



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Ingeniería

**EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ACERO CON
RECUBRIMIENTO DE TITANIO EN UNA SOLUCIÓN DE
HANK**

TESIS PROFESIONAL

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO INDUSTRIAL

Presenta

Francisco Bernardo Barragán Maldonado

Director de Tesis: Ing. Francisco Rodríguez Ramírez.
Asesor Externo: Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín.

2008

Gracias a mi familia por el apoyo brindado para realizar este trabajo y por hacer de este ciclo de mi vida algo placentero.

Agradezco al Ing. Francisco Rodríguez su apoyo y confianza en este trabajo.

Gracias al Dr. Jorge Uruchurtu por su apoyo constante, su insistencia, su tiempo y confianza.

Gracias al Dr. Isaí Rosales por la ayuda brindada y sus pacientes asesorías.

Gracias al Centro de Investigación en Ingenierías y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por las facilidades y apoyo para la realización de los experimentos, con especial atención al laboratorio de materiales y a las personas que me instruyeron cuando lo necesité.

Agradezco a TODAS las personas que no pude mencionar pero que con su convivencia y apoyo hicieron todo más agradable.

Índice.

Índice.....	3
Antecedentes.....	4
Introducción.....	8
2.1 Termodinámica de las reacciones de corrosión.....	8
2.2 Serie electromotriz de potenciales.....	13
2.3 Diagramas de Pourbaix.....	15
2.4 Serie Galvánica.....	16
2.5 Cinética de Reacción.....	17
2.6 Semireacciones que ocurren en una reacción.....	18
2.7 Cinética.....	19
2.8 Polarización por Activación.....	21
2.9 Polarización por Concentración.....	27
2.10 Técnicas Electroquímicas.....	28
2.10.1 Medición de la Corrosión.....	28
2.10.2 Técnicas Tradicionales.....	30
2.11 Hipótesis.....	34
2.12 Objetivo.....	35
Desarrollo Experimental.....	36
3.1 Características generales de las muestras.....	36
3.2 Tratamiento superficial de las muestras.....	37
3.2.1 Lijado.....	37
3.2.2 Pulido.....	38
3.2.3 Difusión de Titanio.....	39
3.5 Configuración de la celda electroquímica.....	43
3.7.1 Potencial de corrosión.....	45
3.7.2 Voltametría Cíclica.....	45
3.7.3 Ruido Electroquímico.....	45
Análisis de Resultados.....	48
4.1 Metalografía.....	48
4.1.1 Microestructura.....	48
4.1.2 Cálculo de difusión del material en función del tiempo.....	50
4.2 Pruebas de laboratorio.....	53
4.2.1 Pruebas electroquímicas.....	53
4.2.2 Ruido electroquímico.....	57
4.3 Microscopía.....	65
4.3.1 Muestras de las aleaciones de acero con Titanio antes de exponer al proceso de corrosión en la solución de Hank.....	65
4.3.2 Muestras después de exponer al proceso de corrosión en la solución de Hank.....	67
Conclusiones.....	74
Referencias.....	76

Antecedentes.

La utilización de metales por el ser humano, para fines médicos tiene registros que datan desde el siglo V a.C. con la utilización de alambres de oro para suturas, procedimientos que fueron hechos y documentados por Hipócrates. Los registros que se refieren a implantes metálicos son bastante inconsistentes y discontinuos, hasta los últimos años de 1800, cuando en 1867 Lister introduce el uso de antisépticos en los procedimientos médicos. Esto se combinó con las técnicas de asepsia desarrolladas por Pasteur y con el descubrimiento de los rayos X por Roentgen, al final del mismo siglo, logrando así sentar las bases científicas para la cirugía ortopédica y el manejo de prótesis permanentes.

Desde principios del siglo XX se ha realizado investigación para el desarrollo de procedimientos que le permitan al hombre reducir el daño causado por fracturas en el cuerpo; mediante el uso de implantes metálicos se trajo como consecuencia el desarrollo de investigación para determinar las cualidades que un material debe tener para considerar su uso como adecuado para un implante.

Con la conjunción de estos eventos surge un nuevo concepto dentro de la ciencia de los materiales. La definición biomaterial más utilizada y vigente hasta la fecha es "un material no viable utilizado en un dispositivo médico, con la intención de interactuar con un sistema biológico" propuesta por Williams en 1987 (1).

Los biomateriales han tenido un gran impacto en el tratamiento de enfermedades y lesiones prácticamente en cualquier parte del cuerpo, permitiendo de esta forma mejorar la calidad de vida de los individuos o incluso salvar sus vidas.

A través de la historia, el ser humano ha tenido que lidiar con este tipo de acontecimientos con una mínima noción de lo que se podía hacer al respecto. Por lo general, si un tejido o parte del cuerpo resultaba dañado, se optaba por hacer un reemplazo total; ahora conforme la tecnología y la ciencia avanzan, el hombre ha sido capaz de entender el funcionamiento del cuerpo humano y los sistemas biológicos que lo conforman, para evitar el reemplazo de una parte, en los casos que aún sea posible, e intentar restituir las características principales para regenerar al máximo posible sus capacidades.

Existen tres requisitos indispensables que deben de cumplir los materiales que se pretenden usar como implantes dentro del cuerpo: (2).

1. Que exista una perfecta compatibilidad con los tejidos.
2. Que el material cuente con propiedades mecánicas adecuadas a la función que tomará el implante.
3. Que el material presente una alta resistencia a la corrosión.

La tercera propiedad es de gran importancia, ya que se encuentra relacionada de manera íntima con las otras dos, debido a que una corrosión excesiva del material puede afectar sus propiedades mecánicas y su capacidad de unión con el tejido (3).

Para hacer una selección de un material, basado en su resistencia a la corrosión, descartando los metales nobles por sus propiedades mecánicas insuficientes, se debe considerar la capacidad de pasivarse.

La pasivación es la capacidad que tiene un metal para formar en su superficie capas resistentes a la corrosión, frenando la velocidad de corrosión hasta niveles muy bajos.

Con esto dicho, el proceso de selección debe descartar a los metales con alta resistencia a la pasivación, ya que algunos incluso pueden resultar tóxicos para los tejidos con los que interactúan (4).

Las capas de pasivación a la ruptura se forman en la superficie del material, dependiendo entonces de su resistencia a la ruptura para evitar que se generen corrosiones localizadas o incluso que se reactive el material, permitiendo así una corrosión total, o en el caso de los implantes de aceros inoxidable corrosión en resquicios (5).

La selección de metales para actuar como biomateriales se hace bajo el criterio de resistencia a la corrosión y al desgaste, debido a que la mayoría de los implantes metálicos son utilizados en zonas con un alto grado de movimiento, como son la cadera, rodillas y columna, entre otras. Una selección del material desde el punto de vista médico requiere la conjunción de más factores, entre ellos, requerimientos mecánicos de carga, compatibilidad química y biológica y la estructura del material. Un motivo de inquietud que presentan los implantes metálicos es la permanencia y la interacción de estos con la dinámica del medio en el cual son inmersos, debido a que el cuerpo puede reaccionar en contra del implante, encapsulándolo en quistes fibrosos, evitando que los sistemas muscular y esquelético interactúen de manera adecuada y eficiente para la regeneración de sus capacidades.

Para solucionar este tipo de problemas que se presentan en el cuerpo, se han investigado otros materiales con potencial para ser biomateriales. Los cerámicos y vidrios son una alternativa que la ciencia ha encontrado, ya que son inertes y tienen una gran resistencia a la compresión, resaltando su resistencia contra ataques microbianos. Las desventajas que presentan estos materiales son su fragilidad y la dificultad que presentan para ser maquinados.

Otro material en el que la ciencia de los biomateriales se ha enfocado en los últimos años son los polímeros; estos presentan una serie de características adaptables a ciertas necesidades que se presentan en el cuerpo. Pueden ser flexibles o rígidos, se puede modificar su estructura para defenderse de ataques proteínicos o para estimular la fijación de proteínas, pero posiblemente la característica más importante es que pueden estructurarse de tal manera que sean biodegradables, por lo que en el caso de no ser permanentes no es necesario hacer más intervenciones ya que el cuerpo es capaz de absorberlo sin sufrir intoxicación alguna.

Una solución que la ciencia ha encontrado a los problemas de adherencia de los implantes con el medio que los rodea ha sido el desarrollo de materiales compuestos. Un material compuesto está constituido por dos o más partes que son químicamente diferentes.

Los biomateriales metal-cerámico, que se constituyen de un alma metálica y un recubrimiento cerámico (6, 7), representan una posible solución al rechazo por parte del organismo; el recubrimiento cerámico permite al implante estabilidad iónica y la porosidad necesaria para el crecimiento exitoso de tejido en la superficie del implante (8, 9).

Los materiales compuestos también pueden ser constituidos por un alma metálica y un recubrimiento metálico, tomando en cuenta que el recubrimiento metálico proporciona propiedades químicas estables que el primer material no tiene.

El comportamiento ideal de un implante metálico ante un fluido biológico debería ser completamente inerte, sin embargo no es de extrañar que no se de el caso, ya que los fluidos biológicos suelen ser extremadamente hostiles a los materiales extraños (1).

La implantación de un biomaterial constituye una herida, es por lo tanto una discontinuidad en la anatomía del tejido. El biomaterial implantado activa una serie de mecanismos de defensa en el cuerpo humano. Esta dinámica se presenta en cuatro fases (10):

1. Hemostasis, en la cual los coágulos de sangre se adhieren a la superficie del biomaterial a través de proteínas, formando así una matriz temporal para la reparación del tejido.
2. Inflamación, la formación de coágulos propicia que células del torrente sanguíneo lleguen al lugar de la herida para digerir células muertas del tejido remanente sobre el biomaterial, e incluso el biomaterial, iniciando así la corrosión de este. Se inicia la replicación de células constituyentes del tejido y comienza su anclaje al biomaterial.
3. Proliferación y reparaciones iniciales, la generación de células alrededor del biomaterial comienza la reconstrucción del tejido dañado. El biomaterial es encapsulado en un quiste fibroso que lo aísla del medio biológico, como medida de protección del cuerpo. Las características físicas y químicas del implante juegan un papel importante en el tamaño del quiste fibroso que se forma a su alrededor. El tasa de producción, acumulación y/o retención de productos de corrosión también interactúa con la formación del quiste.
4. Remodelación, el nuevo tejido se forma en similitud al anterior para regenerar al máximo sus capacidades originales.

Existen dos tipos de ensayos para probar la biocompatibilidad y resistencia a la corrosión de los biomateriales, los ensayos *in vitro* y los ensayos *in vivo*.

Los ensayos *in vitro* se proponen para caracterizar materiales que no han sido probados y su potencial para ser considerados como biomateriales. Haciendo un seguimiento de su comportamiento a través del tiempo en soluciones que simulen los fluidos orgánicos, como la solución de Hank, complementando estos ensayos con estimaciones cuantitativas de la velocidad instantánea de corrosión, a través de métodos electroquímicos.

Estos ensayos son suficientes para distinguir materiales prácticamente inertes de los inaceptables, con esto se descartan por completo materiales cuyo comportamiento oscila entre ambos extremos (11).

La obtención de datos a través de ensayos *in vivo* resulta ser la más segura, es por eso que siempre es conveniente realizar una comparación entre los análisis de resultados obtenidos a través de ensayos *in vitro* y de resultados de ensayos *in vivo*, siempre y cuando sea posible realizar una prueba, para alcanzar una conclusión mejor fundamentada.

Introducción

2.1 Termodinámica de las reacciones de corrosión

La termodinámica es la ciencia que estudia el comportamiento de la energía calorífica en procesos físicos y químicos cambiantes. Esto es, la medición del calor generado o consumido como resultado de los cambios que ocurren en los sistemas naturales. Con base en estas mediciones se realizan deducciones acerca de la naturaleza y extensión de los cambios ocurridos en estos sistemas. También es posible deducir cuánto trabajo mecánico o eléctrico puede extraerse de tales sistemas, así como el grado de eficiencia del trabajo realizado con respecto a un suministro de energía dado. Debido a esto, son los cambios los que son importantes más que los valores absolutos.

El estudio de los cambios energéticos asociados con las reacciones químicas cae dentro del dominio de la termodinámica y así es posible hacer determinaciones de las cantidades de energía encerradas. Esto puede ser utilizado para indicar si un proceso de corrosión natural puede ocurrir bajo ciertas condiciones. Es posible prever el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado, ayudándose de los datos que aporta la termodinámica (12).

La energía de un determinado sistema puede medirse en los términos de lo que se llama la energía libre o de Gibbs (G). Se pueden presentar en un sistema electroquímico tres casos:

- a) La energía libre es positiva. El metal es activo y puede haber corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
- b) La energía libre es positiva, pero el metal en vez de presentar corrosión, permanece aparentemente sin ser atacado. Se dice que el metal está *pasivado*.
- c) La energía libre es cero o negativa. El metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

Una reacción de corrosión es del tipo electroquímica y puede expresarse parcialmente por la ionización de un metal, es decir el proceso por el cual un átomo metálico pierde electrones y queda cargado con un exceso de cargas positivas (iguales a las cargas negativas de los

electrones que se pierden). Dicha entidad cargada constituye un ión positivo o catión. De tal manera que:



Donde M es un metal de valencia n, M^{+n} su forma iónica y ne el número de electrones, como se observa en la Figura 2.1:

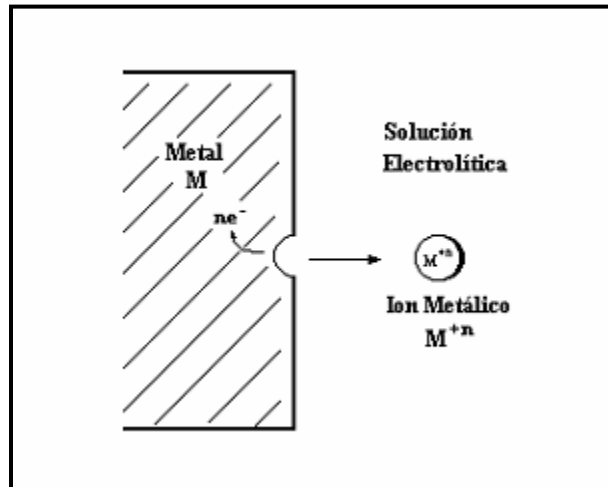


Figura 2.1 Procesos de oxidación electrolítica.

Si se desea conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales dadas, se debe conocer los cambios energéticos asociados con la reacción. Esto es, la magnitud de la energía del metal que poseía antes de corroerse y luego la energía que poseen finalmente los productos de corrosión. La termodinámica indica la posibilidad de reacción, pero jamás dirá nada acerca de la velocidad con que se llevará a cabo, si es que la reacción es posible. Esto lo decide la cinética. Cuanto mayor sea el cambio de energía, mayor será la tendencia a que el proceso ocurra. Si el signo del balance es negativo implica que se está pasando de un estado de mayor energía a otro menor. A este tipo de proceso se le llama espontáneo y ocurre en la naturaleza por sí solo liberando energía (13).

Cuando una reacción química sucede espontáneamente, libera energía. Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo, que no es más que la denominada energía libre G. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, entonces:

$$-\Delta G = W \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

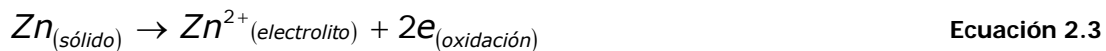
$-\Delta G$: Cambio de energía libre de una reacción espontánea

W: Cualquier tipo de trabajo (eléctrico, expansión, gravitacional, etc).

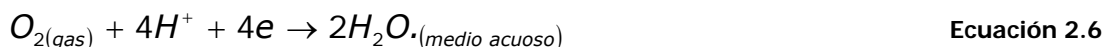
Es necesario ampliar el concepto de energía libre involucrando especies eléctricas en un medio electrolítico. En este momento se hace indispensable introducir el concepto de reacción electroquímica y más específicamente el de reacción de corrosión electroquímica.

Una reacción electroquímica está compuesta de reacciones de oxidación y reducción simultáneas involucrando especies eléctricas en un medio electrolito en equilibrio termodinámico. La corrosión es un proceso espontáneo irreversible (alejado del equilibrio) de reacciones electroquímicas que involucra corrientes eléctricas con la aparición de diferencias de potencial, que se lleva a cabo en un medio acuoso con la existencia de una zona anódica de oxidación (corrosión) y una zona catódica o de reducción y un electrolito; siendo imprescindible la presencia de estos tres elementos para que exista la corrosión. Se requiere también que además haya contacto eléctrico entre el ánodo y el cátodo.

El término ánodo se emplea para describir aquella porción de una superficie metálica en la que tiene lugar la disolución (corrosión) del metal y en la cual se liberan electrones como consecuencia del paso del metal en forma de iones, al electrolito. En el ánodo la corriente eléctrica sale del metal para entrar a la solución; para el caso del Zn la reacción que se lleva a cabo en el ánodo es:



El término cátodo se aplica a la porción de una superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Las reacciones catódicas más comunes en presencia de agua son:



En el cátodo la corriente eléctrica sale del electrolito para entrar al metal cerrándose el circuito eléctrico a través de un conductor metálico externo como se observa en la figura 2.2.

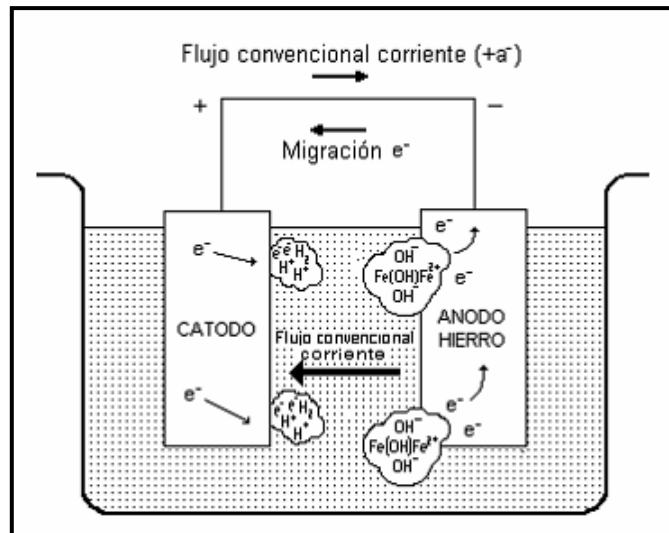


Figura 2.2 Celda de corrosión y sentido de la corriente.

De manera análoga, en un mismo metal aparecen sobre su superficie zonas anódicas y catódicas por diversos factores, que dan origen al fenómeno espontáneo de la corrosión. En soluciones acuosas o en atmósferas húmedas, el mecanismo de ataque envuelve algunos aspectos electroquímicos. Debe existir un flujo de electricidad desde unas ciertas áreas a otras en la superficie del metal, a través de una solución (electrolito) capaz de conducir electricidad, tal como por ejemplo el agua de mar (14).

Una solución que conduce electricidad es un electrolito. Su cualidad para conducir electricidad es debida a la presencia de iones. Estos son átomos cargados o bien agrupaciones de átomos con una cierta carga eléctrica, en solución. El agua pura está ionizada en una proporción muy pequeña. Sólo una mínima fracción de las moléculas de agua se disocia en iones hidrógeno H⁺ (protones) y en iones OH⁻ (oxidrilo). A efectos prácticos, el agua es un aislador casi perfecto. Sin embargo una sustancia iónica disuelta en agua produce iones, debido a las propiedades dieléctricas del agua o en otras palabras a las propiedades polares de las moléculas de agua.

Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se conocen como electrodos que pueden consistir de dos diferentes tipos de metal, o bien en zonas diferentes sobre la misma superficie de un mismo metal.

Para que exista corrosión se deben cumplir las siguientes condiciones:

- a) Debe existir un ánodo y un cátodo.
- b) Un potencial eléctrico entre los dos electrodos.
- c) Un conductor metálico que conecte eléctricamente los electrodos.
- d) Los electrodos deben estar sumergidos en un electrolito conductor de la electricidad; el cual está ionizado.

