reposo de: -1.13V, -1.12V y -1.10V para Zinalco en Suero y en solución Hartmann para pruebas con velocidades de barrido de potencial de 100mV/min y de 50mV/min respectivamente. La Fig.16 muestra tal estabilización.

Como se menciona arriba, se ensayó una prueba de corrosión de Zinalco en solución Hartmann con una velocidad de barrido de potencial menor que todas las demás y se le dió un valor de 50 mV/min para determinar el posible efecto sobre la curva cuando se cambia ese parámetro. El resultado: no se mostró algún cambio considerable en el comportamiento de la curva ni en el potencial de corrosión durante la prueba.

Los potenciales de corrosión son muy parecidos en los tres casos con valores de -1.35V, -1.36V y -1.38V respectivamente, lo cual quiere decir que tanto en Suero como en solución Hartmann con las dos velocidades de barrido, la corriente se hizo cero en prácticamente el mismo potencial.

En la región anódica de las tres curvas se presenta una tendencia a pasivarse en el electrolito correspondiente, sin embargo, esta zona es menor comparada con la zona de pasivación del acero 316L ya que no rebasa los 200mV en ninguno de los casos lo que da un menor rango de potencial en el cual la corriente no cambia considerablemente su valor, esto es, que los iones se desprendan con una tasa casi constante mientras el potencial cambia. El hecho de que la zona de pasivación sea pequeña tiene como consecuencia que el rompimiento de ésta se lleve a cabo a potenciales menores que los correspondientes al acero 316L.

Las observaciones anteriores determinan que si por alguna razón varía el potencial entre el Zinalco y el medio en que se encuentre y además ese potencial favorece la oxidación del material, sólo en esa zona de pasivación habrá desprendimiento iónico constante; pero una vez que el potencial rebasa esa zona, la corrosión será considerablemente grande ya que la capa pasivadora que se había formado estará "rota" dejando salir del material a la corriente.

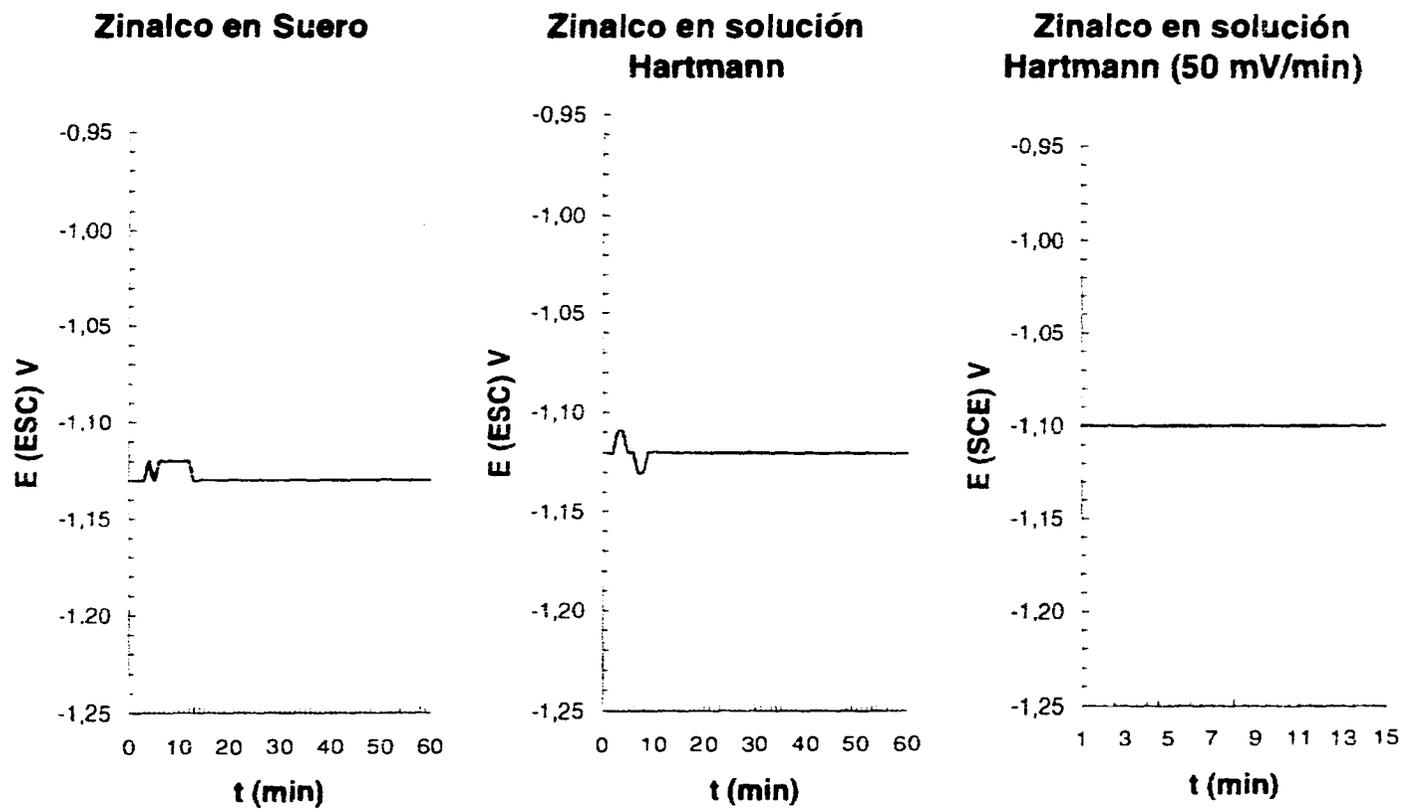


Fig.16 Estabilización casi inmediata del potencial en reposo en los dos medios utilizados.