Una vez cumplidas estas condiciones, puede circular una corriente eléctrica dando lugar a un consumo de metal (pila de corrosión) o corrosión en el ánodo. La diferencia de potencial creada entre el ánodo y el cátodo provoca una migración de electrones desde el ánodo al cátodo a lo largo del conductor metálico externo como se ve en la figura 2.2.

Al referirse a una reacción de corrosión, se tiene que por el lado anódico el hierro se disuelve a través de cantidades equivalentes químicamente hablando, a las generadas en el cátodo. En éste último los protones toman a los electrones dejados por el hierro para transformarse en una molécula de gas hidrógeno.

La reacción global es de hecho:



Ocurriendo un cambio en la Energía libre (G) asociada con esta reacción. Además ha ocurrido un transporte de dos cargas eléctricas debido a una diferencia de potencial entre los dos electrodos o zonas anódica y catódica. A esta diferencia de potencial se le llama potencial de celda o electrodo. Al haber transporte de cargas existe un trabajo, a éste se le llama trabajo eléctrico.

El trabajo eléctrico se define como la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencial existente entre las fases ΔE° , como se especifica en la ecuación 2.8:

$$W_e = nF\Delta E^\circ \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde n es el número de electrones involucrados y F es la constante electroquímica de Faraday y ΔE° gradiente de potencial electroquímico estándar.

Como es el único tipo de trabajo que se obtiene en una reacción electroquímica, la cantidad máxima de trabajo útil que se puede obtener de una reacción química, se ha transformado en energía eléctrica al transportar las cargas entre las dos fases. Sustituyendo en la fórmula que relaciona la energía libre y el trabajo:

$$-\Delta G = nF\Delta E^\circ \quad \text{Ecuación 2.9}$$

El cambio de energía libre de una reacción química es directamente proporcional al potencial electroquímico o de celda generado (13, 14).

2.2 Serie electromotriz de potenciales.

Para poner una base cuantitativa a lo anteriormente expuesto, se establece el diseño de una escala en donde los diversos metales se colocan en soluciones que contienen sus mismas sales, para iguales condiciones de temperatura, presión y concentración de los electrolitos. A esto se le conoce como serie electroquímica o electromotriz de potenciales estándar.

Las condiciones de la serie electroquímica se enumeran a continuación:

- Cada metal se constituye en una reacción electroquímica en equilibrio, en una solución de sus propios iones a una concentración de un gramo ión por litro de solución.
- La temperatura utilizada es 25°C y a presión atmosférica estándar.

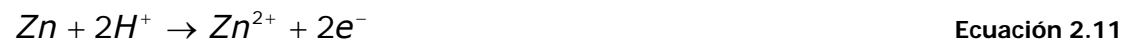
No es posible medir el valor absoluto del potencial de cualquier interfase metal-solución, ya que para esto se requiere cerrar el circuito eléctrico de medición, con lo que se introduce así una segunda interfase cuyo potencial absoluto también se desconoce. Por lo anterior, se selecciona una interfase como patrón de referencia contra la cual se puedan medir todos los demás potenciales de electrodo.

Para esto se seleccionó la reacción de equilibrio de hidrógeno:



Ésta es llevada a cabo sobre un electrodo de platino y bajo las mismas condiciones estándares, designándosele un diferencial de potencial de 0.00 Volts.

Otro ejemplo de celda electroquímica es un electrodo de Zinc (Zn) y un electrodo de H₂, como lo muestra la ecuación 2.11.



Se construye una celda electroquímica conteniendo electrodos de Zinc (Zn) y Platino (Pt), debido a que no es posible hacer un electrodo de H₂ por que éste es un gas. El electrodo de platino actúa como un sustrato inerte para la reacción electroquímica, sólo sirve como una interfase sólida y ocurre la transferencia de electrones de manera más fácil, en equilibrio con sus iones separados por una membrana porosa en condiciones estándar.

Si se conecta un voltímetro de alta impedancia entre los electrodos de Pt y Zn, se observará un diferencial de potencial de 0.763 Volts. Como el electrodo de Zn es negativo con respecto

al electrodo de H₂ y por definición éste tiene 0.00 Volts entonces el potencial del Zn es -0.763 Volts (13).

A partir de esta convención es posible medir potenciales estándar de electrodo de cualquier metal relativos a la reacción de hidrógeno e indicado de la siguiente manera: E°H (potencial estándar). La información contenida en esta serie representa la tendencia termodinámica (el potencial eléctrico) de los metales listados destinados a corroerse.

A esta escala se le conoce como serie electroquímica o electromotriz de potenciales estándar. Cuanto más negativo sea el valor del potencial, mayor será la tendencia a corroerse. Todos los metales que se encuentren por debajo de la reacción del hidrógeno se disuelven siempre que estén en contacto con un medio que contenga H⁺, tal como el agua o las soluciones ácidas. Los metales que se encuentran por encima de esta reacción, son sólo susceptibles a disolverse en presencia de la reacción de reducción de oxígeno. Solo el oro permanece intacto ante soluciones que contienen protones (H⁺) u oxígeno atmosférico, ya que su equilibrio es más noble que los de estas dos reacciones, esto es que ambas reacciones son más activas que el mismo oro.

La tabla 2.1 muestra la Serie de Fuerza Electromotriz

Serie de Fuerza Electromotriz					
Reacción en Equilibrio E°H(Volts)					
NOBLE					
Au ⁺²	+	2e	↔	Au	+1.7
1/2 O ₂	+	2H ⁺	+	2e	↔ H ₂ O +1.23
Pt ⁺²	+	2e	↔	Pt	+1.20
Ag ⁺¹	+	1e	↔	Ag	+0.80
Cu ⁺²	+	2e	↔	Cu	+0.34
2H ⁺	+	2e	↔	H ₂	0.00 (Por definición)
Ni ⁺²	+	2e	↔	Ni	- 0.13
Fe ⁺²	+	2e	↔	Fe	- 0.44
Cr ⁺³	+	3e	↔	Cr	- 0.70
Zn ⁺²	+	2e	↔	Zn	- 0.76
Al ⁺³	+	3e	↔	Al	- 1.66
BASE					

Tabla 2.1 Serie de Fuerza Electromotriz

2.3 Diagramas de Pourbaix.

La serie de fuerza electromotriz posee limitaciones como:

- No considera el efecto que tiene una película de óxido presente en la superficie de un metal, en el potencial de equilibrio. La serie sólo considera sus estados activos y no los pasivos.
- Otras reacciones que la serie no considera son las reacciones entre el metal y un medio acuoso.

Muchas de estas reacciones dependen no solamente del potencial sino también del pH, es decir, de la concentración de iones H^+ (la acidez del medio). Estas reacciones son importantes para saber el estado del metal, si hay tendencia a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse o si bajo esas condiciones, el metal permanecerá intacto. Fue necesario contar con los equilibrios de todas las reacciones posibles entre el metal y el agua, obtenidos por el investigador belga Marcel Pourbaix (14), él no solo obtuvo los equilibrios sino que los representó gráficamente como función del potencial eléctrico y del pH.

Los diagramas de Pourbaix contienen una división del campo gráfico donde se consideran las regiones o zonas de equilibrio entre las posibles reacciones y sus productos bajo esas condiciones, dando lugar a tres regiones que son clasificadas de acuerdo a su comportamiento de corrosión en:

- La zona de pasividad: se aplica cuando el metal posee películas de óxidos o de hidróxidos sobre su superficie que inhiben la corrosión.
- La zona de corrosión: el metal se disuelve activamente, siendo los productos de corrosión solubles.
- La zona de inmunidad: el metal se encuentra perfectamente preservado y estable bajo ciertas condiciones de potencial y pH.

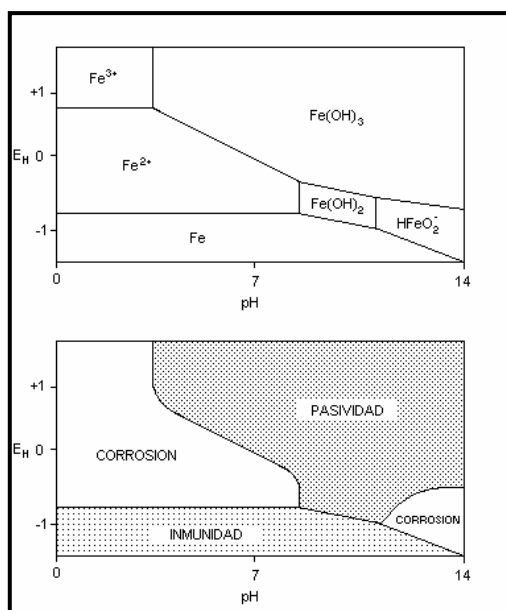


Figura 2.3 Diagramas de Pourbaix.

Los principales usos de los diagramas son:

- Predecir la dirección espontánea de las reacciones.
- Estimar la composición de los productos de corrosión.
- Predecir los cambios ambientales para reducir el ataque corrosivo.

2.4 Serie Galvánica.

Es posible construir otra tabla de metales y aleaciones de acuerdo a su tendencia a corroerse. Estas mediciones están basadas en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrolito común (14).

Cuando un metal con alta energía de reacción se encuentra en un electrolito y se conecta por medio de un conductor electrónico a otro metal con una energía de reacción más baja estando situado éste en el mismo electrolito, existirá un flujo de electrones del metal con un nivel de energía más alto al de nivel más bajo. El flujo de electrones constituye una corriente eléctrica que puede ser medida por un amperímetro colocado en serie con la unión eléctrica entre los metales. Si en lugar de un alambre conductor se colocará un voltímetro de resistencia infinita, éste registraría una diferencia en potencial (E) entre los dos metales.

A través de estas mediciones de laboratorio es posible construir una tabla de metales y aleaciones de acuerdo a su tendencia de corroerse. Estas mediciones se basan en el principio de la acción galvánica que existe entre dos metales cuando se sumergen en un electrolito

común. En este caso los materiales no se encuentran en equilibrio termodinámico ya que el electrolito no contiene necesariamente a las sales de los metales (13, 14).

Extremo Noble	Oro
	Acero Inoxidable (pasivo)
	Níquel (pasivo)
	Cobre
	Bronce al Aluminio
	Níquel (activo)
	Latón Naval
	Estaño
	Acero Inoxidable (activo)
	Hierro Forjado
	Aluminio
Extremo Base	Zinc
	Magnesio

Tabla 2.2 Serie Galvánica

Los metales con un potencial más positivo no sufren tanto por la corrosión y se les conoce como metales nobles y aquellos metales con potenciales mas negativos se corroen más rápidamente y se les conoce como metales base. Existen metales que aparecen dos veces en la serie galvánica dependiendo de la condición de su superficie, ya sea que esté en estado pasivo o activo.

El término pasivo se refiere a un metal que posee alguna forma de película natural protectora sobre su superficie, mientras que el término activo se refiere a un metal sin película. Es importante establecer la concentración específica del electrolito y también de la temperatura ya que la tendencia de un metal a corroerse puede cambiar si las condiciones ambientales se alteran o varían (15).

2.5 Cinética de Reacción

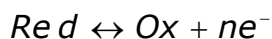
La corrosión de metales en un medio ambiente acuoso es un proceso de reducción y oxidación heterogénea controlado electroquímicamente, que ocurre simultáneamente en la superficie del metal. Como no es posible tener una transferencia de carga eléctrica dentro o fuera de un metal que se corroe estando éste eléctricamente aislado, las reacciones de oxidación asociadas con la disolución del metal o la formación del óxido deben de estar

balanceadas por las reacciones de reducción para consumir los electrones producidos en las reacciones de oxidación.

La cinética predice la velocidad a la cual el metal se va a corroer y para realizar esto, se necesita incluir factores cinéticos. Se necesita saber que cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando el sistema esté desplazado de una situación de equilibrio (16, 17).

2.6 Semireacciones que ocurren en una reacción

Una reacción de electrodo puede definirse como una reacción química heterogénea durante el cual tiene lugar una transferencia de carga entre un sustrato eléctricamente conductor (metal) y un electrolito o solución electrolítica. Esta reacción reversible puede ser escrita en la siguiente forma general, como se describe en la ecuación 2.12:



Ecuación 2.12

Donde:

- *Red* son los átomos metálicos en la superficie del electrodo
- *Ox* son los iones en la solución.

A este sistema se le conoce como Red-Ox (reducción-oxidación). El sistema Red-Ox puede consistir de:

- Un electrodo metálico sumergido en una solución que contiene iones del metal. La transferencia de carga tiene lugar en la forma de iones metálicos.
- Un electrodo conductor inerte en contacto con iones o moléculas en solución en un estado diferente de oxidación. La transferencia de carga se efectúa en forma de electrones. A este tipo de electrodo se le conoce como un electrodo Redox.

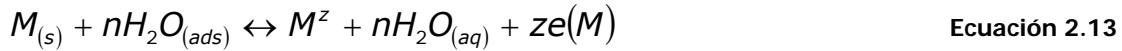
Las implicaciones del proceso de transferencia de carga en una reacción de electrodo se enumeran a continuación:

1. Transformación química en la cual el electrodo metálico puede tomar parte.
2. Corriente eléctrica a través de la interfase.

La velocidad de reacción de una reacción de electrodo se expresa no como "u" en mol/cm², como es usual en cinética de reacciones químicas heterogéneas, sino como densidad de corriente eléctrica "i" en A/cm².

2.7 Cinética

Cuando los metales activos se exponen al agua a temperatura ambiente, tienden a disolverse en una reacción de oxidación como la siguiente:



Donde:

M: es un metal en estado sólido.

$nH_2O_{(ads)}$: es una capa hidratada formada en la superficie del metal.

M^z : es el metal ionizado.

$nH_2O_{(aq)}$: es la solución acuosa.

$ze(M)$: número de electrones liberados por el metal.

Muy cerca de la superficie del metal se forma una capa hidratada acompañada de un cambio negativo de la energía libre ($\Delta G^{ox} < 0$).

Teóricamente el metal no se disuelve ya que la reacción de oxidación previa ocurriría de manera limitada, estableciéndose un gradiente eléctrico de potencial debido a los iones positivos que entran en solución dejando atrás electrones en el metal. El arreglo de cargas en la interfase es lo que se conoce como la doble capa eléctrica. Si se considera el cambio total de energía, incluyendo el trabajo eléctrico realizado al mover las partículas cargadas a través de la doble capa, en el equilibrio entonces:

$$zF\Delta E^o = -\Delta G_{eq}^{red} = \Delta G_{eq}^{ox} \quad \text{Ecuación 2.14}$$

Donde:

$-\Delta G_{eq}^{red} = \Delta G_{eq}^{ox}$, es el cambio de la energía libre en el equilibrio que acompaña a la reacción de reducción de la descarga del ión.

ΔE^o , es el potencial estándar, como caída de potencial a través de la doble capa eléctrica.

F, es la constante electroquímica de Faraday (18).

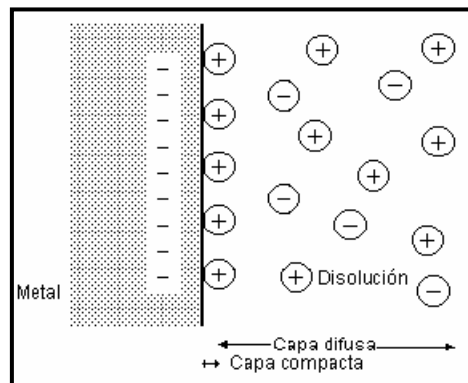


Figura 2.4 Disolución Continua

La figura 2.4 muestra la disolución continua sólo hasta el punto donde el trabajo eléctrico realizado cuando los iones cruzan la doble capa eléctrica se balancea por la liberación de energía libre química que acompaña a la disolución. Por lo tanto las velocidades de disolución y reducción son iguales y no hay transferencia neta de carga. Si conectamos el metal a una lámina de platino sumergida en el mismo electrolito a través de una fuente de poder, y se establece una diferencia de potencial entre ambos manipulando la fuente, esto hará fluir electrones entre los metales modificando las condiciones de equilibrio reinantes en las interfases del metal y del platino.

El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esta desviación del potencial de equilibrio de cada una de las fases hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica se le conoce como polarización. Mediante una fuente de poder se eleva el potencial eléctrico del metal a un cierto valor con respecto a su potencial de equilibrio (13).

Para explicar esto en el ejemplo del cobre, donde mediante una fuente de poder se eleva el potencial eléctrico del metal (E^M) a un cierto valor respecto a su potencial de equilibrio (E^M_{eq}), tal que:

$$E^M = E^M_{eq} + \eta (\eta > 0) \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Se ha incrementado la diferencia de potencial (polarización) por una cantidad η llamada sobrepotencial. Las ecuaciones 2.16 y 2.17 muestran el sobrepotencial anódico y catódico, respectivamente:

$$\eta_a = E^M_a - E^{eq} \quad \text{Ecuación 2.16}$$

$$\eta_c = E^M_c - E^{eq} \quad \text{Ecuación 2.17}$$

Por lo anterior la disolución anódica de 1 mol de metal está acompañado por un cambio de energía libre electroquímica de:

$$\Delta G^{ox} = -zF\eta \quad \text{Ecuación 2.18}$$

En la interfase cobre-solución aparece un incremento en la velocidad de oxidación del cobre. Las reacciones de reducción en esa interfase aún existen, aunque ahora comparativamente

más pequeñas que las de oxidación. Las viejas condiciones de equilibrio han desaparecido para dar entrada a nuevas situaciones de no-equilibrio (15).

En la lámina de cobre, la magnitud de la diferencia de potencial eléctrico entre dos fases diferentes dependerá de la velocidad de los electrones que fluyen. La magnitud de la corriente indicará el grado en que la velocidad de oxidación excederá a la de reducción, es decir, indica la corriente neta del proceso. La corriente de disolución anódica (neta) es igual al valor de corriente en un sentido menos el valor absoluto de corriente que fluye en sentido opuesto de tal manera que:

$$i_a (\text{neta}) = i^{\leftarrow} - |i^{\rightarrow}| \quad \text{Ecuación 2.19}$$

A principios de siglo, Tafel encontró de manera empírica que a menudo el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio, a través de la relación:

$$\eta = a + b \log i_{\text{neta}} \quad \text{Ecuación 2.20}$$

$$\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{equilibrio}} \quad \text{Ecuación 2.21}$$

Siendo el sobrepotencial (η) la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema en observación (cobre) a partir de su valor de equilibrio original; i_{neta} es la densidad de corriente neta anódica o catódica, a y b son las constantes de Tafel. A esta relación se le conoce como relación de Tafel y es muy importante en el análisis cinético de un proceso de corrosión.

Existen dos aspectos en los mecanismos de reacción de un electrodo que toman parte en el proceso de corrosión; la reacción de transferencia de carga o polarización por activación y el transporte de las especies que reaccionan desde y hacia el electrodo o polarización por concentración.

2.8 Polarización por Activación.

La polarización por activación se refiere a un proceso electroquímico el cual es controlado por la transferencia de carga cuando el proceso de transporte opere con velocidades relativamente altas con respecto a la reacción de transferencia de carga; el cual es

controlado por las etapas de reacción en la interfase metal-electrolito. Esto se ilustra con el desprendimiento de hidrógeno durante la corrosión del Zn en una solución ácida; como se muestra en la siguiente figura 2.5.

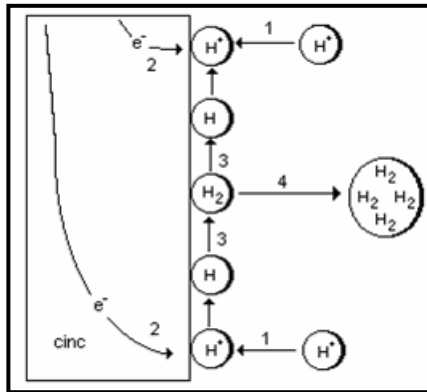


Figura 2.5 Desprendimiento de Hidrógeno durante de Corrosión

La polarización por activación usualmente es el factor controlante durante la corrosión en un medio con alta concentración de especies activas (por ejemplo, en ácidos concentrados). Si el proceso de transferencia no es muy rápido, la concentración de las especies reaccionantes será la misma en el electrodo que en el seno de la solución.