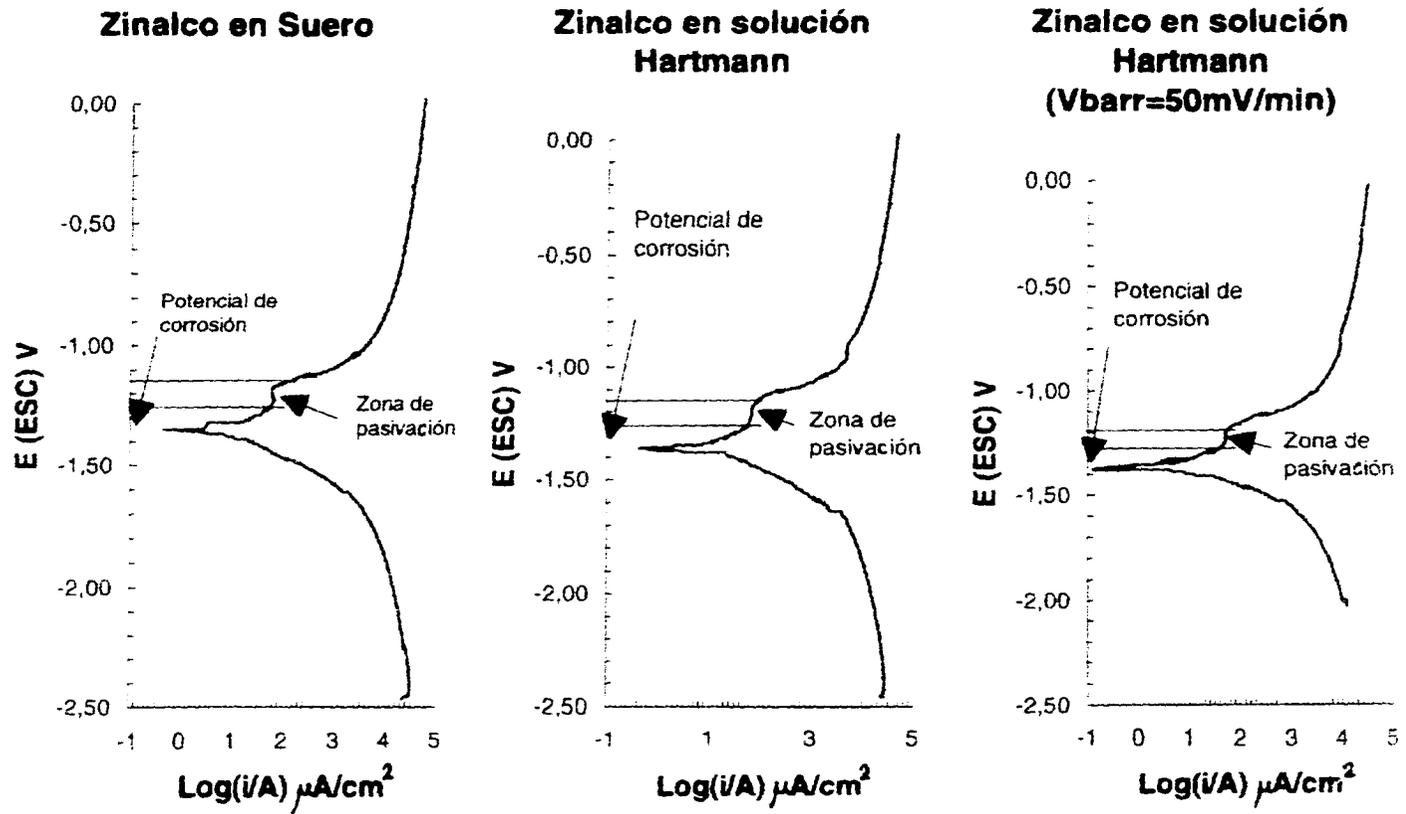


Fig. 17 Curvas de polarización de Zinalco en Suero y en solución Hartmann.

*Para el caso del Zinalco se considera que el Zinc es el elemento que se oxida ya que el Aluminio se pasiva rápidamente mientras que el cobre, además de ser más positivo que el Zn con respecto al electrodo de calomel, no rebasa el 5% el peso total de manera que el Zinc cede la mayoría de los electrones que intervienen en la reacción de reducción del medio, esto es, es el Zn el elemento que más se desprende del Zinalco.*

Las densidades de corriente para las cuales la pasivación tiene efecto son mayores en estos casos que en el acero 316L siendo éstas de  $63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en Suero,  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en solución Hartmann,  $63.09 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en solución Hartmann con  $V_{\text{barr}}=50\text{mV}/\text{min}$  de manera que, si bien hay pasivación, la corriente que en esa zona de potencial circula por la muestra es de 4 a 5 veces mayor que la correspondiente a la zona de pasivación del acero 316L. Hay ocasiones en que la región anódica en las curvas de polarización del Zinalco presenta una doble tendencia a la pasivación<sup>(20)</sup>.

Es importante hacer mención que en estudios paralelos de corrosión en aleaciones de Zn-Al-Cu también se encontró este comportamiento de la curva de polarización.

Las curvas de polarización son una forma de caracterizar el comportamiento de un material en un determinado medio, y las de la Fig.17 son las que caracterizan al Zinalco en los sueros utilizados en este trabajo.

### TiN/Ti/Zinalco

Para este material se esperaba, por el recubrimiento, que las corrientes medidas durante las pruebas fuesen significativamente menores que las registradas para Zinalco, sin embargo ocurre un comportamiento similar al de aquellas.

Este comportamiento se notó porque el potencial en reposo medido es cercano al del Zinalco dando un primer criterio para esperar una resistencia a la corrosión semejante como se puede observar en la primera gráfica de la Fig.18.

La curva de polarización característica de este material tiene el mismo comportamiento que las obtenidas para Zinalco pareciendo que la cubierta de TiN/Ti no estuviera presente de manera que el medio se encontraba de alguna forma en contacto directo con el Zinalco registrándose entonces valores de potencial y de corriente cercanos a los obtenidos de las gráficas del Zinalco. El potencial en reposo es de  $-0.934V$  y el potencial de corrosión de  $-1.4V$ , segunda gráfica de la misma figura.

Se pudo comprobar que, en efecto, hubo contacto entre el medio y el material base, por las razones que más adelante se describen.

En este caso la región de *tendencia a la pasivación* aumenta en la dirección vertical hasta un valor de aproximadamente  $300mV$ , sin embargo, no se puede hablar de una corriente global constante (en esta misma zona) ya que siempre está en aumento, Fig.18. El hecho de que la corriente disminuya en esa región solo indica una tendencia del material a pasivarse y no una pasivación tal que haga que la corriente mantenga un valor constante como en los casos de acero 316L y de Zinalco.

No existe tal pasivación debido a poros que se encuentran en el recubrimiento por donde circula toda la corriente de manera que en éstos la corriente es muy grande durante la prueba haciendo prácticamente imposible la formación de una capa pasivante, y si tiende a formarse, se rompe rápidamente debido a la gran cantidad de corriente que por ahí circula.

Hasta el momento, no se ha logrado aumentar la resistencia a la corrosión del Zinalco debido a que el recubrimiento no pudo depositar uniformemente sobre el material, sin embargo, esto no significa que suspendan los intentos para realizarlo bien. Por el contrario, como se verá más adelante,

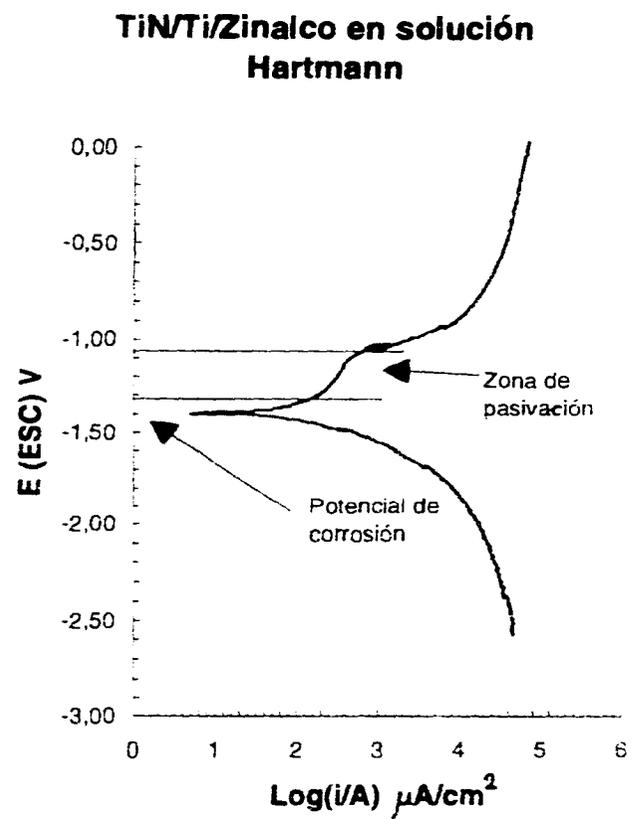
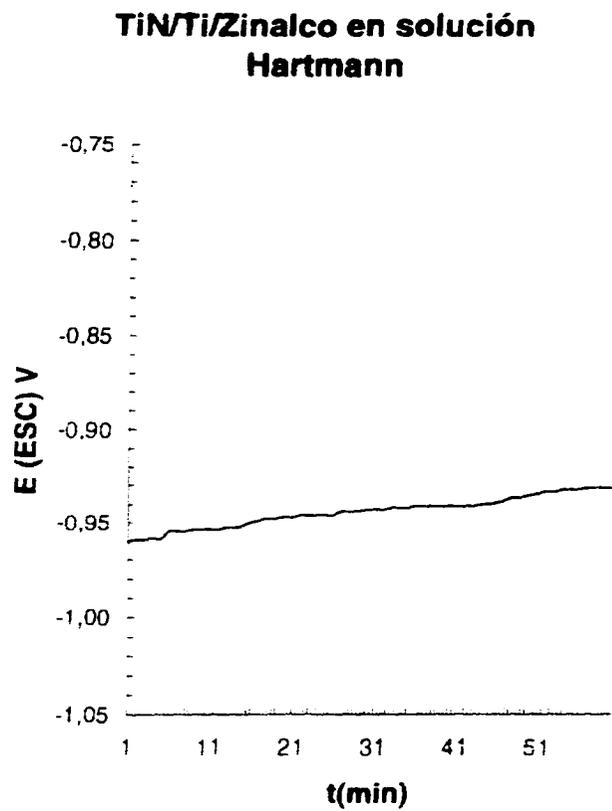


Fig. 18 Curvas de potencial en reposo y de polarización de TiN/Ti/Zinalco en solución Hartmann.

la capa protectora queda prácticamente intacta, esto es, no sufre deterioro aparente después de someterla (encima del material) a la prueba de corrosión. Desde luego que se está hablando de las zonas en donde no hay poros y el recubrimiento es homogéneo.

La densidad de corriente promedio en la zona de pasivación tiene el valor de  $316\mu\text{A}/\text{cm}^2$  que es casi 20 veces la correspondiente al acero 316L y 6 veces más grande que la del Zinalco.

Esta diferencia en las densidades de corriente, y en general a los valores de corriente medidos durante la prueba, se atribuyen a las grandes concentraciones de carga que se generan en los poros del recubrimiento originando campos eléctricos de gran intensidad atrayendo fuertemente especies químicas presentes en el electrolito de manera que las corrientes generadas son grandes comparadas con las que circulan en acero 316L y en Zinalco sin el recubrimiento para los mismos valores de potencial.

## ZINALCO INDUSTRIAL

Tras haber sido expuesto a la prueba, este material mostró el mismo comportamiento, reflejado en las curvas de polarización obtenidas, que el mostrado por el Zinalco, como se puede apreciar en la Fig.18.

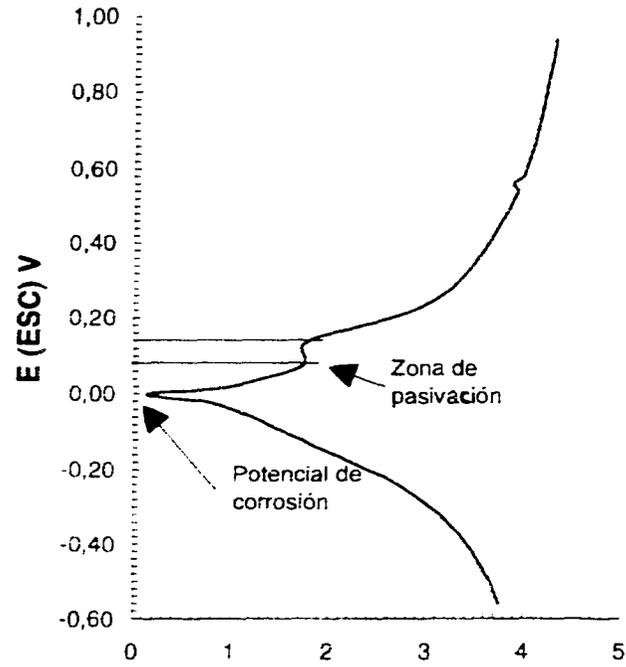
La forma que tienen estas curvas es prácticamente la misma con la formación de la capa pasivante, en la rama superior al potencial de corrosión la cual se rompe relativamente rápido teniendo como rango de voltaje de aproximadamente 60mV y 100mV.

Los potenciales en reposo son de -1.00V y de -1.013V mientras los potenciales de corrosión tienen el valor de -1.250V y de -1.310V en Suero y en solución Hartmann respectivamente.

En cuanto a las densidades de corriente promedio en las zonas de pasivación cuyos valores son de  $50.11\mu\text{A}/\text{cm}^2$  y de  $44.7\mu\text{A}/\text{cm}^2$  en Suero y en solución Hartmann respectivamente se puede decir que son ligeramente menores que las de Zinalco y 5 veces mayor en Suero y 3 veces mayor en solución Hartmann que las correspondientes del acero 316L.

En base a los resultados obtenidos de los materiales estudiados se concluye que el Zinalco industrial es el que mejor resiste la corrosión en estos sueros fisiológicos aunque las expectativas en el recubrimiento de TiN/Ti sobre Zinalco son grandes ya que este material se ha usado en implantes en odontología siendo biocompatible.