Butler y Volmer desarrollan la teoría cinética electroquímica; obteniendo una expresión para la velocidad de reacción de transferencia electrónica bajo la influencia de un campo eléctrico. La relación Butler-Volmer, constituye la ecuación fundamental de la cinética electroquímica para transferencia de carga en electrodos (17).

$$i = i_0 \exp(1 - \beta)\eta F/RT - \exp(-\beta)\eta F/RT$$

Ecuación 2.22

Donde:

i , es la corriente neta

i_0 , es la corriente de intercambio

η , es el sobrepotencial

β , es el coeficiente de simetría (toma valores de 0 y 1, pero en corrosión 0.5)

R, T y F son constantes.

Esta ecuación se puede representar en una gráfica de Potencial en función de la corriente la cual se conoce como Curva de Polarización.

El coeficiente de simetría está relacionado con la contribución parcial del trabajo eléctrico a la energía libre estándar de activación para una reacción en la cual el ión viaja desde la solución

hasta el electrodo. La curva de i vs η obtenida al graficar la ecuación de Butler-Volmer se asemeja mucho al gráfico de una función de seno hiperbólico. Esta función de seno hiperbólico tiene dos casos límites. El primero cuando el sobrepotencial η es numéricamente pequeño y se llama aproximación de bajo campo y el segundo caso límite constituye la aproximación de alto campo (18).

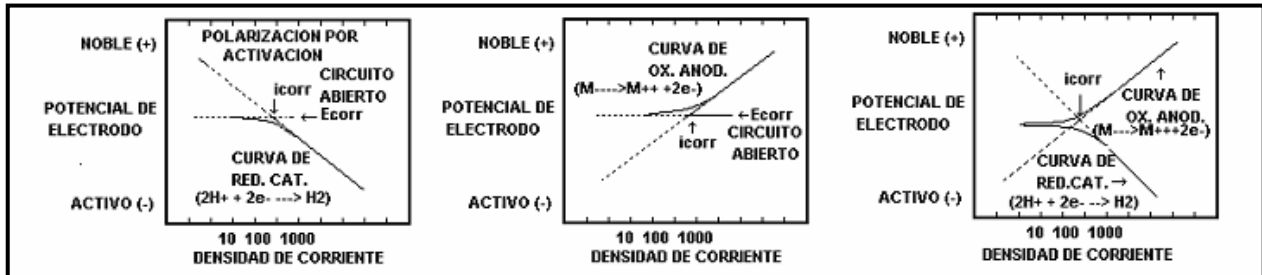


Figura 2.6

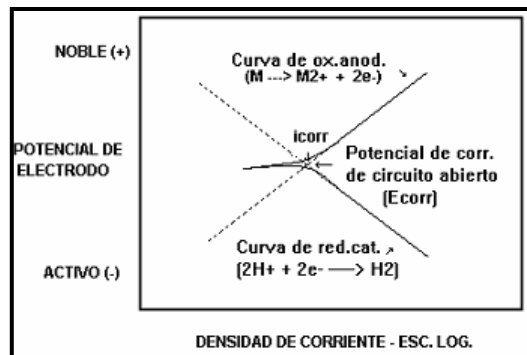


Figura 2.7

a) Aproximación de bajo campo

Para valores bajos de sobrepotencial η ($|\eta| < 0.05$ Volts), la ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar como:

$$i = i_0 \eta zF / RT$$

Ecuación 2.23

$$\eta = iRT / i_0 zF$$

Ecuación 2.24

Así que para sobrepotenciales pequeños la curva se puede considerar lineal. La pendiente de la curva de polarización ($d\eta/di$) tiene dimensiones de una resistencia eléctrica y se conoce como resistencia de polarización lineal R_p , que es la resistencia a la transferencia de carga. Un valor de i_0 grande significa un valor de resistencia de transferencia de carga pequeño y una velocidad de reacción grande; y viceversa.

$$R_p = RT / i_0 zF$$

Ecuación 2.25

b) Aproximación de Alto Campo

Para valores de sobrepotencial elevados comparados con la situación de equilibrio, la ecuación de Butler-Volmer puede ser simplificada por otra aproximación. Para sobrepotenciales muy positivos (mayores a 0.100 Volts) la contribución de la reacción catódica parcial puede ser despreciada, esto es:

$$\exp(-\beta)zF / RT \rightarrow 0 \quad \text{Ecuación 2.26}$$

Siendo lo mismo para sobrepotenciales muy negativos donde la reacción anódica se desprecia. Esta aproximación se aplica para cuando $\eta \geq 0.100$ Volts.

La ecuación de Butler-Volmer para la reacción anódica despejando η :

$$\eta_a = -2.303RT [\log i_o / (1-\beta)F] + 2.303RT [\log i_a / (1-\beta)F] \quad \text{Ecuación 2.27}$$

Para la reacción catódica:

$$\eta_c = -2.303RT [\log i_o / \beta F] - 2.303 RT [\log i_c / \beta F] \quad \text{Ecuación 2.28}$$

Estas ecuaciones en forma general son de la forma:

$$\eta = a \pm b \log i_{\text{neta}} \quad \text{Ecuación 2.29}$$

Donde η es sobrepotencial, i_{neta} es la densidad de corriente neta anódica o catódica a y b son las constantes de Tafel obtenidas de forma empírica.

El valor de la constante a está relacionado con la velocidad de las reacciones anódicas y catódicas (i_o) bajo condiciones de equilibrio, cuando η es cero. Cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva (+) se dice que el proceso es anódico, el metal se oxida o se disuelve. Si la desviación es negativa (-), el potencial toma valores más negativos que el de equilibrio y el proceso es catódico, habiendo reacciones de reducción en la interfase metal/medio electrolítico (13).

La técnica electroquímica de Extrapolación de Tafel se fundamenta en la teoría de potencial mixto, la cual establece que la reacción anódica (oxidación) como catódica (reducción) se llevan a cabo simultáneamente, de modo que la densidad de corriente total es igual a la diferencia de las densidades de corriente de las dos reacciones. Esto se expresa como lo indica la ecuación 2.30:

$$i = i_c - i_a \quad \text{Ecuación 2.30}$$

Cuando la corrosión es espontánea la contribución anódica y catódica son iguales pero de signo contrario lo que da una corriente neta igual a cero. Lo que se expresa como sigue:

$$i_c = i_a = i_{\text{corr}}$$

Ecuación 2.31

Como no se puede medir la velocidad de corrosión de forma directa se tiene que utilizar la ecuación de Butler-Volmer.

Tafel halló en forma experimental que el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio como se aprecia en la figura 2.8.

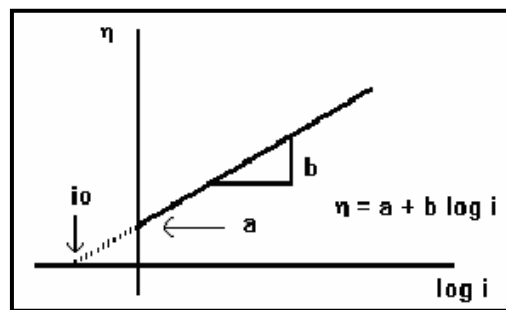


Figura 2.8

La Figura 2.9 representa la relación de η vs. $\log i$ para la reacción anódica de disolución (corrosión) metálica de la pieza del metal cuando su potencial de equilibrio sufre una desviación en la dirección positiva ($+\eta$) (cuadrante superior derecho). Al incrementar la desviación en la dirección anódica, se estimula la velocidad de disolución del metal ($\log i$). En la misma figura se aprecia la conducta que sucedería en el caso de que el metal se desvíe del equilibrio pero ahora en la dirección negativa o catódica ($-\eta$) (13).

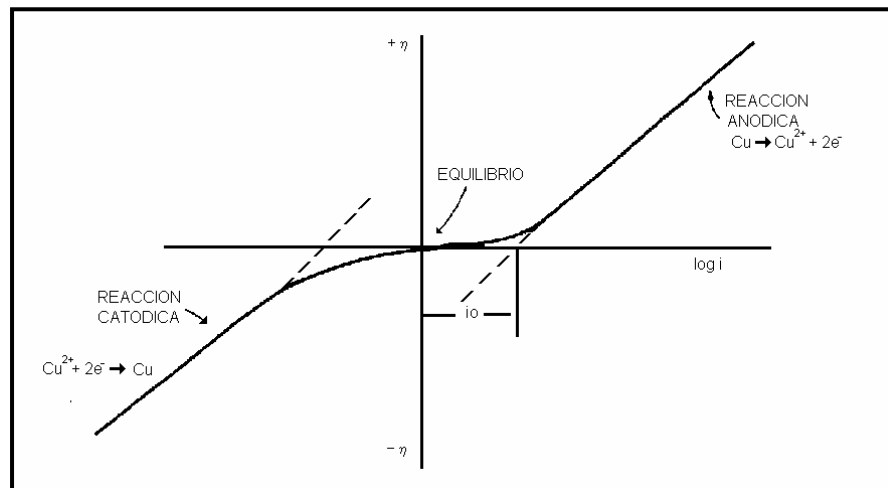


Figura 2.9

Es difícil interpretar la Figura 2.9 especialmente cuando tratamos con la magnitud de i_0 . Por lo que una manera más fácil de interpretar esta misma relación es como se representa a continuación y se obtiene al doblar el lado izquierdo sobre el derecho tal y como se muestra en la figura siguiente.

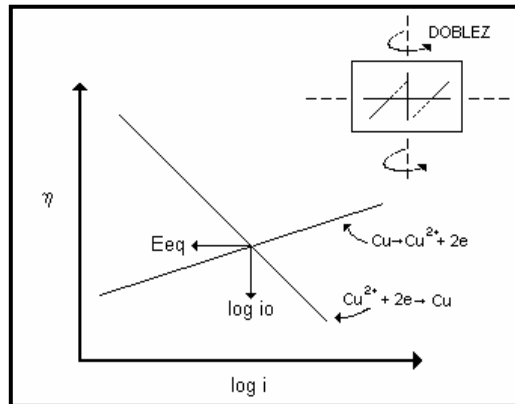


Figura 2.10

A este tipo de diagramas se les conoce con el nombre de Diagramas de Evans. Un ejemplo de un diagrama de Evans de un proceso de corrosión sencillo es la figura 2.11 siguiente:

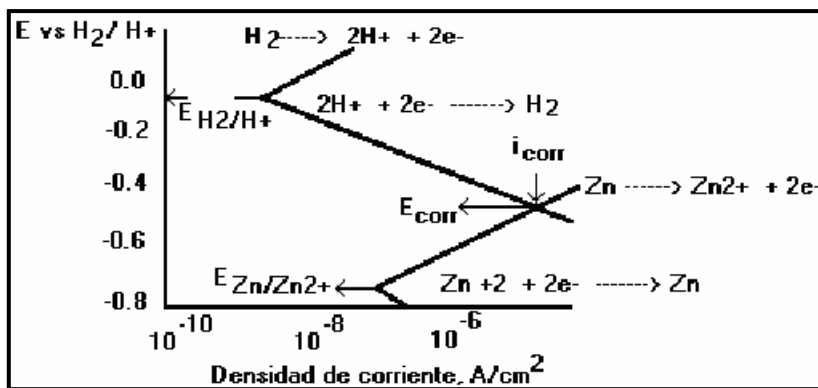


Figura 2.11

A las partes lineales de esta gráfica se le conocen como pendientes de Tafel que se usan para determinar parámetros cinéticos de la reacción de transferencia de carga. La intersección de las pendientes de Tafel le corresponde un punto en el eje de potencial denominado potencial libre o de corrosión E_{corr} , y otro en el eje de las corrientes i_{corr} que es la denominada corriente de corrosión o velocidad de corrosión que dividida por el área del

metal da la densidad de corriente de corrosión. La velocidad de corrosión puede ser convertida a pérdida de peso usando las Leyes de Faraday.

Los procesos de transferencia de carga siguen una conducta de Tafel. Sin embargo, las desviaciones a la conducta de Tafel surgen cuando la velocidad de la reacción pasa a ser controlada por una etapa más lenta en la secuencia del proceso como los procesos de transporte de masa y la deficiencia en el abastecimiento de reactivos que toman parte en la reacción electroquímica.

2.9 Polarización por Concentración.

La polarización por concentración se refiere a las reacciones electroquímicas que son controladas por la difusión de reactivos en el electrolito. Por ejemplo en el caso del desprendimiento de hidrógeno, la velocidad de reducción es controlada por la difusión de iones hidrógeno hacia la superficie del metal. En este caso la velocidad de reducción está controlada por procesos llevados a cabo dentro del volumen de la solución más que en la superficie del metal como se muestra en la figura 2.12:

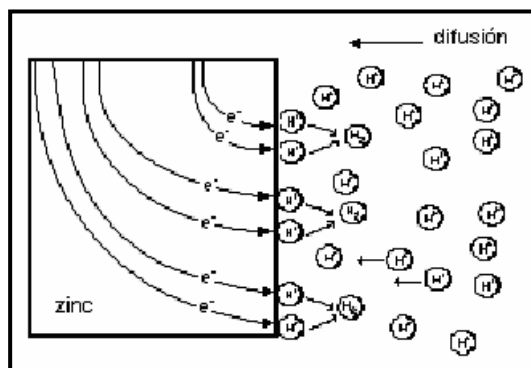


Figura 2.12

La polarización por concentración predomina generalmente cuando la concentración de las especies reducibles es pequeña (por ejemplo ácido diluido, soluciones aireadas y/o salinas, etc.) Este tipo de control es muy común en medios neutros y en especial en corrosión atmosférica por la difusión del oxígeno a través de la película húmeda, controlando el proceso (13, 14).

2.10 Técnicas Electroquímicas

2.10.1 Medición de la Corrosión.

A) Cálculo de la velocidad de Corrosión.

Las técnicas gravimétricas consisten en obtener una medida directa de la velocidad de corrosión pesando al inicio y al final de la exposición la muestra metálica (probeta) una vez que se han eliminado los productos de corrosión. Por diferencia de peso, se determina la velocidad promedio de pérdida de peso en el período de tiempo considerado; una vez determinada, la velocidad de corrosión se obtiene mediante la ecuación:

$$R = \frac{W_i - W_f}{\rho A t} \quad \text{Ecuación 2.32}$$

En donde R es la velocidad de corrosión (mm/año), W_i es el peso inicial (mg), W_f el peso final (mg), ρ es la densidad del material (mg/mm³), A el área de exposición (mm²) y t es el tiempo de exposición (años) (11, 12).

Considérese la reacción de corrosión del hierro en un medio ácido, la reacción anódica será:



y la reacción catódica será:



Se puede calcular la corriente de corrosión a partir del potencial libre o de corrosión del material, si se conoce la ecuación que expresa la polarización ánodo-cátodo. Se parte de la ecuación de Butler-Volmer y se obtiene la relación entre el potencial y la corriente para una reacción de corrosión:

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{2.303(E - E_{corr})}{b_a} - \exp \frac{(-2.303(E - E_{corr}))}{b_c} \right] \quad \text{Ecuación 2.35}$$

Donde b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica de Tafel, respectivamente e i_{corr} es la intensidad de corriente de corrosión. Stern y Geary demostraron que las velocidades de corrosión para el hierro, calculadas a partir de la ecuación de Tafel y empleando valores

empíricos de b_a y b_c e $i_{o,r}$, estaban muy de acuerdo con las velocidades observadas en la práctica. De ahí se derivó la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{(i_{apl} / 2.3E)(b_a b_c)}{b_a + b_c} \quad \text{Ecuación 2.36}$$

Despejando para pequeños potenciales:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} \Big|_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{b_a b_c}{(2.3)i_{corr}(b_a + b_c)} \quad \text{Ecuación 2.37}$$

Donde:

$$i_{corr} = \frac{B}{R\rho} \quad \text{Ecuación 2.38}$$

Donde B (26 mV) es una constante relacionada con las pendientes de Tafel, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en A/m². Se puede calcular la velocidad de corrosión, convirtiendo la densidad de corriente a velocidad de corrosión por medio de las leyes de Faraday.

$$\text{Velocidad de corrosión} \left[\frac{mm}{año} \right] = 0.00327 i_{corr} \frac{W_{eq}}{\rho} \quad \text{Ecuación 2.39}$$

Donde: i_{corr} es la densidad de corriente en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, W_{eq} es el peso equivalente del material (g/C) y ρ es la densidad del material (g/cm³) (13-15).

La medición de la corrosión incluye una amplia gama de técnicas, tales como los métodos gravimétricos, de evaluación no destructivos, así como las técnicas electroquímicas. Las técnicas no electroquímicas incluyen probetas o cupones de pérdida de peso y resistencia eléctrica. En cuanto a las técnicas electroquímicas que se mencionan aquí, se encuentran las técnicas de resistencia de polarización lineal, extrapolación de Tafel (mencionadas anteriormente) y ruido electroquímico (19-25)

El ruido electroquímico describe fluctuaciones espontáneas de potencial y/o de corriente que ocurren en la interfase de un electrodo; estos eventos estocásticos en un sistema corrosivo se relacionan con la velocidad de corrosión total. Este método es muy sensible y útil particularmente en situaciones donde los procesos incluyen corrosión localizada o procesos de rompimiento de la película pasiva (20).

2.10.2 Técnicas Tradicionales.

Las técnicas electroquímicas tradicionales basadas en la extrapolación de Tafel o resistencia de polarización, utilizan una señal externa, ya sea de voltaje o de corriente, para polarizar o perturbar los electrodos sensores. El método es esencialmente una técnica en corriente directa DC.

La técnica de extrapolación de Tafel consiste en la obtención de la curva de polarización mediante una fuente externa para el cálculo de las pendientes de Tafel. La técnica de resistencia de polarización lineal es una técnica electroquímica utilizada para medir la velocidad de corrosión instantánea. Se hace pasar a través del metal una cierta corriente directa (una variación de potencial de 10-20 mV con respecto al E_{corr} del metal) mediante una fuente externa, y se observa un cambio de potencial que se registra mediante un voltímetro y un electrodo de referencia.

Para el cálculo se parte de la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_0 \exp(1 - \beta) \frac{\eta F}{RT} \quad \text{Ecuación 2.40}$$

Donde β es el coeficiente de simetría y R, T y F son constantes, y se obtiene la relación entre el potencial y la corriente para una reacción de corrosión:

$$i = i_{corr} \left[\exp \frac{2.303(E - E_{corr})}{b_a} - \exp \left(\frac{-2.303(E - E_{corr})}{b_c} \right) \right] \quad \text{Ecuación 2.41}$$

Donde:

b_a y b_b son las pendientes anódica y catódica de Tafel.

i_{corr} es la intensidad de corriente de corrosión.

De trabajos experimentales con el Hierro se derivó la ecuación de Stern-Geary:

$$i_{corr} = \frac{\left(\frac{i_{apl}}{2.3E} \right) (b_a * b_c)}{b_a + b_c} \quad \text{Ecuación 2.42}$$

Despejando:

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{b_a * b_c}{2.3 i_{corr} (b_a + b_c)} \quad \text{Ecuación 2.43}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R\rho \quad \text{Ecuación 2.44}$$

$$B = \frac{b_a * b_c}{2.3i_{corr}(b_a + b_c)}$$

Ecuación 2.45

Por analogía con la ley de Ohm el cambio observado es igual a la resistencia de polarización R_p . Por lo tanto:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

Ecuación 2.46

Donde:

B es la constante que relaciona el metal-medio ambiente específico en Volts b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica en Volts/década, i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en A/m^2 .

El valor típico de B utilizado en este trabajo para el cálculo de la velocidad de corrosión es de 0.026 Volts sugerido en la literatura (18).

En la figura 2.13 se muestra la respuesta típica al aplicar la técnica de resistencia de polarización lineal, donde la corriente y el potencial se relacionan linealmente ante estímulos cercanos al potencial de corrosión (17-18).

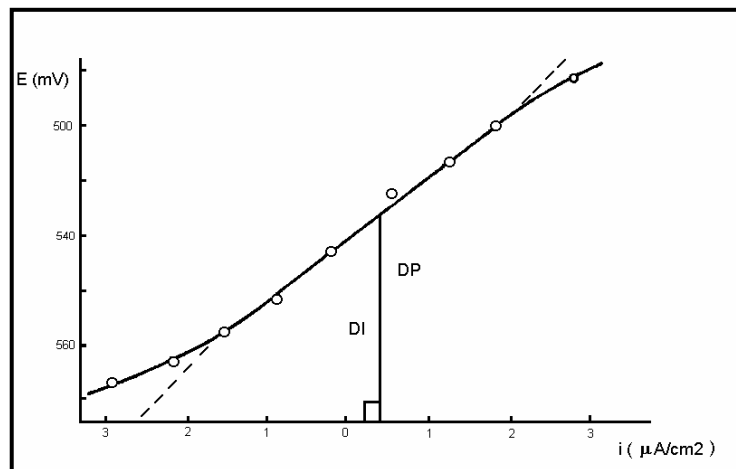


Figura 2.13

La pendiente de la curva es una medida directa de la resistencia que ofrece la interfase metal solución al paso de corriente.

El ruido electroquímico describe fluctuaciones espontáneas de potencial y/o de corriente que ocurren en la interfase de un electrodo; estos eventos aleatorios en un sistema corrosivo se relacionan con la velocidad de corrosión total. Este método es muy sensible y útil

particularmente en situaciones donde los procesos incluyen corrosión localizada o procesos de rompimiento de la película pasiva.

Las mediciones de Ruido Electroquímico consisten en la medición de las fluctuaciones del potencial en reposo de dos electrodos idénticos o con respecto a un electrodo de referencia. La señal de ruido es de baja frecuencia y su amplitud alrededor de 1 milivoltio. La instrumentación puede ser analógica o digital. Las fluctuaciones en el tiempo pueden medirse mediante el uso de un voltímetro muy sensible y un graficador o un adquirente de datos y almacenar en una computadora (19).

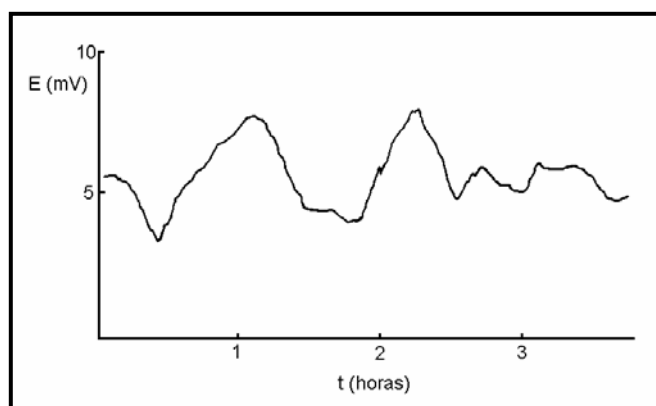


Figura 2.14. Señal de ruido a baja frecuencia.

Este método no suministra información cuantitativa acerca de la velocidad de la reacción. Sin embargo un análisis estadístico dará información acerca del grado de localización de la corrosión. La estructura de las fluctuaciones se puede explicar en términos de un sistema corrosivo desplazándose del estado pasivo al de corrosión generalizada. En estado pasivo el potencial se mantiene esencialmente constante; cualquier fluctuación que se observe será por naturaleza lenta en períodos largos de tiempo (20). Como se muestra en la siguiente figura 2.15

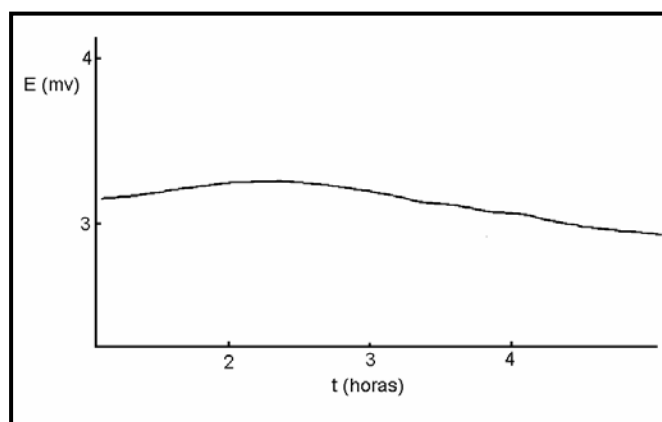


Figura 2.15 Señal de potencial en un estado pasivo.

Cualquier inicio de corrosión localizada, dará abruptos cambios en el potencial/corriente típicamente una caída lineal seguido de una recuperación exponencial, como se muestra en la figura 2.16.

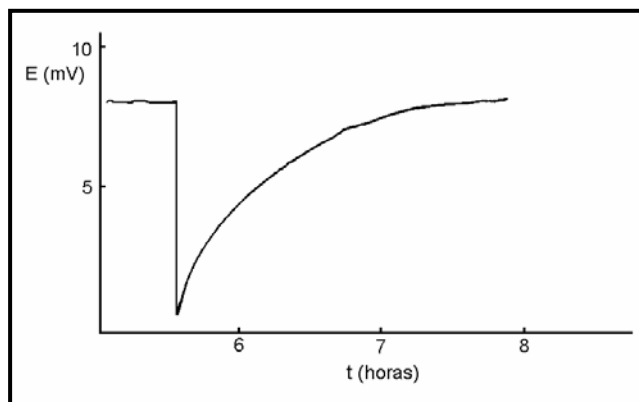


Figura 2.16 Señal de potencial en corrosión localizada.

Si las condiciones se vuelven agresivas estos eventos transitorios se hacen más frecuentes, ver figura 2.17.

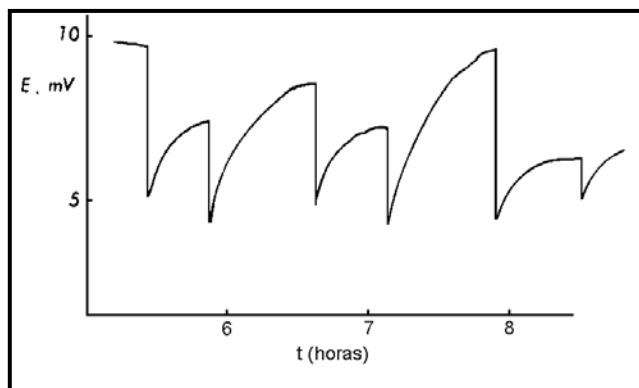


Figura 2.17 Condiciones agresivas en corrosión localizada.

La frecuencia se relaciona el área del electrodo y por lo tanto a la probabilidad estadística de la ocurrencia del rompimiento localizado de la película u óxido protector (20-22). Debido a que solo una fracción de los eventos localizados causan la formación de picaduras, la probabilidad de un ataque localizado por picadura es en este caso aún muy pequeña. Incrementos mayores en la agresividad del medio, por ejemplo un aumento en la

concentración de cloruros, se refleja en un incremento en la frecuencia de los eventos y las fluctuaciones aparecen en este caso como aleatorias, como se observa en la figura 2.18.

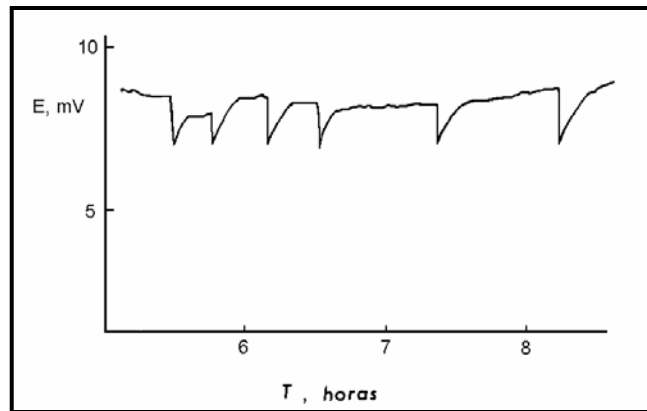


Figura 2.18 Ruido en la formación de picaduras.

Si se obtiene datos de ruido en potencial y corriente es posible obtener por analogía con la Ley de Ohm, la llamada resistencia de ruido (23):

$$R_n = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad \text{Ecuación 2.47}$$

Donde σ_v es la desviación estándar del potencial y σ_i es la desviación estándar de corriente. R_n es directamente proporcional a la resistencia de polarización R_p , e inversamente proporcional a la densidad de corriente de corrosión I_{corr} .

2.11 Hipótesis

Se espera que mediante la técnica hot pressing se difunda una capa uniforme de Titanio sobre la superficie de los diferentes aceros seleccionados (1045, 4140 e INOX 304), formando así un materiales compuestos capaces de resistir el ataque corrosivo de un medio biológico simulado por la solución de Hank.

Se espera que el comportamiento de las aleaciones obtenidas sea similar al exhibido por la muestras de Titanio puro, con respecto a su resistencia a la corrosión, comprobando de esta manera que las aleación presentan las características necesarias para utilizarse como un biomaterial, al mismo tiempo que se corrobora su viabilidad en términos económicos.

2.12 Objetivo

El objetivo de este trabajo es determinar las propiedades anticorrosivas de diferentes muestras de aceros con recubrimiento de titanio en una solución de Hank, que simula fluido biológico, para su caracterización y uso como biomaterial eficiente y económico.

El presente trabajo propone tres diferentes aleaciones:

- Acero 1045 y titanio difundido en la superficie
- Acero 4140 y titanio difundido en la superficie
- Acero INOX 304 y titanio difundido en la superficie

Desarrollo Experimental

3.1 Características generales de las muestras

Durante la experimentación se utilizaron tres tipos de acero. La composición química de los aceros utilizados se describe a continuación (26):

- **Acero 1045:**

Composición química:

Carbono	Manganeso	Silicio	Azufre	Fósforo	Cromo	Níquel	Molibdeno
0.43-0.50	0.60-0.90		0.050 máx.	0.040 máx.			

Tabla 3.1 composición química del acero 1045.

- **Acero 4140**

Composición química:

Carbono	Manganeso	Silicio	Azufre	Fósforo	Cromo	Níquel	Molibdeno
0.38 - 0.43	0.75 - 1.00	0.20 – 0.35	0.040 máx.	0.040 máx.	0.80 – 1.10		0.15 – 0.25

Tabla 3.2 composición química del acero 4140.

- **Acero INOX 304**

Composición química:

Carbono	Manganeso	Silicio	Azufre	Fósforo	Cromo	Níquel	Molibdeno
0.08	2.00 máx.	1.00 máx.	0.030 máx.	0.045 máx.	18.00-20.00	8.00-12.00	

Tabla 3.3 composición química del acero INOX 304.

Las tablas anteriores indican el porcentaje en peso de los elementos aleantes de cada acero utilizado.

3.2 Tratamiento superficial de las muestras

Originalmente cada acero era una barra cilíndrica con un diámetro de 1" y una longitud de 15 cm aproximadamente. Para obtener las muestras se cortaron discos de cada una las barras de aceros previamente mencionados.

Las muestras obtenidas del proceso de corte poseen las dimensiones siguientes: 1" de diámetro y 0.5 cm de espesor, aproximadamente.

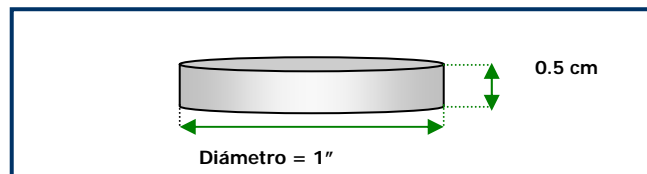


Figura 3.1 Dimensiones de las muestras.

Para el corte y obtención de las muestras a tratar de cada acero se siguieron los pasos siguientes:

1. Se sujetó firmemente la barra del acero a un torno.
2. Se encendió el torno y se utilizó una segueta para realizar los cortes de las piezas o muestras y así obtener discos con las dimensiones mencionadas.

Cabe mencionar que durante el proceso de corte no se utilizó ningún lubricante, con el fin de evitar la contaminación de las muestras. El proceso de corte fue llevado a cabo lentamente para evitar el cambio de estructura del acero a causa del calor generado por la fricción.

Los discos obtenidos por el corte de las barras de acero se sometieron a un tratamiento superficial, el cual consta de lijado, pulido y difusión de Titanio, estos procesos se describen a continuación

3.2.1 Lijado

En esta etapa de tratamiento superficial se utilizaron lijas de agua de diferente tamaño de grano para tratar cada muestra. Las muestras fueron colocadas sobre una plancha plana de acrílico, en presencia de una corriente de agua utilizada para limpiar la escoria del material que se acumula en las lijas de agua.

La Tabla 3.4 enumera los tipos de lijas de agua utilizadas, así como la función de cada una durante el proceso de lijado de los discos:

Tipo de Lija	Función
Lija No. 50	Para iniciar el proceso de desbastado de las piezas y crear una superficie uniforme.
Lija No. 100	Continuación del desbastado, en forma perpendicular, hasta borrar las líneas formadas por la lija anterior.
Lija No. 280	Comienza la preparación para el detallado de las piezas, se realiza la operación de la misma manera que con la lija anterior.
Lija No. 500	Continuación del detallado para facilitar el pulido a espejo, se lija la muestra en sentido perpendicular a las líneas marcadas hasta hacerlas desaparecer.
Lija No. 600	Termina el detallado de las piezas, utilizando la misma técnica que con las lijas anteriores, y se prepara la muestra para el pulido por paño y alúmina blanca.

Tabla 3.4 Lijas utilizadas.

3.2.2 Pulido

Para obtener el acabado espejo en las muestras previamente lijadas, éstas fueron pulidas bajo el siguiente procedimiento:



Figura 3.2 Máquina pulidora.

- Se utilizó una máquina pulidora semiautomática Leco Spectrum System 1000, con un paño de felpa y suspensión de alúmina blanca con agua.
- De acuerdo con las características de la máquina se activó el rotor y se fijaron las condiciones iniciales a 200 rpm.

c) Con el paño previamente empapado de agua, se le agrega la suspensión de alúmina, sólo lo suficiente para que sea distribuida en la superficie, se desliza la pieza en sentido contrario al giro, sin demasiada presión en la pieza para evitar que se atore en el paño y salga despedida.

*Se recomienda no exceder las 300 rpm, al ser despedida la pieza puede ser dañada por el golpe o la escoria acumulada en la muestra; mojar el paño con la suspensión cada 2 minutos aproximadamente.

Después de este proceso, se obtuvo el acabado a espejo de todas las muestras, como muestra las fotografía de la Figura 3.3



Figura 3.3 Acabado espejo.

3.2.3 Difusión de Titanio

La última etapa del tratamiento superficial de las muestras consiste en hacer una difusión de titanio en una de las caras de los discos de acero; sin embargo esta etapa consta de tres procesos diferentes que se conjuntan al final. A continuación se detalla cada uno de estos procesos.

a) Preparación de los discos de Titanio.

Para la preparación de los discos de Titanio se utilizó el siguiente material:

Características de la lámina de Titanio:

Lámina de Titanio grado 2.

Espesor: 1mm

Sobre la lámina se marcan círculos de aproximadamente 1" de diámetro, tratando de que los discos de titanio apenas sobrepasen el diámetro de los discos de acero, después de ser marcados se ocupan tijeras especiales para cortar lámina y se corta cada disco procurando que la superficie quede lo más plana posible.

Ya que se tienen los discos se les da un acabado con un esmeril rotatorio fijo a un banco, con el fin de corregir la geometría y remover todas las rebabas para evitar dañar la superficie de las muestras de acero. Por último cada disco se limpia, por ambas caras, con jabón y agua, se deja secar y se limpia con alcohol para remover la grasa que puede quedar.

b) Fabricación de Holders.

El holder es el dispositivo fabricado para sostener las muestras de acero y los discos de Titanio y al mismo tiempo generar la presión necesaria para lograr la difusión mientras se encuentra sometido al tratamiento térmico.

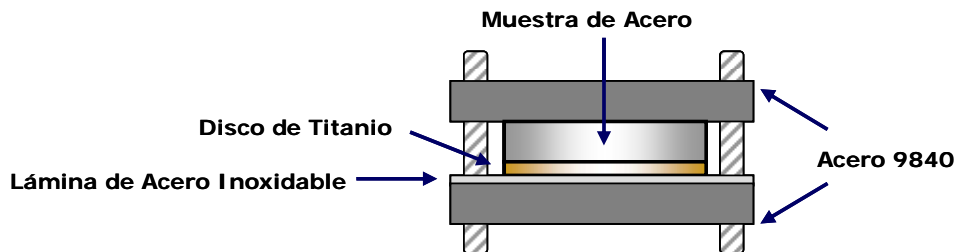


Figura 3.4 Ilustración de un Holder.

Para su fabricación se cortaron piezas de 4.5 x 4.0 x 0.5 cm (ancho/largo/espesor) de un acero 9840 grado maquinaria, para evitar que las muestras se contaminen durante el proceso térmico.

Del mismo modo se cortan piezas con las mismas dimensiones (4.5 x 4.0 x 0.5 cm) de una lámina de acero inoxidable, las cuales son colocadas entre el holder y el disco de Titanio, esto es con el fin de evitar que el Titanio se deposite sobre el acero del holder en vez de sobre las muestras que serán probadas.

Una vez cortadas, las piezas son perforadas en las cuatro esquinas, utilizando un taladro y 2 brocas para acero con diferentes diámetros.

- **Broca de $1/8$ "**, se utilizó para hacer una perforación de guía sobre el material.
- **Broca de $1/4$ "**, se utilizó para hacer la perforación definitiva sobre el material y como medida estándar para los tornillos de sujeción.

El armado del holder se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. Se toma una de las piezas de acero 9840 y se le introducen los tornillos.
2. Se coloca la lámina de acero inoxidable sobre la pieza de acero 9840, haciendo coincidir los agujeros con los tornillos.
3. Sobre la lámina de acero se coloca, de manera centrada, el disco de Titanio.
4. Se toma uno de los discos de acero, previamente identificado, y se coloca sobre el disco de Titanio, de manera que la cara que fue pulida a espejo sea la que toca el disco.
5. Se toma la segunda pieza de acero 9840 y se coloca sobre el disco de acero, haciendo coincidir los agujeros con los tornillos.
6. A cada tornillo se le enrosca una tuerca hasta que el holder se encuentre fijo y estable, a partir de este punto las tuercas son apretadas de manera alternada y cruzada, hasta conseguir la máxima presión sobre las muestras de acero.

Se manipularon las piezas lo menos posible, con guantes de látex para evitar que la grasa de los dedos quede sobre las piezas, debido a que esto afecta de manera negativa la difusión de Titanio.

c) Difusión por Hot Pressing.

Después de terminar el armado de los holders las muestras son sometidas a un proceso de difusión de Titanio por hot pressing.

Los holders que contienen las muestras son introducidos en una mufla a una temperatura constante, y previamente alcanzada, de 800°C por un periodo de tiempo de 6 horas.

Al término del periodo de tiempo establecido, las muestras se dejan enfriar dentro de la mufla hasta alcanzar una temperatura accesible para su manipulación y posteriormente son llevadas hasta temperatura ambiente.

Una vez que se alcanza dicha temperatura, las muestras son desmontadas y lavadas con agua y jabón para remover la escoria que se genera durante el tratamiento térmico, posteriormente las muestras son pulidas utilizando la pulidora semiautomática Leco Spectrum System 1000, con un paño de felpa y suspensión de alúmina blanca y agua, por un periodo de tiempo de 3 a 5 minutos.

Por último las piezas se limpian con agua y se secan con aire, una vez secas se limpian con alcohol y se secan con aire.