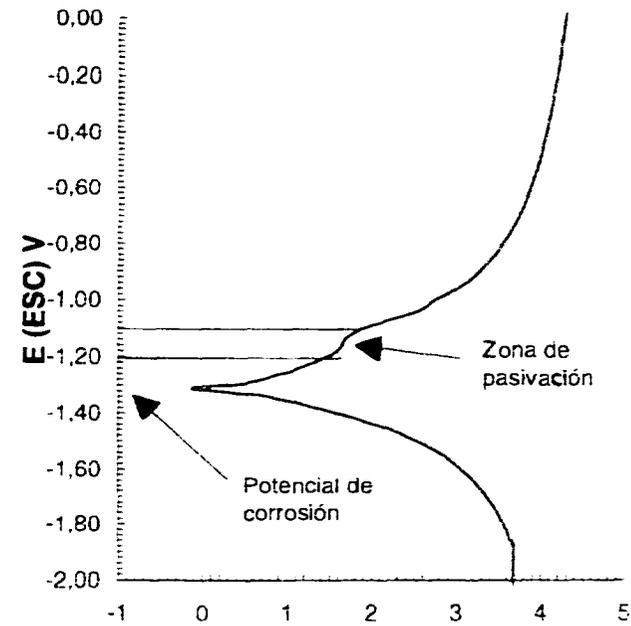
**Zinalco industrial en Suero**



$E_{rep} = -1,013 \text{ V}$   
 $E_{corr} = -1,240 \text{ V}$

$\text{Log}(i/A) \mu\text{A}/\text{cm}^2$

**Zinalco industrial en solución Hartmann**



$\text{Log}(i/A) \mu\text{A}/\text{cm}^2$

15 Fig.19 Curvas de polarización de Zinalco industrial en Suero y en solución Hartmann. En la primera se ha desplazado el origen hasta el potencial de corrosión.

## ANÁLISIS DE FOTOGRAFÍAS DE SUPERFICIES EN MEB

Debido a que la corrosión es un fenómeno de superficie, se pudo ver el daño que sufren los materiales después de ser sometidos a la prueba de corrosión y determinar el deterioro causado por la oxidación y darse una idea del principal mecanismo de corrosión que tuvo efecto en los distintos materiales.

### ACERO 316L

Una vez más comenzamos con el acero 316L, para ver el posible deterioro superficial y compararlo con el de los demás materiales.

Tras someter a la prueba de corrosión este material se pudo observar en las fotografías tomadas que la superficie sufre corrosión por picadura y se manifiesta de una manera uniforme como en el caso de la fotografía del tornillo mostrado cuando se explicaron las formas de corrosión, esto es, un ataque bien localizado. La siguiente figura muestra ese ataque de la superficie.



Fig.20 Corrosión por picadura en acero 316L (x750)

Las líneas que se observan se deben al manejo de la muestra. Una amplificación de uno de estas picaduras muestra como crecen en diámetro y profundidad y luego se va extendiendo alrededor de un agujero inicial con picaduras más chicas en la periferia. Fig.21

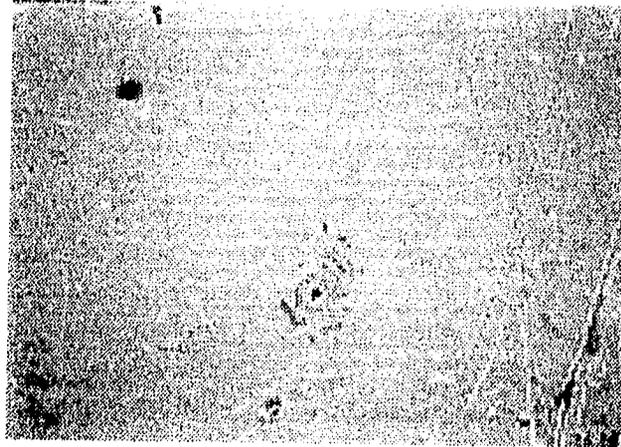


Fig.21 Distintos etapas en el crecimiento de los poros(x150)

Entrando mas en detalle en una de las picaduras se alcanza a notar que el ataque es preferentemente hacia el interior del material como es tipico en la corrosión por picadura. Estos detalles se presentan en la Fig.22

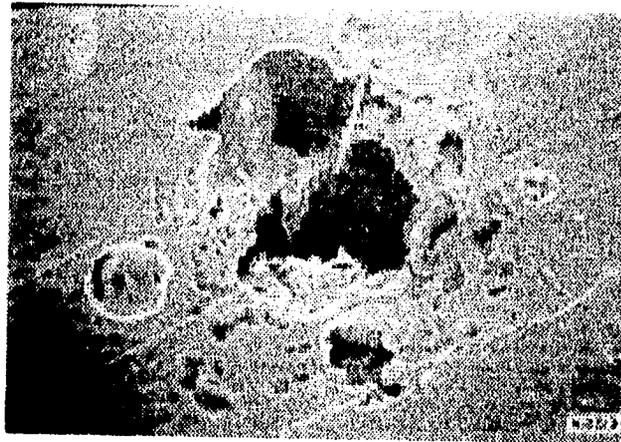


Fig.22 Detalles de una picadura en acero (x500)

## ZINALCO

Teniendo ya la referencia del acero podemos analizar el deterioro de los otros materiales para comparar.

Primeramente se presenta una fotografía de la microestructura del Zinalco de una muestra que no ha sido sometida a la prueba y donde se observan las zonas ricas en Zn (zonas claras) y las ricas en Al (zonas oscuras), Fig.23

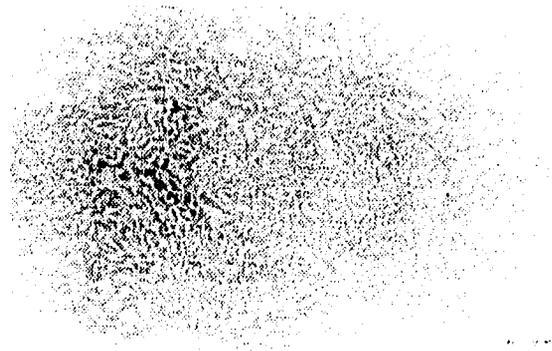


Fig.23 Microestructura de Zinalco(x750)

Después de efectuada la prueba sobre el material de trabajo que fué el Zinalco se pierde todo detalle de la microestructura y en una vista general de la superficie se aprecia corrosión por picadura. Fig.24, y la superficie se toma completamente opaca de un color gris oscuro.

Aparecen también grandes zonas un poco más claras que otras pero se deben a un distinto grado de corrosión causado por la presencia de burbujas de hidrógeno presente en el electrolito que se forman en esa superficie, que es la inferior de la muestra en el dispositivo experimental y que impide su movimiento hacia la superficie del electrolito para escapar al aire (las paredes de la muestra tienen una distribución uniforme de picaduras ya que las burbujas que ahí se forman se elevan inmediatamente a la superficie del suero).

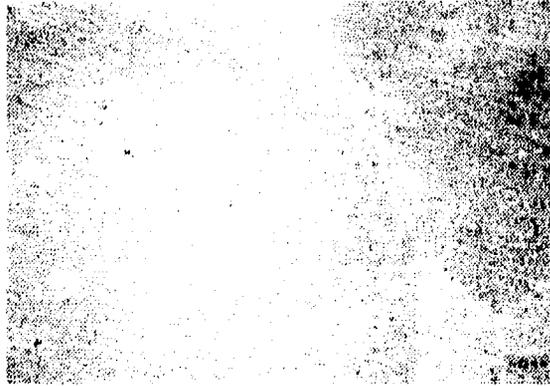


Fig.24 Vista general de superficie después de la prueba  
Corrosión por picadura(x35)

Mediante esta prueba solo se alcanza a apreciar corrosión por picadura en la superficie y muy abundante.

Se realizó una prueba extrema de manera que se forzó a corrosión durante quince horas al material con una diferencia de potencial de 2.5V constante con respecto al potencial. El Zinalco sufre un gran deterioro en la superficie perdiendo gran cantidad de materia que se precipita en la celda de corrosión ya que por él circula una corriente de aproximadamente 1A indicando una oxidación muy alta. La Fig.25 muestra una parte de la superficie después de la prueba extrema donde se alcanza a distinguir corrosión por picadura seguida por corrosión por fisuras las que seguramente se propagan através de las fronteras de grano del material.

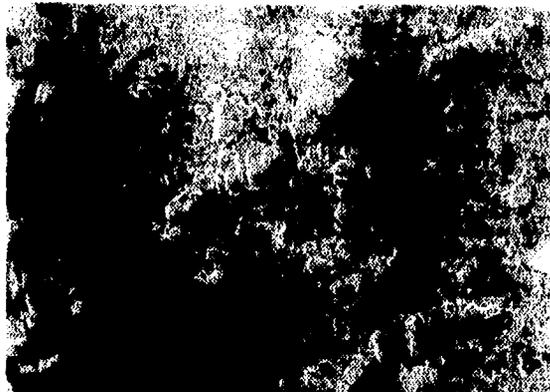


Fig.25 Corrosion por picadura seguida por corrosion por  
fisura(x1600)

Esta superficie es de un gris muy oscuro y al contacto con la mano solo se desprenden óxidos que quedaron adheridos a la nueva superficie del material ya que la original se precipitó en forma de óxidos.

Como se explico anteriormente, la corrosión por picadura y la corrosión por fisuras están relacionadas entre sí de manera que no es de sorprenderse que aparezcan fisuras después de las picaduras.

Sobre la misma muestra pero en otra zona hubo un deterioro mayor, como se alcanza a distinguir en la siguiente figura, debido a que de alguna manera estuvo presente una mayor densidad de corriente circulando por ese lugar desprendiéndose más iones metálicos acarreado con esto que más cantidad de materia se estuviera perdiendo.

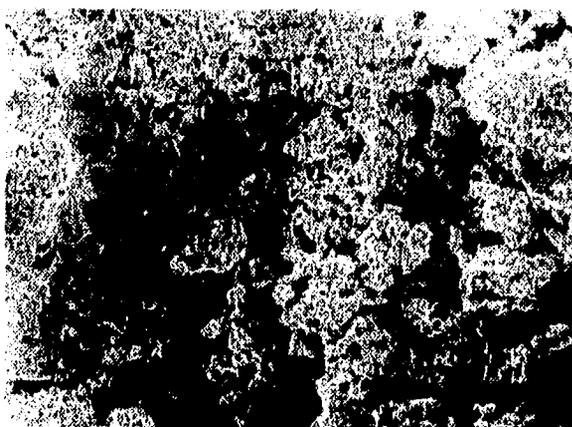


Fig 26 Zona donde circulo mayor cantidad de corriente(x2000)

Obsérvese casi al extremo izquierdo una zona en donde ocurrió corrosión por fisura. No hay que olvidar que este último ensayo es un caso extremo muy destructivo de corrosión en la celda electrolítica.

### **ZINALCO INDUSTRIAL**

El Zinalco industrial se degrada de manera semejante al Zinalco, esto es, por picadura pero en un menor grado (menos cantidad de picaduras por  $\text{cm}^2$ ) quizás por la menor cantidad de Al teniendo más cantidad de material pasivo en la muestra disminuyendo así la densidad de corriente durante la

prueba como se observo en el analisis de las graficas presentadas para este material.

### TiN/Ti/ZINALCO

Revisando la cubierta de TiN/Ti que se depositó en Zinalco se observa que no es comparablemente lisa con la que, paralelamente, se depositó en acero 316L debido a que cuando se intenta pulir al Zinalco este va presentando poros. Esta inhomogeneidad en la superficie se muestra en la Fig.27.

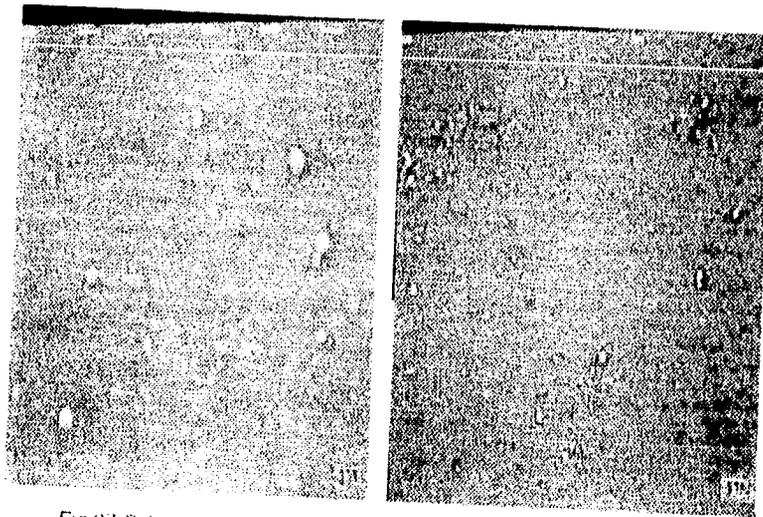


Fig 27 Cubierta de TiN/Ti en Zinalco. También se muestran grumos del recubrimiento (x2000 y x750)

Esta inhomogeneidad del recubrimiento también se origina por la temperatura relativamente baja a la que se debe depositar el TiN sobre el Zinalco (100 a 150°C).

Despues de la prueba los poros y el material aparecen como se muestra a continuación.