3.3 Preparación de electrodos.

Las muestras de los diferentes aceros con el tratamiento superficial completo fueron cortadas en cuartos y con ellos se elaboraron los electrodos de trabajo. Para la fabricación de los electrodos de trabajo, el primer paso fue perforar las piezas de acero hasta la mitad de su espesor aproximadamente, utilizando una broca de $\frac{5}{64}$ ". Una vez realizado el barreno, se cortaron secciones de 15 cm de alambre de cobre calibre 12, de tres colores diferentes para diferenciar cada tipo de acero. Los cables fueron descubiertos de la punta e introducidos en el barreno de las piezas de acero, con el fin de lograr el contacto necesario para que exista conductividad. Una vez medida la conductividad, la cara sometida al tratamiento superficial fue recubierta con una capa de esmalte de uñas de color con el fin de protegerla.

El paso siguiente consistió en preparar secciones de 2 cm de tubo de PVC hidráulico de $\frac{3}{4}$ " y cuyo interior fue recubierto con vaselina. Dichas secciones fueron colocadas sobre una superficie plana y selladas para evitar fugas.

Cada pieza de acero con el cable adosado a la cara posterior fue colocada dentro una sección de tubo, apoyando la cara con el esmalte de uñas sobre la superficie plana. Hecho esto las secciones de tubo se rellenaron con resina Cristal MC-40 y se dejaron fraguar por un día antes de ser manipulados.

Una vez obtenido los electrodos de trabajo se desbastó todo el excedente de la resina hasta exponer por completo la cara cubierta con esmalte de uñas, el cual fue removido con acetona. De nuevo las muestras se limpiaron con agua y jabón, alcohol y se secaron con aire. Para la elaboración de los electrodos de trabajo de Titanio sobre la lámina se marcaron círculos de 1" de diámetro con una pestaña, los cuales fueron cortados utilizando tijeras para metal y rectificadas con un esmeril rotatorio.

Una vez obtenidas las piezas la pestaña es enrollada sobre una punta descubierta del alambre de cobre de calibre 12, apretando hasta conseguir que el cable quede fijo; logrado esto se prueba la conductividad y se mide la resistencia, permitiendo un rango de 0 a 3Ω .

Después del ensamble del electrodo de trabajo de Titanio se sellaron con silicón todos los huecos y una de las caras fue cubierta con esmalte de uñas con el fin de evitar la corrosión del alambre de cobre y de una de las caras del electrodo.

3.4 Procedimiento para la elaboración de la Solución de Hank.

La solución de Hank se utilizó como electrólito en la celda, simulando las condiciones del cuerpo humano (1, 27).

En la tabla 3.5 se indican las concentraciones en g/l de los reactivos utilizados:

Nombre	Fórmula	Concentración g/l
Cloruro de Sodio	NaCl	8.00
Cloruro de Calcio Anhidro	CaCl ₂	0.14
Cloruro de Potasio	KCl	0.40
Bicarbonato de Sodio	NaHCO ₃	0.35
Glucosa	C ₆ H ₁₂ O ₆	1.00
Cloruro de Magnesio	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.10
Fosfato ácido de Sodio	NaHPO ₄ ·2H ₂ O	0.06
Fosfato diácido de Potasio	KH ₂ PO ₄	0.06
Sulfato de Magnesio	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.06

Tabla 3.5 Composición de solución de Hank.

Cada reactivo se pesó dentro de un vaso de precipitados con una balanza analítica, y fueron reunidos dentro de otro vaso de precipitados con capacidad para 500 ml. Una vez hecho esto se añadieron 250 ml de agua destilada y se agitó hasta diluir al máximo los reactivos. La solución se vació en un matraz aforado con capacidad de un litro, al cual se le agregó agua destilada hasta alcanzar el punto de aforo.

La solución se dejó reposar por 24 horas antes de ser usada como electrólito.

3.5 Configuración de la celda electroquímica

La celda electroquímica utilizada durante los experimentos se constituyó de un vaso de precipitados de vidrio con capacidad para 500 ml, en el cual se introducían dos electrodos de trabajo del mismo material y con superficies de contacto similares, un electrodo de referencia con solución sobresaturada de sulfato de cobre y un electrodo auxiliar de grafito. El vaso de precipitados contuvo 250 ml de solución de Hank durante todas las pruebas.

El vaso fue colocado sobre una electro-mantilla para calentar la solución hasta la temperatura deseada, la cual fue medida por un termómetro y con un agitador de vidrio se homogeneizó la temperatura de la solución.

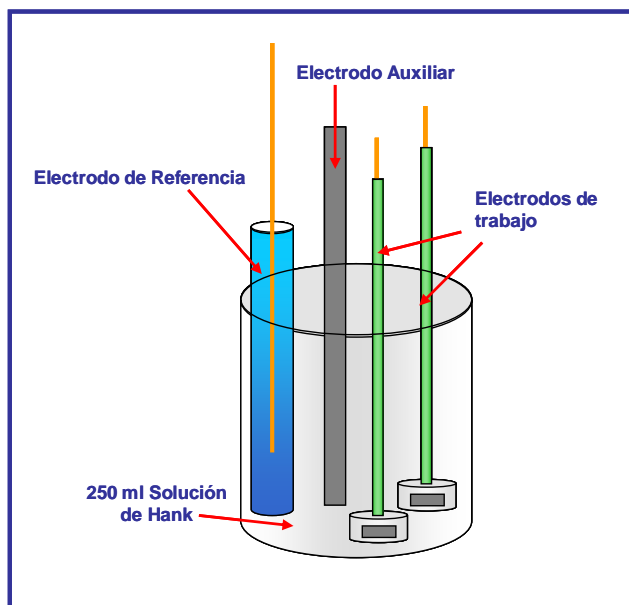


Figura 3.5 Arreglo experimental de la celda electroquímica.

3.6 Condiciones Experimentales

Los experimentos se realizaron en un ambiente controlado y tratando de imitar al máximo las condiciones normales del cuerpo humano. Para tal efecto, previo a realizar las mediciones, 250 ml de la solución de Hank fueron calentados hasta elevar la temperatura a 37°C, la cual fue mantenida durante el transcurso de todas las pruebas.

Los electrodos de trabajo estuvieron sumergidos en solución de Hank en todo momento a temperatura ambiente, y trasladados de par en par a la celda electroquímica para realizar las pruebas.

3.7 Pruebas de Laboratorio

Para evaluar el desempeño de las muestras y registrar los resultados obtenidos durante las pruebas, se utilizó un potenciostato Gill AC de ACM Instruments y una computadora con el software los cuales permiten aplicar técnicas como potencial de corrosión, voltametría cíclica y ruido electroquímico.



Figura 3.5 Potenciostato.

3.7.1 Potencial de corrosión

El potencial de corrosión se registró de manera automática al comienzo de cada prueba para determinar o estimar el potencial libre o comportamiento termodinámico de la muestra, obteniendo las curvas de potencial en función del tiempo.

3.7.2 Voltametría Cíclica

La prueba se realizó en el equipo Gill AC, los parámetros se establecieron para un rango de polarización de -30 mV a 30 mV, con respecto al potencial de circuito abierto, y con una velocidad de barrido fija en 60 mV/min durante medio ciclo, para obtener la resistencia de polarización en función del tiempo.

3.7.3 Ruido Electroquímico

Para las pruebas de ruido electroquímico realizadas por el equipo Gill AC se fijaron los parámetros en 5 segundos para el establecimiento de la celda electroquímica antes de empezar cada prueba, para la cual se estableció tomar registro cada 0.5 segundos de 2,048 lecturas, tanto de potencial como de corriente en el tiempo. Cada ensayo se realizó a lo largo del período que ocurrió el ensayo (30 días). A los resultados obtenidos se les remueve la tendencia, en caso que exista mediante un ajuste por mínimos cuadrados. Esto se realiza mediante el software incluido en el instrumento, y con esto se obtiene la desviación estándar de potencial/corriente o ruido electroquímico.

3.8 Prueba paralela

Se ocupó una muestra de cada material para una prueba paralela que consistió en sumergirlas en solución de Hank y monitorear durante un mes la aparición de una biopelícula, el crecimiento de microorganismos y la corrosión del material.

Se tomó registro de su masa al inicio de la prueba y en intervalos de una semana hasta completar el ciclo de un mes, con el objetivo de intuir la presencia de microorganismos por medio del aumento de peso o la corrosión por medio de la pérdida de peso.

3.9 Microscopía

En esta etapa se utilizó un microscopio electrónico de barrido (MEB) con el fin de analizar la microestructura de las muestras de acero y de las aleaciones formadas con Titanio difundido en la superficie. Para analizar la microestructura de cada muestra de acero, previas al tratamiento de difusión, su superficie con acabado espejo fue atacada con glicerregia.

Para el acero INOX 304 se dejó la solución por 7 minutos, para el acero 4140 la solución actuó durante 6 minutos y para el acero 1045 la solución se mantuvo en la superficie por 3 minutos.

Inmediatamente después de transcurrido el tiempo de ataque, las muestras de acero fueron lavadas con agua abundante bajo un chorro a presión, sin tocar o tallar la superficie atacada. En la tabla 3.6 se indican los componentes y las concentraciones para elaborar 15ml de solución (28, 29).

Nombre	Concentración (ml)
Glicerina	7.5
Ácido nítrico	5.0
Ácido clorhídrico	2.5

Tabla 3.6 Composición de solución de glicerregia.

Las muestras de las aleaciones de acero y Titanio fueron pulidas con alúmina blanca e introducidas al MEB sin ataque.

Las muestras utilizadas para la experimentación fueron desmontadas del electrodo de trabajo, lavadas con un chorro de agua a alta presión y secadas con aire. Una vez sometidas a este procedimiento, las aleaciones se introdujeron en una evaporadora de plasma, para recubrir su superficie atacada con una película de Oro-Paladio (Au-Pd), con el fin de proteger la capa formada por productos biológicos que se adhirió a la superficie corroída de los barridos en el MEB.

El procedimiento para recubrir la superficie de las muestras con la capa de Au-Pd tomó alrededor de dos minutos por muestra. La muestra es colocada en una cámara de vacío, la cual se llena con el plasma, como se muestra en la figura 3.6, que es depositado en la

superficie. Con este tiempo de exposición se deposita una capa con un grosor de 10nm, lo suficiente para obtener las fotografías en el MEB, sin quemar la superficie o a los microorganismos.



Figura 3.6 Evaporadora de Plasma.

Una vez terminado este procedimiento, las aleaciones son introducidas en el MEB para observar su superficie y buscar productos de la corrosión y los posibles microorganismos que se adhirieron a ella, con el fin de obtener fotografías de estos. Las muestras también fueron sometidas a análisis superficiales, para determinar los elementos que se encuentran depositados en su superficie.

Análisis de Resultados

En este capítulo se analizarán e interpretarán los resultados obtenidos de las pruebas mencionadas en el capítulo anterior. Las muestras de los diferentes aceros fueron sometidos a las pruebas de laboratorio (ruido electroquímico y voltametría cíclica) en un arreglo de celda electroquímica con el fin de monitorear la corrosión en la superficie de las diferentes muestras, utilizando muestras de titanio como referencia.

Con las pruebas de microscopía se verificaron ciertas características cualitativas de cada metal en particular. También se verificó el crecimiento de microorganismos en la superficie de cada muestra para determinar cual es la mejor combinación de materiales para simular el comportamiento del Titanio ante la corrosión provocada en un medio biológico.

4.1 Metalografía.

4.1.1 Microestructura.

Acero 1045.

La imagen mostrada en la figura 4.1 se obtuvo en un microscopio electrónico de barrido (MEB) con una magnificación de 2.00kX, con el objetivo de retratar la microestructura de una probeta de acero 1045, como las utilizadas en los experimentos, previo al tratamiento térmico para la difusión de Titanio en su superficie. Un análisis elemental realizado confirma la presencia dominante de Fe y C. Se puede observar que su microestructura muestra una matriz ferrítica con perlita

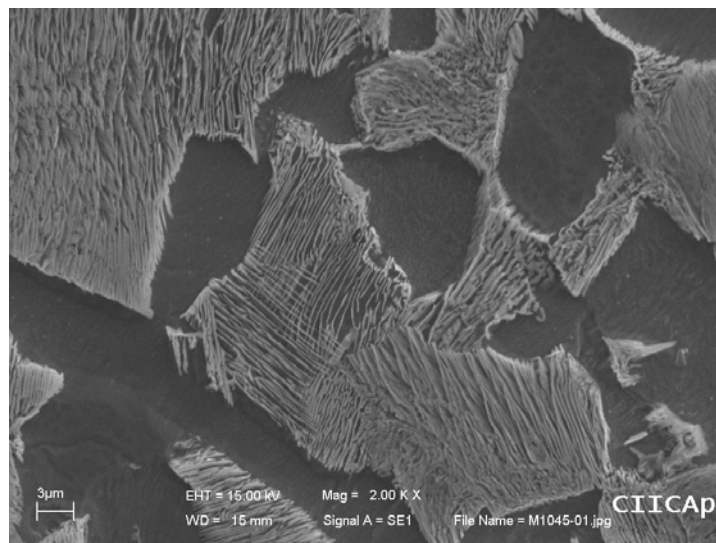


Fig.4.1 Acero 1045

Acero 4140.

En la figura 4.2 se puede observar que la probeta de acero 4140 previa al tratamiento térmico para la difusión de Titanio en la superficie muestra una microestructura compuesta por una matriz martensítica; la fase perlítica no se alcanza a distinguir debido a la precipitación de carburos o de elementos aleantes.

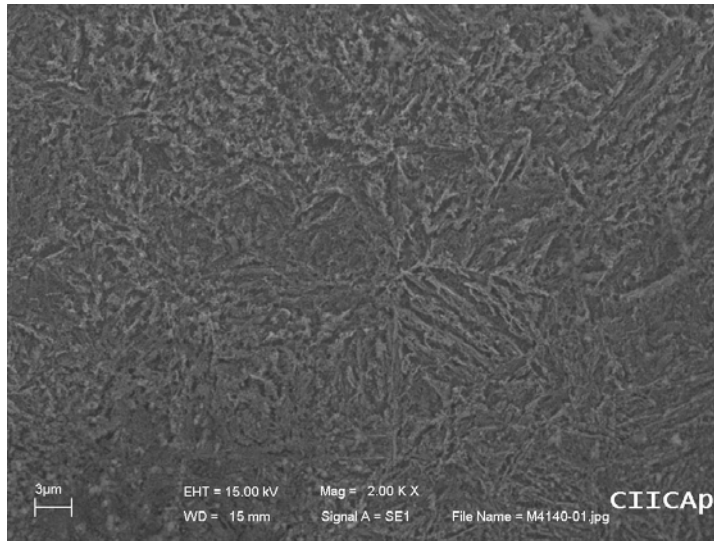


Fig.4.2 Acero 4140

Acero INOX 304.

La figura 4.3 muestra la microestructura de una probeta de acero INOX 304 antes de ser sometidas al tratamiento térmico para llevar a cabo la difusión de Titanio en una de sus superficies. En su microestructura se pueden distinguir maclas, características de los aceros inoxidable, y que están constituidas por el crecimiento de cristales simétricos y en la misma dirección; de igual manera se pueden distinguir algunos precipitados de elementos aleantes. Las maclas se precipitan de manera escalonada siguiendo un patrón cristalográfico preferencial, como se puede observar en la figura.

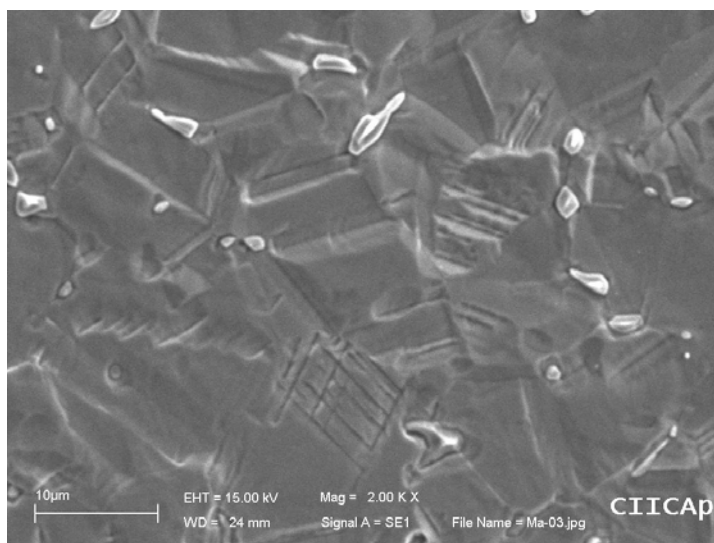


Fig.4.3 Acero INOX 304

4.1.2 Cálculo de difusión del material en función del tiempo.

La difusión es un fenómeno de transporte que se genera por el movimiento de átomos dentro del material; en la práctica la mayor parte de las difusiones se generan en estado no estacionario, es decir, el flujo y el gradiente de difusión varían con el tiempo.

Para el caso de las probetas de acero utilizadas para realizar los experimentos, la difusión de Titanio sobre su superficie se llevó a cabo en estado no estacionario, siguiendo entonces la 2ª ley de Fick (30, 31):

$$\frac{(C_s - C_x)}{(C_s - C_0)} = \text{ferr}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde:

c_s : concentración superficial.

c_0 : concentración inicial.

c_x : concentración final.

t: tiempo.

D: difusividad.

x: distancia desde la superficie.

ferr: función error.

Una vez integrada la 2ª Ley de Fick, se pueden hacer cálculos para obtener medias relativas a la distancia viajada por las moléculas que se difunden, obteniendo entonces la ecuación de Einstein-Smoluchowski (30, 31):

$$(x^2)^{1/2} = (2Dt)^{1/2} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

En donde x es la distancia que las moléculas difundieron, D es el coeficiente de difusión de un material en otro material (en este caso Ti en Fe) y t es el tiempo total para la difusión.

Para el cálculo del coeficiente de difusión se utiliza la misma ecuación (30, 31) que para el cálculo de difusión de gases, ya que la difusión sólido en sólido resulta más difícil de estudiar.

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad \text{Ecuación 4.3}$$

Donde D_0 es la constante de difusión de los materiales involucrados, Q es la energía de activación, R es la constante universal de los gases ideales y T es la temperatura absoluta, en grados Kelvin.

Para efectos de este estudio, se tomaron los siguientes datos para realizar una estimación de la difusión que tiene el Titanio en el acero:

$D_0 = 0.21 \text{ m}^2/\text{s}$ y $Q = (293.2 \pm 8.8) \text{ kJ/mol}$, determinados para un rango de temperatura entre 948 y 1174 K (32).

$R = 0.008314 \text{ kJ/mol K}$

La temperatura absoluta (T) a la que se realizaron las pruebas fue de 1073 K (800°C).

Un cálculo estimado del coeficiente de difusión del titanio en el acero arroja el siguiente resultado:

$$D = (0.21 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}) e^{\frac{-293.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0.008314 \frac{\text{kJ}}{\text{molK}} (1073 \text{ K})}}$$
$$D = 1.118 \times 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Ecuación 4.4

Con lo que el cálculo estimado de la difusión del titanio según la ecuación de Einstein-Smoluchowski resulta ser:

$$x = \sqrt{2(1.118 \times 10^{-15} \frac{\text{m}^2}{\text{s}})(28800 \text{ s})}$$
$$x = 8.0249 \mu\text{m}$$

Ecuación 4.5

Por lo que la velocidad de difusión es aproximadamente $1 \mu\text{m/h}$.

Debido a que la constitución de los aceros ocupados es diferente para cada uno, el cálculo realizado es tan sólo una aproximación de lo que se espera obtener en la realidad; tomando en cuenta que existen otros factores como el tipo de difusión y los defectos que el material puede presentar, todo esto influye en el alcance de difusión que puede lograr el material.

Para las muestras de los diferentes aceros con Titanio difundido en la superficie se hizo un barrido elemental en el microscopio electrónico de barrido (MEB), para detectar la presencia de dicho elemento.

La figura 4.4, utilizada a manera de ejemplo, presenta los datos obtenidos para la muestra de la aleación de acero INOX 304 con Ti, en la cual se observa la presencia de Titanio en los elementos que constituyen la aleación, determinando así la viabilidad de este material para ser sometido a las pruebas de corrosión.