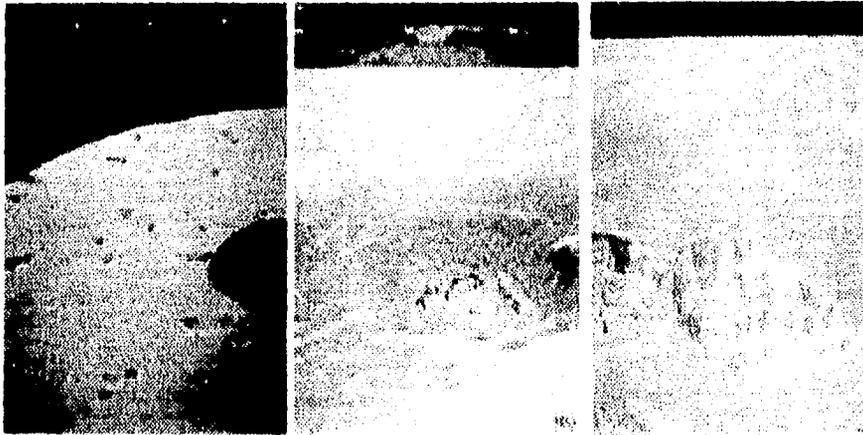


Fig 28 Recubrimiento con poros después de la prueba. Zona general (x35) y detalles de dos tipos de poros (x600)

El material debajo de los poros muestra la misma morfología que el Zinalco expuesto a la prueba extrema de corrosión mencionada arriba, Fig.26. lo cual confirma que debido a la polarización la corriente iónica intentó salir por los lugares en donde el Zinalco se encontraba en contacto con el medio (capas muy delgadas de recubrimiento, de pobre adherencia o sin capa) donde había una gran densidad de corriente circulando durante la prueba. Esta cantidad de corriente fue tan alta que hizo desprender mucha materia en esas zonas y se ve reflejado en las curvas de polarización obtenidas para este material.

Mejorando esta cubierta en cuanto a su depósito homogéneo se logrará un resultado satisfactorio porque como se observa con más detalle aún, en la siguiente fotografía, la capa quedó prácticamente intacta después de ser sometida a la prueba lo que indica su gran resistencia a la corrosión, además de que es biocompatible y para lograrlo se incrementará el grosor de la capa intermedia de Ti ( de 300nm a 600nm).



Fig 29 Recubrimiento prácticamente intacto contrastando con el material debajo de este (x1500)

## CONCLUSIONES

- El método de polarización descrito en la experimentación sí da una idea clara acerca del comportamiento de un material en un electrolito específico ya que hace que una de las reacciones involucradas en el fenómeno de la corrosión predomine sobre las otras.
- La aleación Zinalco muestra una curva de polarización característica con una ligera tendencia a pasivarse durante la oxidación tanto en Suero como en solución Hartmann con corrientes mayores comparadas con las de acero 316L y zonas de pasivación menores que en el mismo acero.  
El principal mecanismo de corrosión que afecta al Zinalco bajo estas condiciones es el de picadura seguido por el de fisura.
- Para lograr que la corrosión disminuya mediante una capa de TiN/Ti sobre Zinalco, ésta debe ser homogénea y sin poros para que el material no se encuentre en contacto con el medio ni se disocie en iones y electrones y logren encontrar un camino hacia el medio.
- El Zinalco industrial tiene la mejor resistencia a la corrosión de los materiales estudiados y comparados con acero 316L pero la zona de pasivación es menor, también comparada con la del acero 316L.

## APENDICE A.<sup>(10)</sup>

### TIPOS DE CELDAS.

Existen tres principales tipos de celdas que toman parte en las reacciones de corrosión.

1. *Celda de electrodos distintos.* Está formada por dos metales distintos y un electrolito. La acción electrolítica es, en una forma u otra, responsable de la magnitud de la corrosión que ocurre en los metales a temperatura ambiente. En este caso particular, ocurrirá cuando dos metales distintos ( y de distinto potencial con respecto a un electrodo de referencia ) se encuentren en contacto eléctrico uno con otro y con el electrolito. El término electrolito describe a algunas sustancias las cuales contienen tanto iones positivos como iones negativos capaces de moverse libremente dentro del mismo.

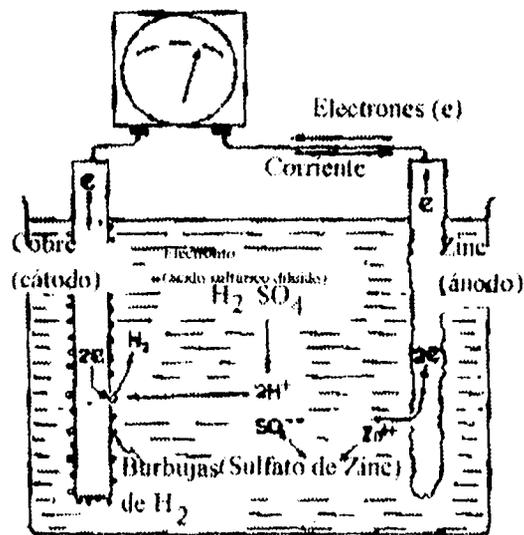


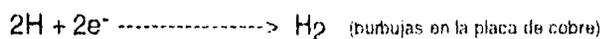
Fig.30 Celda simple

Gran parte de esta acción electroquímica es similar a la que ocurre en una celda galvánica simple que consiste en una placa de cobre y una de zinc inmersas en ácido sulfúrico diluido ( electrolito ).

Cuando se cierra el circuito externo comienza a fluir una corriente compuesta de electrones liberados por el zinc y, debido a que su concentración aumenta, se sienten forzados a fluir hacia el cobre. Como resultado de la pérdida de electrones en la placa de zinc, sus átomos se convierten en iones de zinc (  $Zn^{++}$  ) y pasan a ser parte de la solución del electrolito como sigue:



Ya que los electrones han sido forzados a viajar hacia la placa de cobre, éste se carga negativamente de manera que los iones de hidrógeno (  $H^{++}$  ), presentes en el electrolito del ácido sulfúrico ionizado, son atraídos y en este sitio se combinan con los electrones que se encuentran disponibles para formar moléculas de hidrógeno y se forman burbujas de este gas en la placa de cobre:



Los iones  $Zn^{++}$  se aparean con los iones  $SO_4^{--}$  de manera que la concentración de ácido sulfúrico decrece y la concentración de sulfato de zinc se incrementa. Así, podemos obtener energía eléctrica a expensas de la pérdida de la *energía potencial química* del zinc.

El potencial de electrodo de un metal está relacionado con la cantidad de energía requerida para mover los electrones de valencia de sus átomos. El zinc pierde sus electrones de valencia más rápido que el cobre y entonces el zinc es más anódico que el cobre. El electrodo que provee de electrones al circuito externo es llamado *ánodo* mientras que el electrodo que los recibe es llamado *cátodo*.

2. *Celda de concentración*. Esta es una celda compuesta por dos electrodos idénticos los cuales se encuentran inmersos en soluciones de distinta composición y separados el uno del otro en dos subceldas. Existen dos tipos de celdas de concentración:

La primera es llamada *celda de concentración de sales*. Por ejemplo, un electrodo de cobre sumergido en una solución de sulfato de cobre concentrada y el otro en una solución de sulfato de cobre diluida, que conectados por un circuito externo, hace que la placa de cobre en la solución diluida se disuelva (ánodo) y los electrones se trasladan al otro electrodo (cátodo). Esta reacción tiende a equilibrar las concentraciones de las soluciones en ambos lados de la celda.

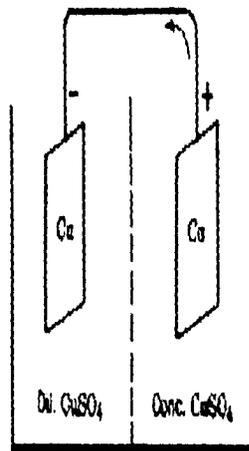


Fig.31 Celda de concentración de sales.

El segundo tipo de celda de concentración, la cual es más importante en la práctica, es llamada *celda de aereación diferencial*. Puede estar compuesta, por ejemplo, de dos electrodos de hierro, separados uno del otro, en una solución de cloruro de sodio diluido. Uno de los electrolitos es aereado (se bombea aire al electrolito) y el electrodo actúa como cátodo; el otro electrolito es deaereado introduciendo en esta parte nitrógeno de manera que el electrodo ahí presente actúa como ánodo. La diferencia en la concentración de oxígeno produce una diferencia de potencial entre los electrodos y origina una corriente eléctrica si se conectan con un circuito externo. Este tipo de celda tiene que ver con el deterioro pronunciado en

las fisuras (corrosión por grietas) producidas en la interfase de dos tuberías conectadas debido a que la concentración de oxígeno es menor en las fisuras o en la conexión que en cualquier otra parte. También es causa de corrosión por picaduras debajo de la herrumbre o en la línea de agua (interfase agua-aire).

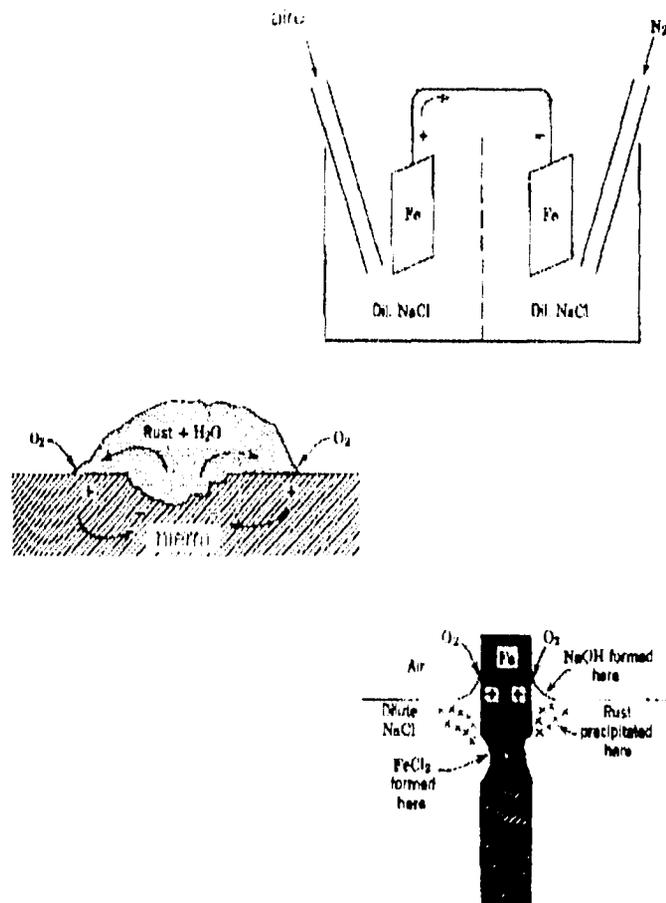


Fig. 32 Celdas de aereacion diferencial

La celda de aereación diferencial también causa, muchas de las veces, corrosión por grietas en el acero inoxidable, aluminio, níquel y los llamados metales pasivos cuando son expuestos a medios acuosos como el agua de mar.

*3. Celda de temperatura diferencial.* Los componentes de esta celda son electrodos del mismo metal los cuales tienen diferente temperatura y se encuentran inmersos en un electrolito con la misma composición.

En una solución de sulfato de cobre, por ejemplo, un electrodo de cobre que tiene la temperatura más alta actúa como cátodo y el de temperatura baja como ánodo<sup>(1)</sup> lo cual significa que si se cortocircuita la celda, el cobre se deposita en el electrodo caliente y se disuelve del electrodo frío. El plomo tiene el mismo comportamiento mientras que en otros metales, como la plata, la polarización es opuesta.

En la práctica, la celda responsable de la corrosión puede ser una combinación de estos tres tipos.

## **APÉNDICE B.**

La forma de obtener Zinalco fué la siguiente:

Se funde el Al a 800°C, luego de bien fundido, se agrega Zn pero a 500°C; a esta misma temperatura se añade el cobre tratádo de que queden todos los elementos bien mezclados y se baja la temperatura hasta 350°C y se mantiene así durante varias horas para luego sacarlo y vaciarlo en un molde apropiado. Un paso anterior al vaciado en el molde, es el de quitar una especie de nata que se forma en la superficie del líquido la cual no es homogénea.

Se deja enfriar hasta la temperatura ambiente en el laboratorio hasta que solidifique. El lingote obtenido se mandó a San Luís Potosí a extrusión y es finalmente ese Zinalco extruído el que se sometió a la prueba electroquímica.

### APÉNDICE C.

El recubrimiento TiN/Ti sobre Zinalco se depositó mediante la técnica de espurreo magnetrón con los siguientes parámetros:

	<b>Ti</b>	<b>TiN</b>
Temperatura del sustrato (°C)	100-150	100-150
Corriente (A)	0.2-0.4	0.4-0.8
Bias (V)	350-370	430-590
Grosor (µm)	0.16-0.24	1.12-2.7
Velocidad de depósito (nm/min)	15 y 30	15-30

## APÉNDICE D.

El Zinalco<sup>MR</sup> es una aleación eutectoide de Zinc y Aluminio modificada con Cobre desarrollada a partir de la aleación eutectoide binaria 78%Zn-22%Al la cual, por debajo de la temperatura eutectoide (276°C) está constituida por dos fases estables denominadas  $\alpha$  y  $\eta$  como se indica en la siguiente figura.

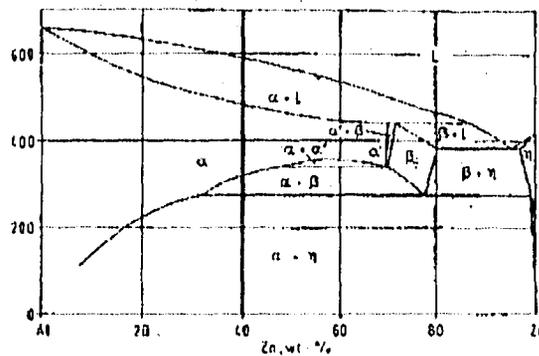


Fig.33 Diagrama de fases del sistema Zn-Al.