Nota: Las microestructuras de las aleaciones obtenidas no fueron fotografiadas debido a que no es recomendable pulir de nuevo las superficies y atacarlas, ya que la capa de Ti que pudo haberse fijado se pudo desgastar, dejando sólo el material original.

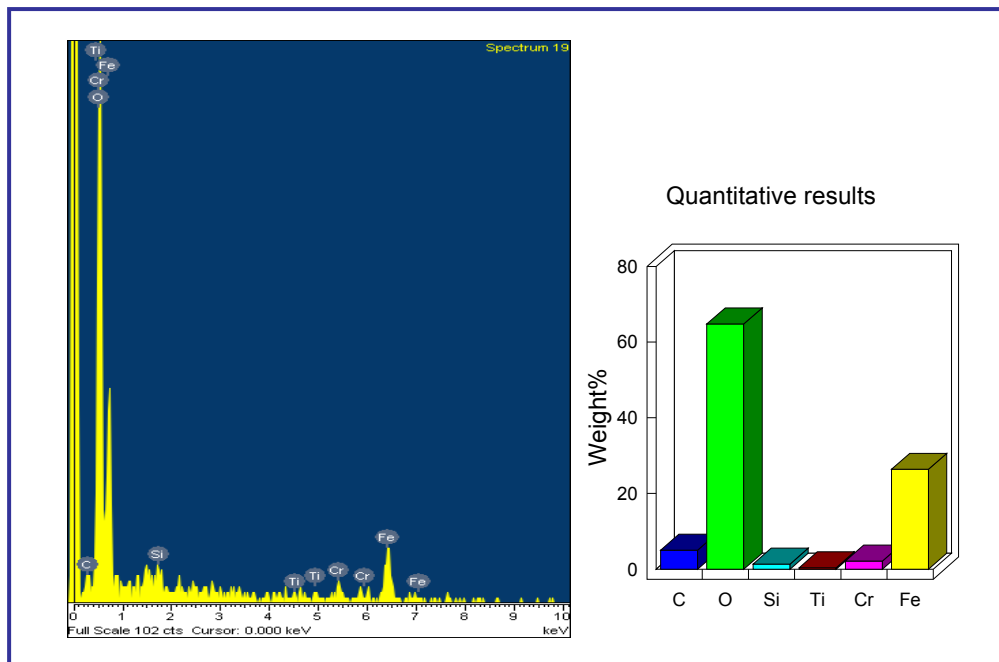


Fig.4.4 Barrido elemental de la aleación INOX 304 con Ti

La figura 4.5 muestra una imagen obtenida con un microscopio electrónico de barrido (MEB) del canto de una probeta de aleación INOX 304 con Ti, a la cual se le realizó el barrido en línea para detectar la presencia del Titanio difundido. La ubicación de los elementos constituyentes de esta aleación se encuentra representada por gráficas indicadas en la figura y diferenciadas por colores; en la gráfica representante del Titanio, se puede observar que este elemento se encuentra difundido en el acero hasta una profundidad de alrededor de 60µm de la superficie.

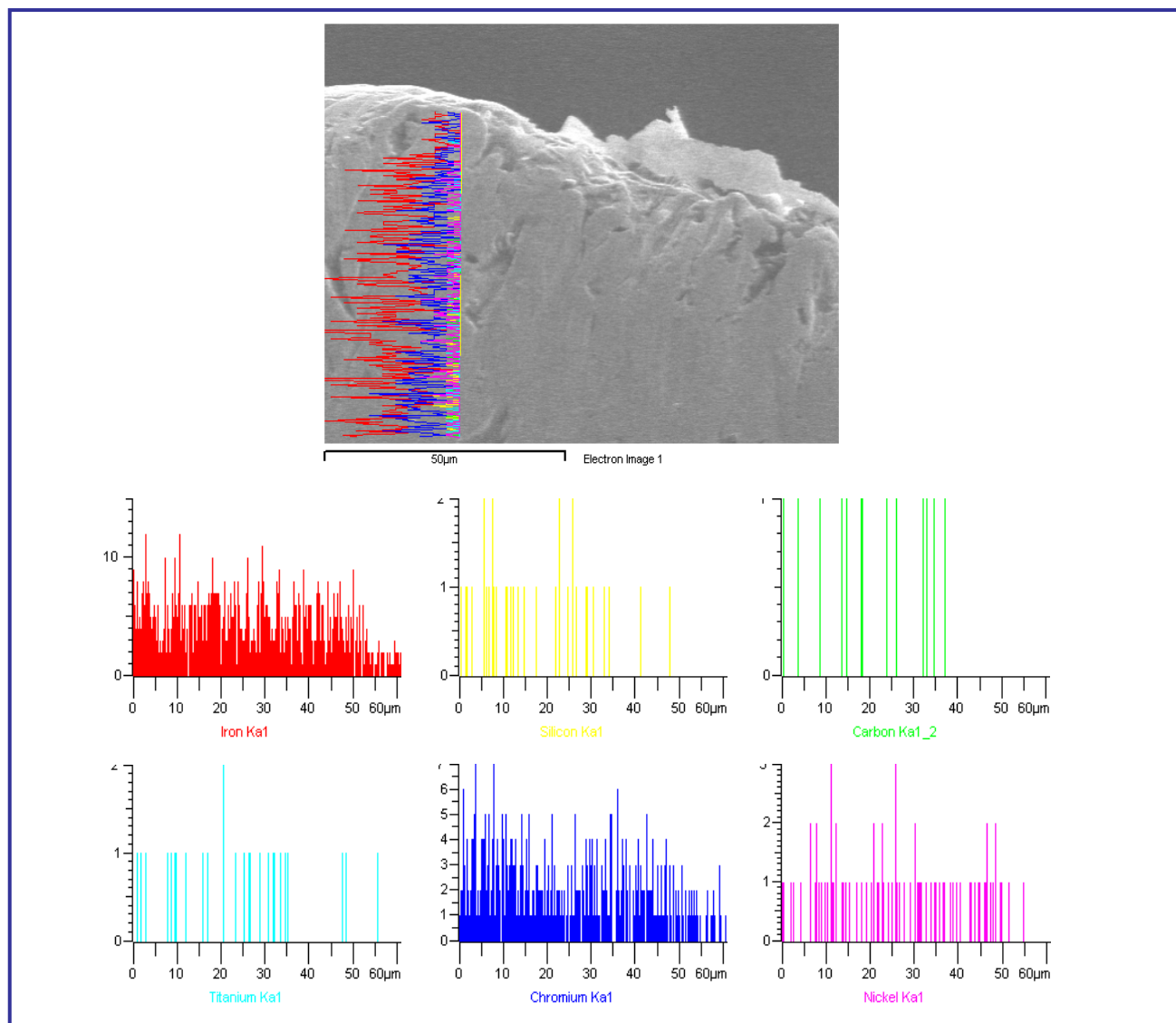


Fig.4.5 Alcance por difusión de elementos constituyentes de la aleación INOX 304 con Ti

4.2 Pruebas de laboratorio.

4.2.1 Pruebas electroquímicas.

a) Potencial libre de corrosión en función del tiempo.

La figura 4.6 muestra las curvas de potencial libre de las aleaciones de los diferentes aceros con Titanio difundido en una de sus superficies, a través del periodo de tiempo en el cual se realizaron los experimentos. La curva de cada aleación indica el grado de susceptibilidad a la corrosión que presenta cada material. La probetas de Titanio utilizadas como referencia para los experimentos generaron una curva que se ubica en el rango menos negativo de la escala

alrededor de -100 mV, lo cual indica su una menor susceptibilidad a la corrosión. La aleación de INOX 304 con Ti presenta un comportamiento similar al Titanio, sin embargo los primero 6 días presentó un comportamiento un poco inestable, pero al final de a prueba los potenciales casi se igualaron en alrededor de -180 mV.

Las aleaciones de 1045 con Ti y 4140 con Ti, presentaron curvas que se ubican en el rango inferior de la escala. La aleación 4140 presenta un transitorio hacia valores muy negativos alcanzando los -1800 mV el sexto, día para recuperarse después alcanzando un valor estacionario de -700 mV. En el caso de la aleación 1045 con Ti la ubicación de la curva indica que es la más susceptible a corrosión, esto es la mas activa de todas, con un potencial de alrededor de -680 mV.

En el caso particular de la aleación 4140 con Ti, se presenta un pico en la curva, lo que indica la activación del material, provocado por corrosión localizada. El comportamiento observado representa la formación de productos de corrosión sobre la superficie y la alineación de los mismos valores es indicativo de la actividad corrosiva, siendo el mas negativo el mas activo o susceptible, y el mas positivo el menos activo o mas noble en nuestro caso, el titanio puro (33).

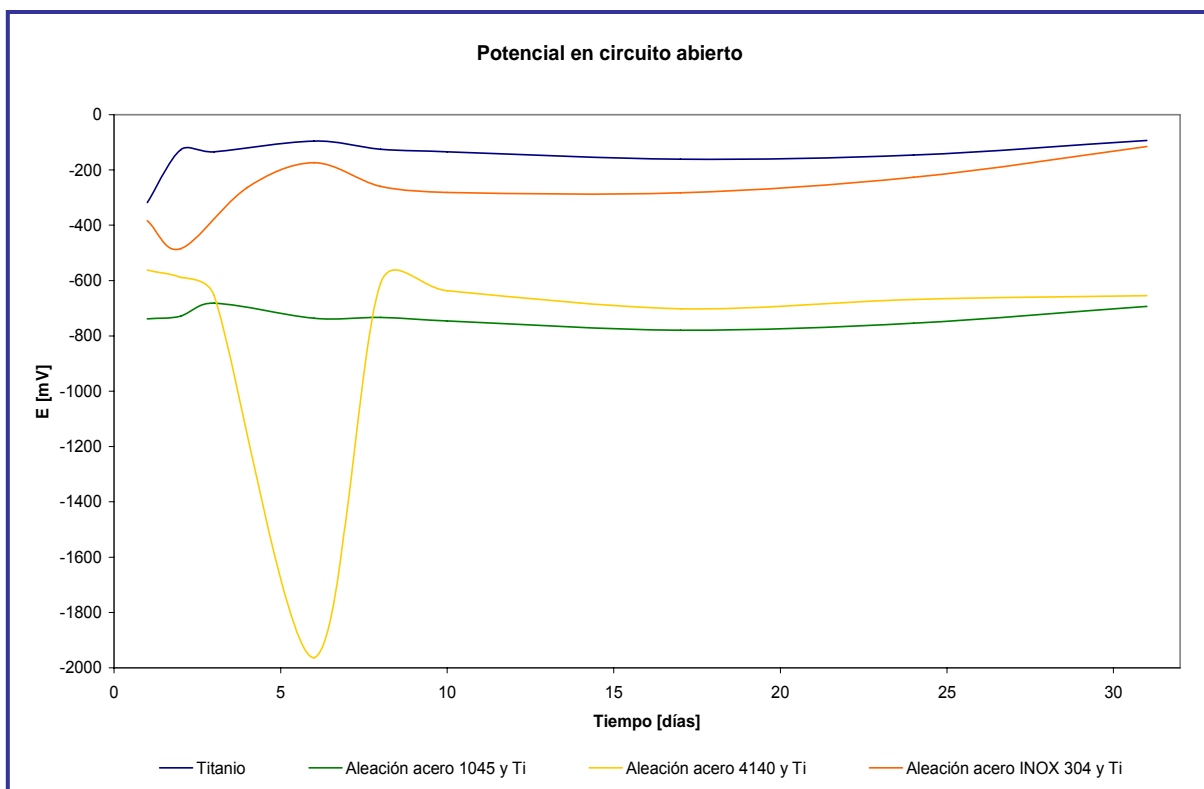


Fig. 4.6 Gráfica de potencial en circuito abierto.

La figura 4.7 se tomó como ejemplo de una prueba de resistencia a la polarización lineal, la curva descrita se obtuvo de una prueba realizada a la probeta de Titanio el día 24 del periodo

experimental. La curva que se exhibe presenta un incremento lineal casi constante entre el potencial y la densidad de corriente, por lo que se puede interpretar, por analogía con la ley de Ohm, que la pendiente de la curva (dE/dI) obtenida para el material bajo estudio, representa el valor de la resistencia de polarización, que a su vez representa la dificultad de la interfase metálica a ser polarizada. Esto es a mayor resistencia menor densidad de corriente de corrosión (velocidad de corrosión) (24).

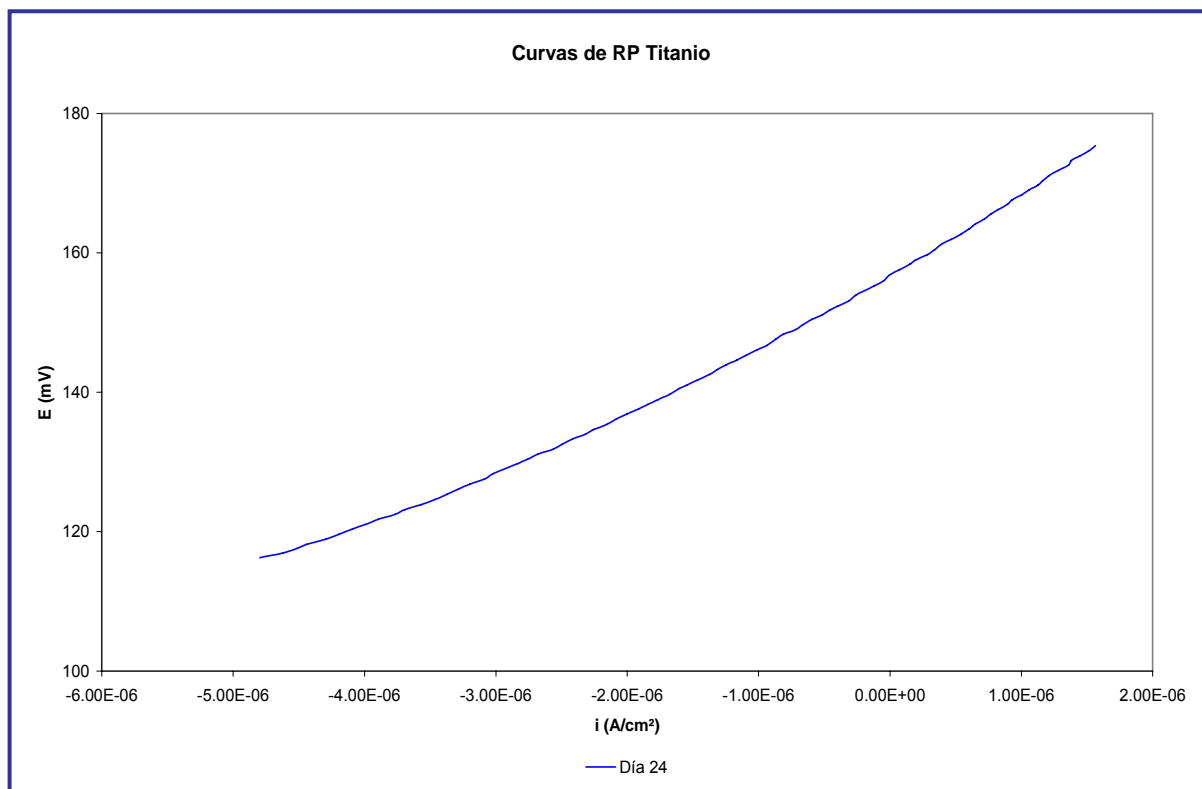


Fig. 4.7 Curva de resistencia de polarización de Ti.

La figura 4.8 muestra los valores obtenidos de R_p a partir de las curvas de LPR para cada aleación en función del tiempo. Nuevamente, la curva azul representa al Titanio, que se utilizó como referencia durante los experimentos; la curva exhibe un comportamiento casi constante a lo largo del tiempo. Durante los primeros cinco días, la resistencia disminuye pero vuelve a aumentar casi de manera inmediata, pero a partir del primer tercio del periodo de experimentación, disminuye su resistencia de manera gradual pero estable, lo que indica que el material se está corroyendo lenta pero gradualmente.

La curva naranja representa la aleación de acero INOX 304 con Ti; esta presenta caídas y picos en los cambios de resistencia durante el primer tercio del periodo experimental, indicando que aumenta y disminuye la R_p (velocidad de corrosión) quizá por la activación y repasivación de picaduras localizadas. A partir del último pico, el valor de la resistencia disminuye nuevamente pero casi en la misma proporción que el Ti, hasta alcanzar un valor

aproximado $1.0E4$ ohm cm^2 . En ese momento los valores de esta aleación y del Ti son casi iguales, indicando cierta similitud en su resistencia a la corrosión.

La curva verde representa la aleación de acero 1045 con Ti, ubicada en la parte inferior de la escala, muestra un comportamiento constante a lo largo del tiempo, con un pico muy pequeño al principio de las pruebas y disminuyendo su resistencia de manera muy similar al Ti, con la excepción de los rangos de valores en los que se encuentra al alcanzar un valor aproximado de $1.0E3$ ohm cm^2 .

La curva amarilla que representa a la aleación de acero 4140 con Ti, presenta picos los cuales se interpretan como un incremento o disminución en su resistencia a la corrosión. Durante los primeros cinco días la resistencia aumenta alcanzando valores mayores de hasta $1.0E8$ ohm cm^2 , quizá por la formación de una capa pasivante o protectora de productos de corrosión. En los días subsecuentes la capa pasivante se rompe, lo cual causa que la resistencia caiga casi hasta un valor de $1.0E2$ ohm cm^2 ; recuperándose en el décimo día y aumentando hasta un valor por encima de $1.0E8$ ohm cm^2 , alrededor del día 17 del periodo experimental. La curva presenta su último decremento de resistencia entre el día 17 y el día 24, manteniéndose constante hasta el final de las pruebas, presentando el valor más bajo de las tres aleaciones probadas, cercano a $1.0E2$ ohm cm^2 . La aleación 1045 presenta valores casi constantes de $1.0E3$ ohm cm^2 , a lo largo de toda la prueba, indicando un valor estacionario de velocidad de corrosión. Aunque en general se observa una ligera tendencia de todos los valores de todos los materiales, hacia valores mas pequeños, indicativos quizá de la presencia de poros formados sobre la película de óxido protector o productos de corrosión de TiO_2 , activando la superficie (18).

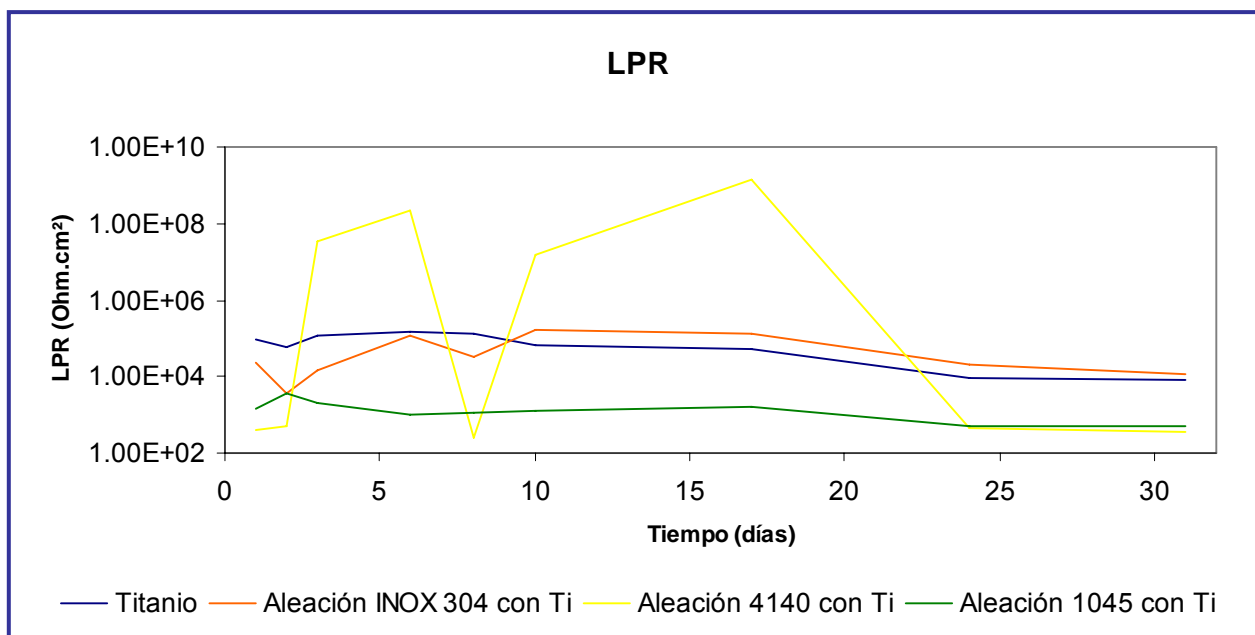


Fig. 4.8 Curvas LRP del Ti y las diferentes aleaciones.