La fase  $\alpha$  es una solución sólida de aluminio cuya estructura está basada en la del propio aluminio en donde se encuentra zinc disuelto en una cantidad menor de 1% mientras que la fase  $\eta$  es, por el contrario, una solución sólida de Zn, con menos del 0.5% de Al disuelto con estructura basada en la del zinc<sup>(21)</sup>.

Ahora bien, al agregar cobre en un porcentaje menor de 4%, éste se disuelve totalmente dentro de la fase  $\eta$  y no da lugar a nuevas fases; pero si se añade cobre en más del 4% al sistema binario, entonces sí se forman dos fases sólidas ricas en cobre en la fase  $\eta$  denominadas  $\epsilon$  y  $\tau'$  como se muestra en el siguiente diagrama de equilibrio ternario de la Fig.34.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

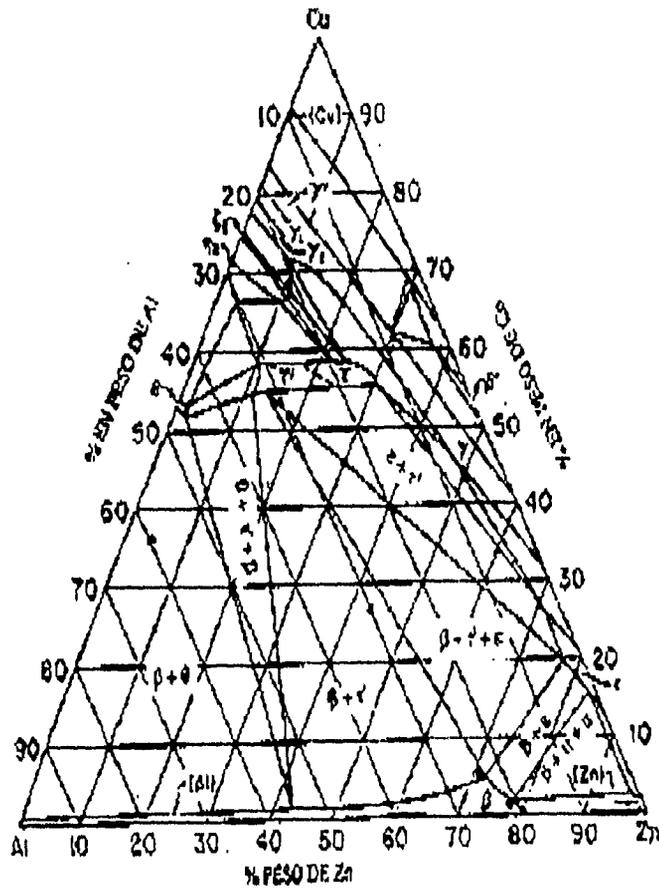


Fig.34 Sección isotérmica del diagrama de equilibrio ternario ZN-AL-Cu.

De esta misma figura se puede apreciar que para concentraciones con las que se trabajó en esta tesis las regiones del diagrama ternario corresponden prácticamente al diagrama binario de la figura 33, por lo cual, se toma el diagrama binario como el de trabajo ó guía.

## REFERENCIAS

- 1.- J. E. Lemons. General characteristics and classifications of implant materials en Perspectives on biomaterials por O. C. C. Lin and E. Y. S. Chao. p.p. 1-2. ELSEVIER 1986 New York, N. Y. 10017, USA.
- 2.- David F. Williams. On the biocompatibility of high technology materials en Biomedical Materials por J. M. Williams, M: F. Nichols, W. Zingg. p.p. 117-120. CRC Pressinc. 1981 Boca Ratón Florida, USA.
- 3.a y 3.b - Haruyuki Kawahara. Biological requirement for biomaterials en Perspectives on biomaterials por O. C. C. Lin and E. Y. S. Chao. p.p. 15-23. ELSEVIER 1986 New York, N. Y. 10017, USA.
- 4.- R. A. Higgins. Engineering metallurgy 1. Fifth edition. p.p. 30-31, 57-65. 1989 New York, NY 10001, USA.
- 5.- F. Donald Bloss. Crystallography and crystal chemistry. p.p. 455-500. USA, 1971.
- 6.- A. J. Dekker. Solid state physics. p.p. 10-16. N. J., USA 1965.
- 7.- Michael F. Ashby and David R. H. Jones. Engineering Materials 2. p.p. 296-340. Pergamon Press 1992.
- 8.- William A. Nash. Resistencia de materiales. p.p. 1-7. Libros McGraw-Hill 1970. México.
- 9.- Frank Zitter. Implantes metálicos en cirugía ósea. p.p. 24-44. Editorial JIMS. Barcelona, España 1974.

- 10.- John M. West. Corrosión y oxidación. Fundamentos. p.p. 29-26. Edit. Limusa, 1986.
- 11.- Herbert H. Uhling, R. Winston Reuie. Corrosion and corrosion control. p.p. 1-15. Third edition. John Wiley and Sons 1985, USA.
- 12.- Frank Zitter. Implantes metálicos en cirugía ósea. p.p. 24-44. Editorial JIMS. Barcelona, España 1974.
- 13.- Syrett/Acharga. Fundamental aspects of the corrosion of metallic implants en Corrosion and degradation of implant materials ASTM STP684. p.p. 107-125. Baltimore, Md. 1979.
- 14.- David F. Williams. Fundamental aspects of biocompatibility. Volume 1 p.p. 12-31. CRC Press inc. 1981. Boca Ratón, Florida, USA.
- 15.- Paul Anderg Anthony. Principios de química. Edit. Limusa 1982 México.
- 16.- David F. Williams. Fundamental aspects of biocompatibility. Volume 1 p.p. 12-31. CRC Press inc. 1981. Boca Ratón, Florida, USA.
- 17.- Yunny Meas Vong, López, Rodríguez, Ávila y Genescá. Tres métodos para evaluar una velocidad de corrosión. Ingeniería Hidráulica en México / enero-abril de 1981.
- 18.- Basics of corrosion measurements EG Y G Princeton applied research. Analytical instrument division. Application note corr1 .
- 19.- L. L: Hench, E. C. Ethridge. Biomaterials. An interfacial aproach Biophysics and Bioengineering series. Volume 4. p.p. 18-30. Academic Press 1982 USA.

20.- J. Genescá, J. Uruchurtu. Corrosion resistance of Zinalco alloy in chloride solution en Recent advances in science, technology and applications of Zn-Al alloys. Edited by G.Torres-Villaseñor, Yoa Hua Zhu and C. Piña Barba México, 1994.

21.- Negrete Sánchez J. Extrusión de Aleaciones Zn-Al-Cu. Tesis de Doctorado en Ciencias. División de Física Aplicada, Departamento de Física, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior, B.C., México. 1994.

(A) Apéndice A.

(B) Apéndice B.

(C) Apéndice C.

(D) Apéndice D.