4.2.2 Ruido electroquímico.

El ruido electroquímico es una técnica no perturbativa que permite obtener la velocidad de corrosión (R_n), pero más importante el tipo de corrosión. Desviaciones estándar grandes de potencial o corriente (transitorios) son indicativos de la nucleación o rompimiento de la capa pasiva y de la propagación de la corrosión localizada respectivamente. De ahí el cociente de las desviaciones estándar de potencial sobre la de corriente dará la velocidad de corrosión total a través de la R_n . La figura 4.9, tomada como ejemplo, muestra las curvas de la aleación de acero 1045 con Ti en la solución de Hank, obtenidas a través de la técnica de ruido electroquímico, entre dos electrodos *idénticos*. Esta figura exhibe el comportamiento del ruido en corriente de la muestra metálica, para diferentes días, de un periodo experimental de 31 días de inmersión con mediciones tomadas en los intervalos especificados en la figura.

El comportamiento de la corriente de los días 1, 6 y 24, con colores especificados en la figura, describen curvas con caídas súbitas de corriente o transitorios, de amplitudes de hasta 3 órdenes de magnitud. El resto de las curvas, especificadas para cada día de prueba, se mantienen en un rango casi constante o línea base, y su aumento de magnitud es relativamente bajo en comparación con las curvas antes descritas (19, 20).

Las curvas que se presentan en la figura indican que la corriente que circuló a través de las muestras de esta aleación tiene un promedio entre $1.0E5$ y $1.0E6$. De esta manera se puede observar que hay períodos de actividad localizada y períodos de menor actividad (menor corrosión o pasivo).

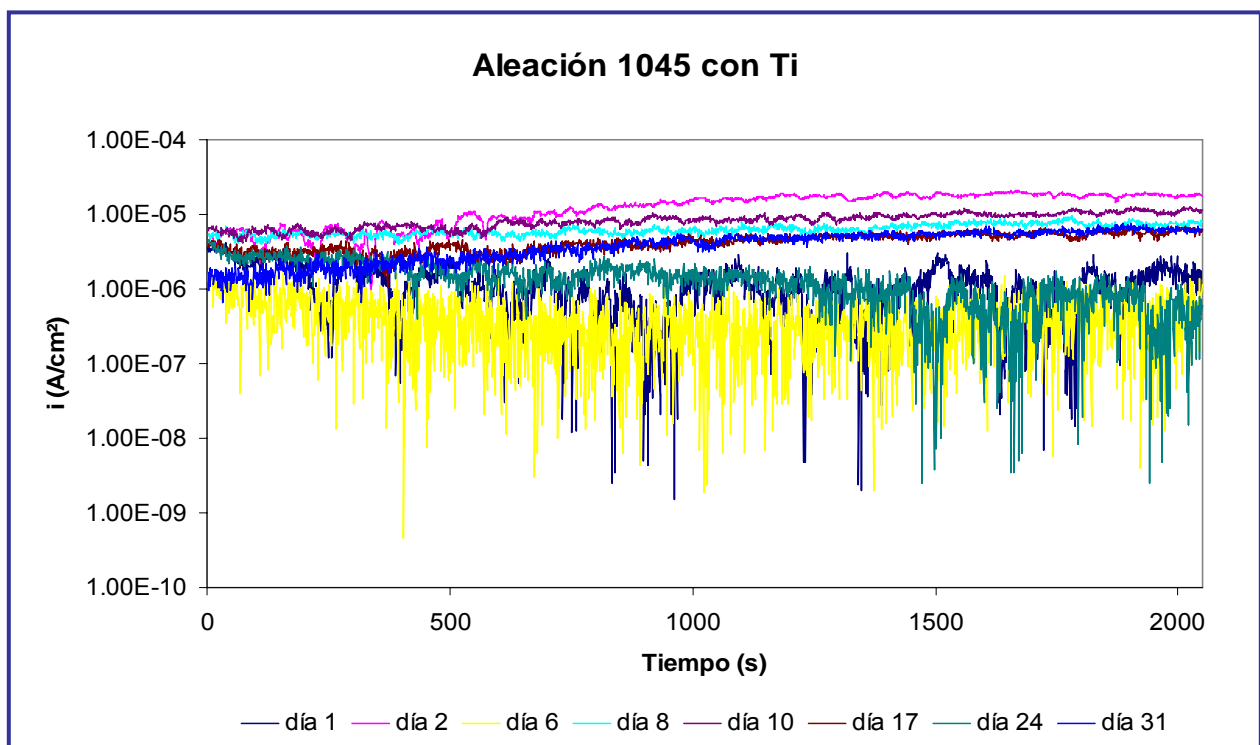


Fig. 4.9 Curvas de i por ruido electroquímico para la aleación 1045 con Ti.

La figura 4.10 presenta como ejemplo las curvas de la aleación de acero 1045 con Ti obtenidas con respecto a un electrodo de referencia, por medio de la técnica de ruido electroquímico y que representan el ruido electroquímico en potencial de las muestras. Algunas de estas curvas presentan un corrimiento (drift) de DC en dirección menos positiva, otras presentan comportamiento totalmente estacionario y otras se dirigen a valores más positivos o nobles. La curva que se encuentra en la parte inferior de la escala representa la prueba realizada el último día del periodo de experimentación; presenta un comportamiento casi constante, o sea poco nivel de ruido (pequeña desviación estándar). En el caso de la curva que representa el primer día de experimentación, el potencial fue en aumento y de manera notable, en comparación con el resto, para después disminuir casi hasta alcanzar su valor inicial. Las curvas obtenidas en el periodo del día dos al día 17, presentan un comportamiento similar, disminuyendo su potencial, las curvas que sobresalen son la del día dos y la del día 17, en las cuales el potencial final es mucho más bajo que el inicial, en contraste con los rangos de valores que se obtuvieron (34-36).

La curva que representa el comportamiento obtenido por la aleación el día 24, exhibe un comportamiento constante, parecido al de la curva obtenida el último día, excepto que la curva se localiza en la parte superior de la escala. Algunas de estas curvas como la del día dos, presentan oscilaciones más evidentes (mayor desviación estándar) a lo largo de su camino, asociadas a rompimientos de la capa pasiva que corresponden a las oscilaciones observadas en las curvas de ruido en potencial.

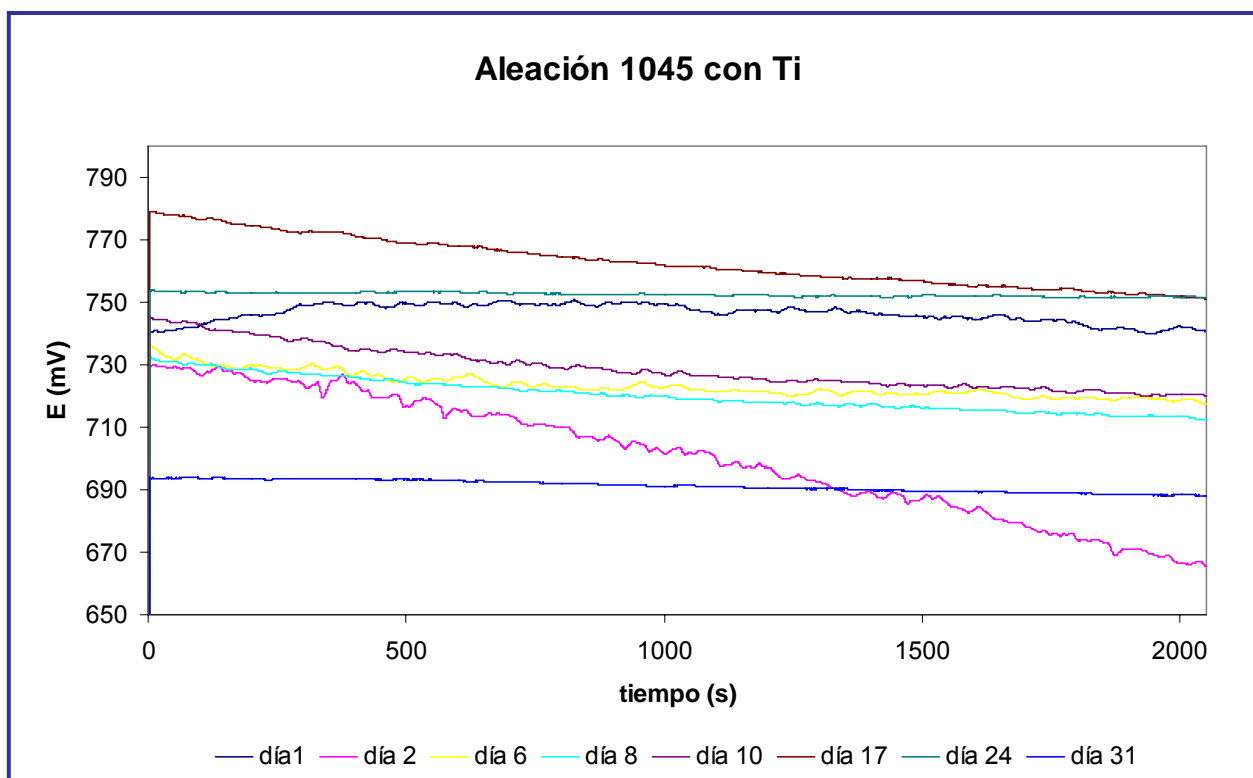


Fig. 4.10 Curvas de E por ruido electroquímico para la aleación 1045 con Ti.

La división de la desviación estándar de potencial entre la de corriente nos da la resistencia de ruido R_n análoga a la resistencia de polarización R_p , que permite calcular la velocidad de corrosión global o total del material. La figura 4.11 se toma como ejemplo para mostrar el comportamiento de la resistencia que presenta las aleaciones, en este caso la aleación de acero 1045 con Ti.

Las curvas obtenidas complementan las curvas de corriente, presentando aumentos en la resistencia los mismo días que hubo caídas en la corriente. Al analizar los resultados obtenidos en ambas pruebas y aplicando una analogía con la ley de Ohm se explica el comportamiento de las curvas de potencial descritas con anterioridad. Estos valores transitorios observados en la resistencia son valores que se asocian a eventos localizados cuando se rompe la capa pasiva o de productos de corrosión. Al romperse la película se incrementan los valores de corrosión, pero al reaccionar y formar nuevos productos estos taponan los sitios activos locales, y los valores regresan a los valores de la línea base. Estos andan entre $1.0E5$ y $1.0E6$ ohms cm^2 . Se puede observar que la línea base de las señales que presentan transitorios presentan valores mayores como es lógico ya que la capa pasiva es mas protectora que la que no presenta transitorios de gran amplitud. Y es por esto que son mas evidentes los transitorios observados por eventos localizados.

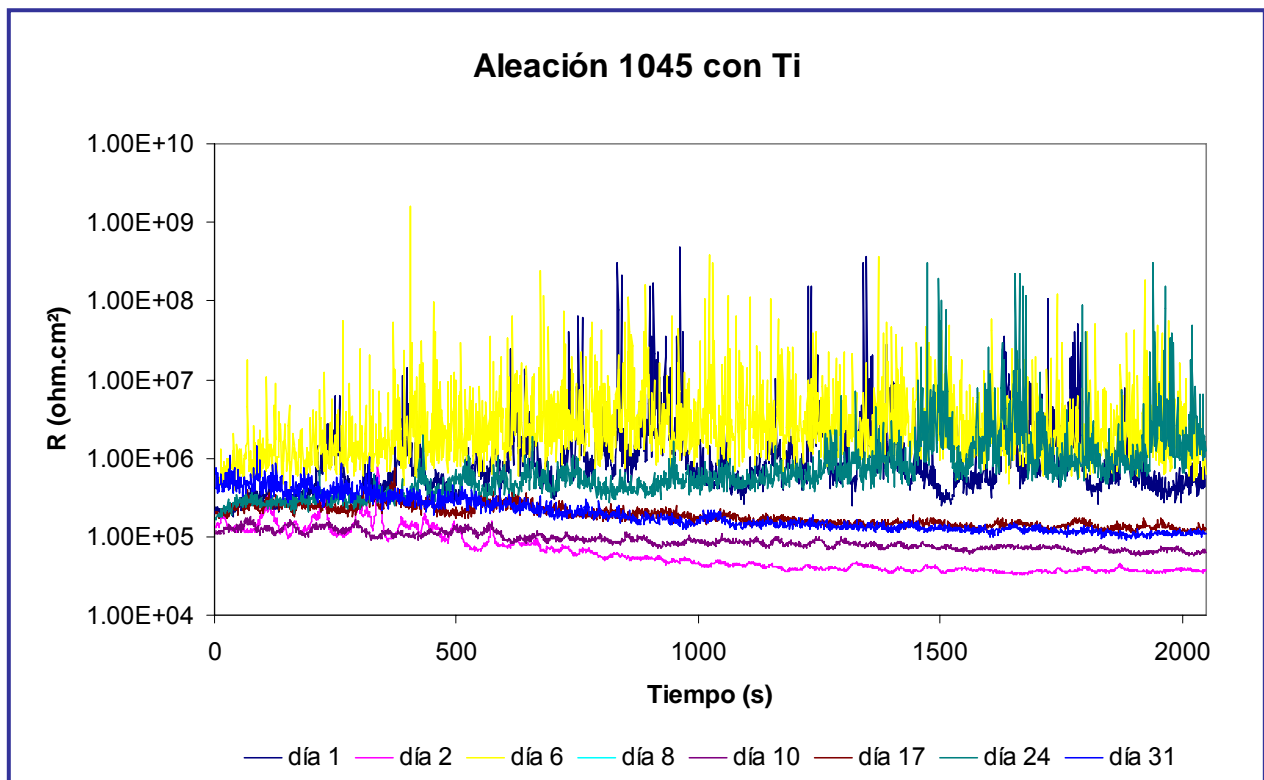


Fig. 4.11 Curvas de R por ruido electroquímico para la aleación 1045 con Ti.

Los datos recolectados en todas las pruebas son la desviación estándar de cada prueba de ruido electroquímico realizada; para obtener los valores de la resistencia de ruido R_n de las aleaciones y se utilizó una analogía con la ley de Ohm, con los datos de ruido en corriente y de potencial que se muestran en la tabla 4.1.

Metal	Tiempo (día)	Desv. Std. Current (A/cm ²)	Desv. Std. Potential (mV)	Resistance (Ohm.cm ²)
Aleación 1045 con Ti	1	1.44E-06	2.956	2046.195
Aleación 1045 con Ti	2	5.41E-06	19.250	3555.536
Aleación 1045 con Ti	6	5.45E-07	3.928	7203.315
Aleación 1045 con Ti	8	1.01E-06	5.221	5155.366
Aleación 1045 con Ti	10	1.82E-06	6.814	3746.824
Aleación 1045 con Ti	17	1.12E-06	7.786	6936.633
Aleación 1045 con Ti	24	8.60E-07	0.636	739.083
Aleación 1045 con Ti	31	1.65E-06	1.858	1128.662
Aleación 4140 con Ti	1	4.80E-07	8.948	18638.007
Aleación 4140 con Ti	2	3.91E-07	6.424	16421.778
Aleación 4140 con Ti	3	3.91E-07	6.424	16421.778
Aleación 4140 con Ti	6	4.41E-07	415.845	942372.430
Aleación 4140 con Ti	8	3.70E-07	12.808	34656.396
Aleación 4140 con Ti	10	4.00E-07	1.809	4517.087
Aleación 4140 con Ti	17	3.21E-07	7.340	22839.370
Aleación 4140 con Ti	24	2.78E-06	9.197	3309.204
Aleación 4140 con Ti	31	6.68E-06	1.873	280.527
Aleación INOX 304 con Ti	1	2.97E-07	5.390	18126.775
Aleación INOX 304 con Ti	3	7.86E-07	4.125	5246.370
Aleación INOX 304 con Ti	6	3.14E-07	54.870	174650.299
Aleación INOX 304 con Ti	8	2.96E-07	6.828	23079.730
Aleación INOX 304 con Ti	10	3.03E-07	4.125	13595.599
Aleación INOX 304 con Ti	17	3.18E-07	8.001	25187.963
Aleación INOX 304 con Ti	24	2.58E-07	13.989	54209.978
Aleación INOX 304 con Ti	31	1.70E-06	8.358	4924.826
Titanio	1	1.21E-07	16.723	137808.365
Titanio	2	1.07E-07	0.602	5648.386
Titanio	3	7.14E-08	1.434	20087.789
Titanio	6	1.26E-07	1.219	9654.115
Titanio	8	1.28E-07	0.083	647.429
Titanio	10	1.29E-07	1.116	8639.346
Titanio	17	1.32E-07	1.455	11013.007
Titanio	24	2.00E-07	0.512	2563.908
Titanio	31	7.54E-08	0.813	10783.699

Tabla 4.1 Desviaciones estándar de pruebas de ruido electroquímico.

Las curvas de cada aleación con los valores promedio del ruido en corriente en función del tiempo que se presentan en la figura 4.12 exhiben el comportamiento general de las aleaciones durante el periodo de experimentación.

La curva de ruido en corriente en función del tiempo generada por los datos correspondientes al titanio se mantiene casi constante durante todo el periodo experimental, presentando un valle en el tercer día y a partir de ese momento incrementa su valor hasta el día 24, cuando presenta el pico con el máximo valor, iniciando un decremento hasta alcanzar su valor final apenas por debajo del valor inicial. Esta es la que presenta los menores valores alrededor de $1.0E-7 \text{ A/cm}^2$ como se esperaría, como muestra de referencia.

La aleación INOX 304 con Ti presenta un comportamiento opuesto al comportamiento del titanio a través del periodo experimental, esta vez presentando picos cuando el titanio presenta valles. En el día 24 de experimentación comienza a incrementarse el valor de la corriente hasta alcanzar un valor final alrededor de 10 veces mayor ($1.0E-6 \text{ A/cm}^2$) que el valor final de ruido en corriente que presenta el titanio.

La aleación 1045 con Ti presenta una curva en el rango superior de la escala durante la mayor parte del periodo experimental, presentando un pico en los valores de corriente en los primeros días y un decremento que alcanza su valor más pequeño en el día seis, a partir del cual vuelve a aumentar para que alrededor del día 10 comience decremento gradual hasta alcanzar su valor final que caen en el mismo rango de valores que la aleación INOX 304 con Ti. Comienza con valores de $5.0E-7 \text{ A/cm}^2$ hasta cerca de $1.0E-5 \text{ A/cm}^2$

La curva que representa a la aleación 4140 con Ti presenta el comportamiento más estable durante los primeros 17 días, manteniéndose en el mismo rango de valores que la aleación INOX 304 con Ti, sin embargo a partir de ese momento la corriente empieza a incrementarse y continúa haciéndolo hasta el final de las pruebas, llegando a un valor final alrededor de 100 veces mayor que el valor final de ruido en corriente de $1.0E-6 \text{ A/cm}^2$, permitido por el titanio. De acuerdo con las posiciones adoptadas un criterio de comportamiento sería el titanio, seguido por el INOX 304, el 1045 y el 4104 casi iguales.

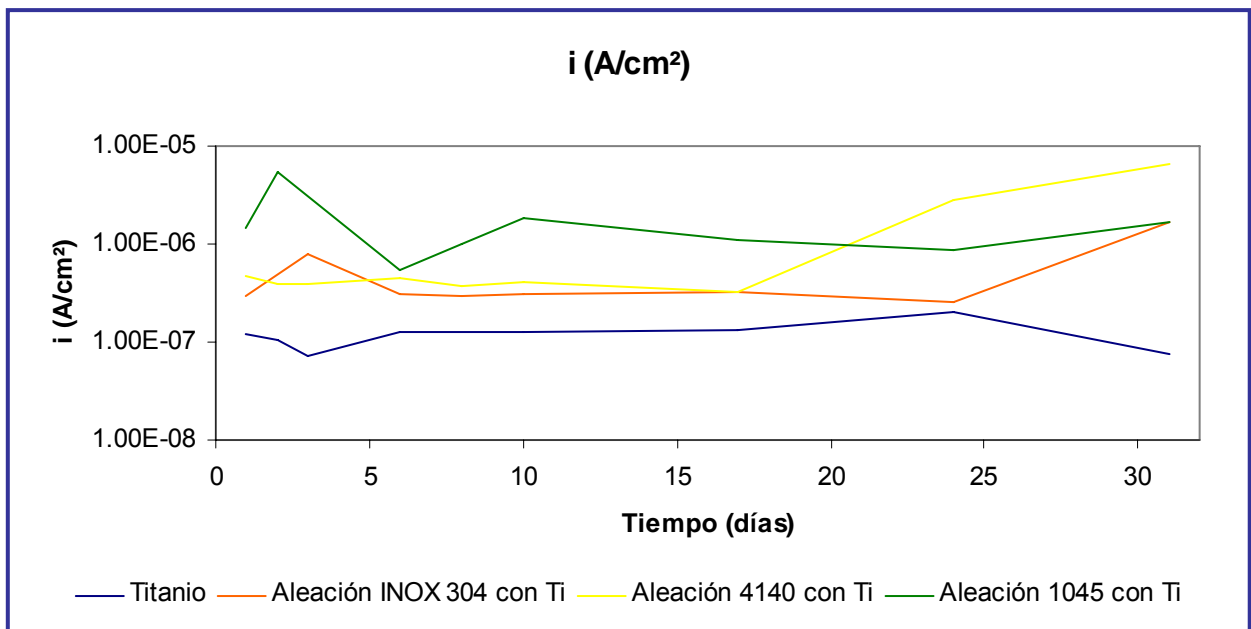


Fig. 4.12 Curvas de i obtenidas con desviación estándar.

La figura 4.13 que contiene las curvas generalizadas de ruido en potencial obtenidas por la técnica de ruido electroquímico, se complementa con la figura anterior para el análisis de datos que permitieron la obtención de los valores de resistencia que presentó cada aleación.

En esta figura la curva que representa al titanio se ubica en la parte inferior de la escala, aunque su ruido en potencial inicial fue el más elevado de todas las muestras, presenta un decremento en los primeros dos días y aumenta en el tercero alcanzando un valor constante durante alrededor de tres días, para comenzar un decremento que lo lleva a su valor mínimo en el octavo día de experimentación. A partir del día 10 retoma un valor constante y se mantiene con la mínima variación hasta el final de las pruebas.

Las tres aleaciones probadas presentaron un incremento en su ruido de potencial al comienzo de las pruebas, las aleaciones INOX 304 con Ti y 4140 con Ti presentaron picos en el sexto día, alcanzando sus valores máximos alrededor de 100 veces mayor y 1000 veces mayor, respectivamente, que el titanio durante los mismos días de pruebas. Ambas aleaciones llegaron a sus valores mínimos en el día 10 de experimentación, en el cual la aleación 4140 con Ti se ubicó por debajo de la aleación INOX 304 con Ti, y se mantuvo así hasta el final del periodo de experimentación obteniendo un valor de ruido en potencial final muy cercano al obtenido por el titanio. La aleación INOX 304 con Ti terminó con un potencial casi 10 veces mayor que el titanio (35).

La aleación 1045 con Ti presentó un aumento en su potencial durante la primera parte de los experimentos. A partir del día seis comenzó a incrementar su ruido en potencial de manera

gradual y hasta mantenerse casi constante hasta el día 17 de experimentación, cuando comenzó a tener un decremento en su nivel de ruido en potencial, llegando a valores cercanos a los del titanio el día 24, cuando comenzó de nuevo a incrementar su potencial hasta el final de las pruebas, alcanzando un valor final casi igual al de la aleación 4140 con Ti.

En general se puede decir que todos los materiales presentan un comportamiento oscilante al inicio de la prueba y a partir del décimo día comienzan a presentar un valor estacionario más constante (36).

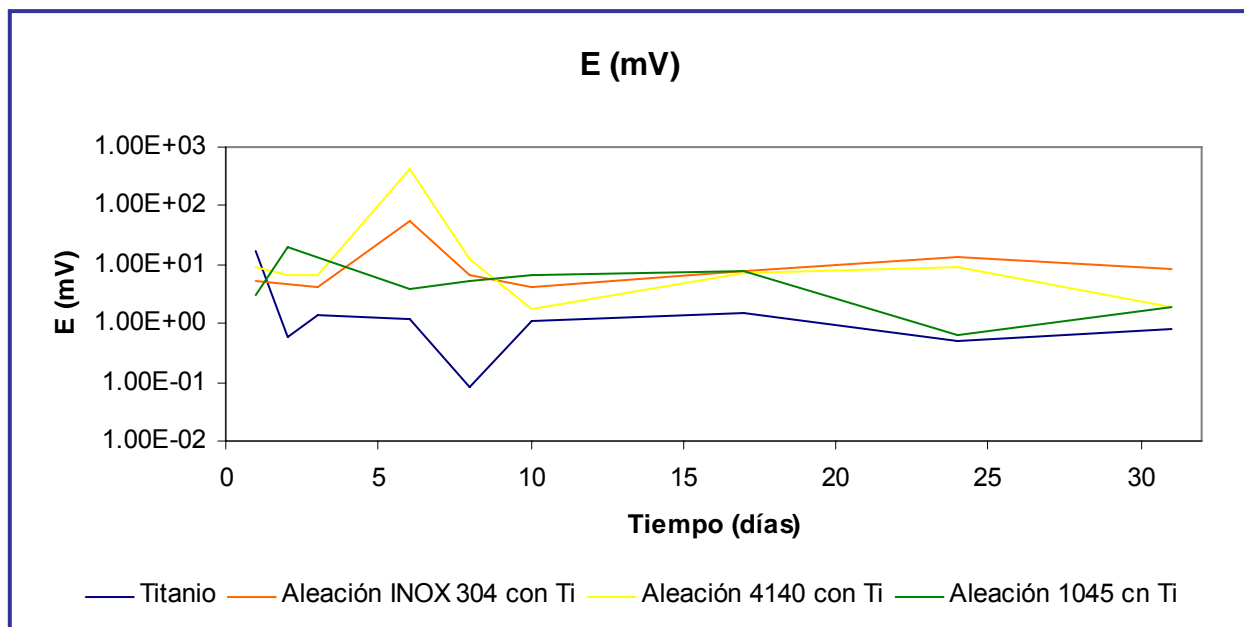


Fig. 4.13 Curvas de E obtenidas con desviación estándar.

Como consecuencia de la analogía con la ley de Ohm, con los datos obtenidos de ruido en corriente y de potencial, se obtuvo la figura 4.14, la cual presenta las curvas del comportamiento generalizado de la resistencia de ruido en función del tiempo, obtenidas en base a la desviación estándar de las pruebas, y que se especifican en la figura.

La curva correspondiente al titanio presenta una caída en su resistencia de alrededor de 10 veces su valor inicial durante los primeros dos días de experimentación, en el tercer día presenta un aumento para comenzar a caer y en el día ocho alcanza el mínimo valor, alrededor de 100 veces menos su valor inicial. Inmediatamente comienza una recuperación e incrementa su resistencia de ruido y se mantiene constante hasta el día 17 cuando comienza de nuevo a decrecer y en el día 24 comienza de nuevo a aumentar terminando casi en el mismo valor en el cual empezó a mostrar un comportamiento constante de alrededor de $1.0E4 \text{ ohm cm}^2$ promedio.

La curva de la aleación INOX 304 con Ti presenta un comportamiento casi totalmente opuesto al del titanio pero casi dentro del mismo rango de valores, con un valor final inferior al del titanio pero sin ser una diferencia significativa. Los valores oscilan entre $1.0E4$ ohm cm^2 y $1.0E5$ ohm cm^2 .

La aleación 1045 con Ti presentó la curva que exhibe el comportamiento más constante durante el periodo experimental, aumentando su resistencia de ruido en los primeros cinco días, y presentando un valle en el décimo día. Aún así los valores registrados se encuentran casi en el mismo rango que los valores registrados por el titanio. A partir del día 17 de experimentación la aleación 1045 con Ti comenzó a decrecer en sus valores de resistencia alcanzando el mínimo el día 24 y presentando una leve recuperación hasta el último día, casi de la misma forma que el titanio, excepto que el valor final de resistencia de esta aleación está casi 10 veces por debajo del valor final ($1.0E3$ ohm cm^2) de resistencia del titanio.

La curva de la aleación 4140 con Ti presenta los valores más altos de resistencia ($1.0E6$ ohm cm^2), presentando su máximo pico en el día seis, a partir del cual comienza a decrecer, sin embargo durante la mayor parte del periodo experimental, se mantiene por encima de los valores de resistencia del titanio. A partir del día 17 esta aleación presenta un cambio de pendiente y comienza a decrecer hasta el final de periodo experimental, alcanzando un valor final de resistencia casi 100 veces por debajo del valor final de resistencia del titanio ($2.0E2$ ohm cm^2) (35, 36).

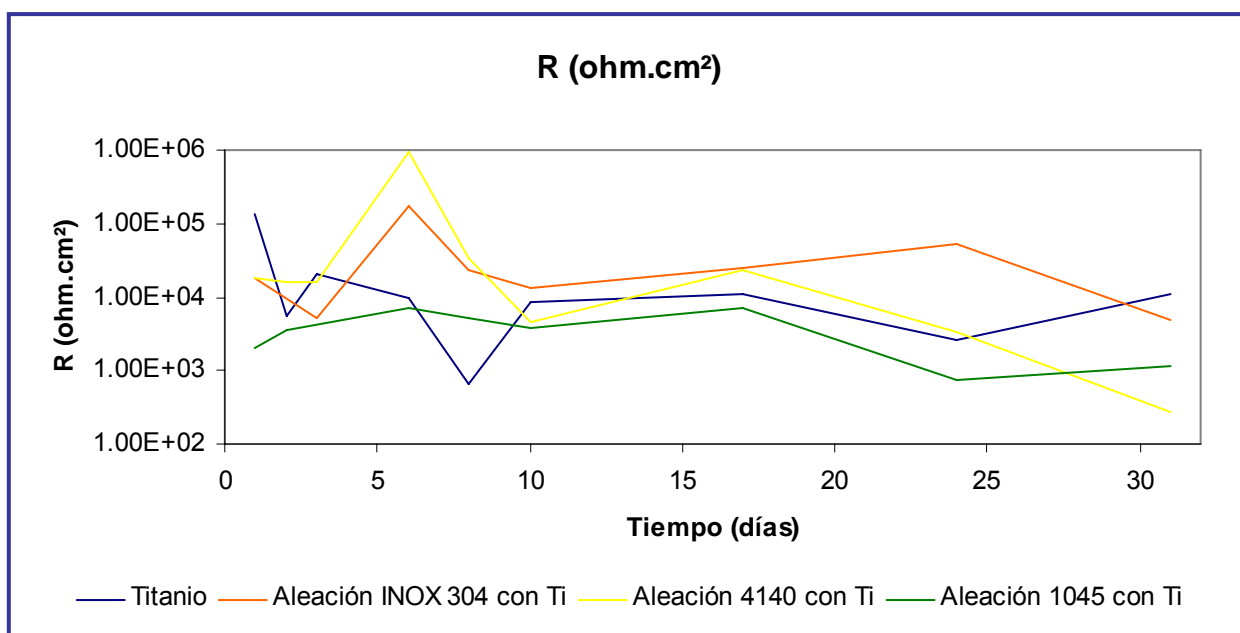


Fig. 4.14 Curvas de R obtenidas con desviación estándar.

4.3 Microscopía.

4.3.1 Muestras de las aleaciones de acero con Titanio antes de exponer al proceso de corrosión en la solución de Hank.

Después de depositar la película de titanio por medio de la técnica de *hot pressing*, se obtuvieron las diferentes aleaciones para someterlas a las pruebas de laboratorio. Antes de ser sometidas a la corrosión, las muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB) para analizar su microestructura. En la figura 4.15 se presenta una imagen, obtenida con una magnificación de 249X, de la aleación 1045 con Ti en la cual se observa con detalle los límites de grano, lo que indica que la difusión de la película de Titanio es mayoritariamente intergranular, como consecuencia de las propiedades de baja aleación que presenta el acero.

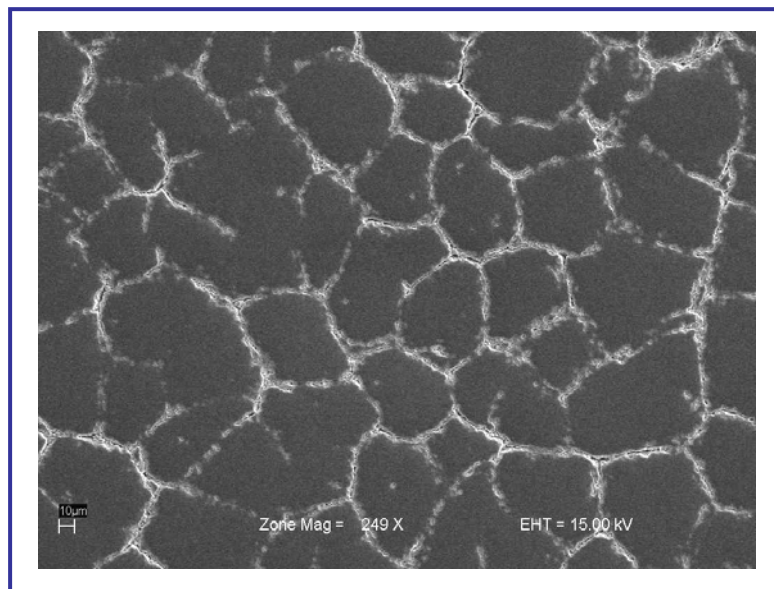


Fig.4.15 Aleación acero 1045 con Ti

La figura 4.16 muestra una imagen, obtenida con una magnificación de 1.00kX, de la aleación 4140 con Ti, en la cual se puede observar en primer plano, como consecuencia del tratamiento térmico, la formación de una capa de carburos, y en segundo plano la matriz característica de la aleación. En esta imagen se aprecia que la difusión del Titanio se hizo de forma transgranular, es decir que el Titanio difundió de manera casi uniforme en la superficie del acero.

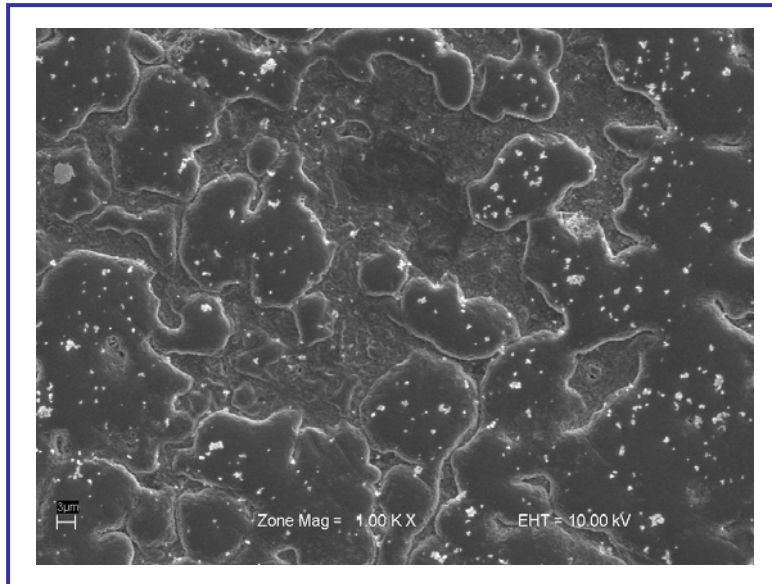


Fig.4.16 Aleación acero 4140 con Ti

La figura 4.17 muestra una imagen de la aleación INOX 304 con Ti, obtenida con una magnificación de 1.00kX. En esta imagen se distinguen algunos productos del tratamiento térmico realizado, de igual forma se puede observar que la difusión del Titanio se realizó de manera transgranular, debido a que no se distinguen como tal los límites de grano del material. Tomando en cuenta la cantidad de elementos aleantes que constituyen el acero, es posible que la difusión del Titanio haya sido la más uniforme de todas las aleaciones.

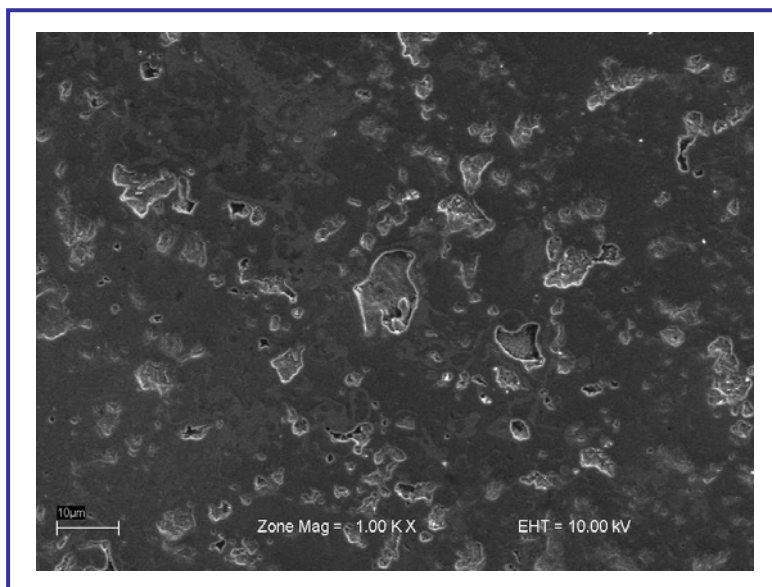


Fig.4.17 Aleación acero INOX 304con Ti

4.3.2 Muestras después de exponer al proceso de corrosión en la solución de Hank.

Las muestras de las diferentes aleaciones fueron examinadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB) después de concluido el periodo experimental, con el objetivo de mostrar la capacidad que tienen de resistir la corrosión del medio. Al finalizar el período de experimentación y antes de someter las muestras al microscopio electrónico de barrido se sometieron las muestras al chorro de agua de la llave para determinar el anclaje de la biopelícula formada durante el período de experimentación y reportada en la literatura (37). El anclaje fue bueno al no desaparecer la biopelícula que se presenta a continuación en las imágenes. Esto es una característica favorable al considerar biomateriales para su uso con este propósito.

La figura 4.18, tomada como ejemplo, muestra los resultados obtenidos de un barrido lineal para detectar elementos realizado a una muestra de la aleación 1045 con Ti. En la figura se especifican los elementos detectados en la superficie de la aleación, exhibiendo elementos aleantes de la muestra, así como elementos constituyentes de la solución de Hank que se fijaron en la superficie como consecuencia de la corrosión. Los elementos de la solución de Hank que se encontraron en la superficie de la aleación proporcionan condiciones favorables para la formación de biopelícula y para el desarrollo y proliferación de microorganismos. La imagen en la figura muestra la superficie de un canto del material en la cual se distinguen dos fases, la inferior es material que constituye la aleación, y la fase superior la constituye una película formada por la corrosión y una biopelícula en donde se encontraron los microorganismos. La presencia de sodio, fósforo y carbono sugieren la presencia de una biopelícula u organismos vivos o ambos.

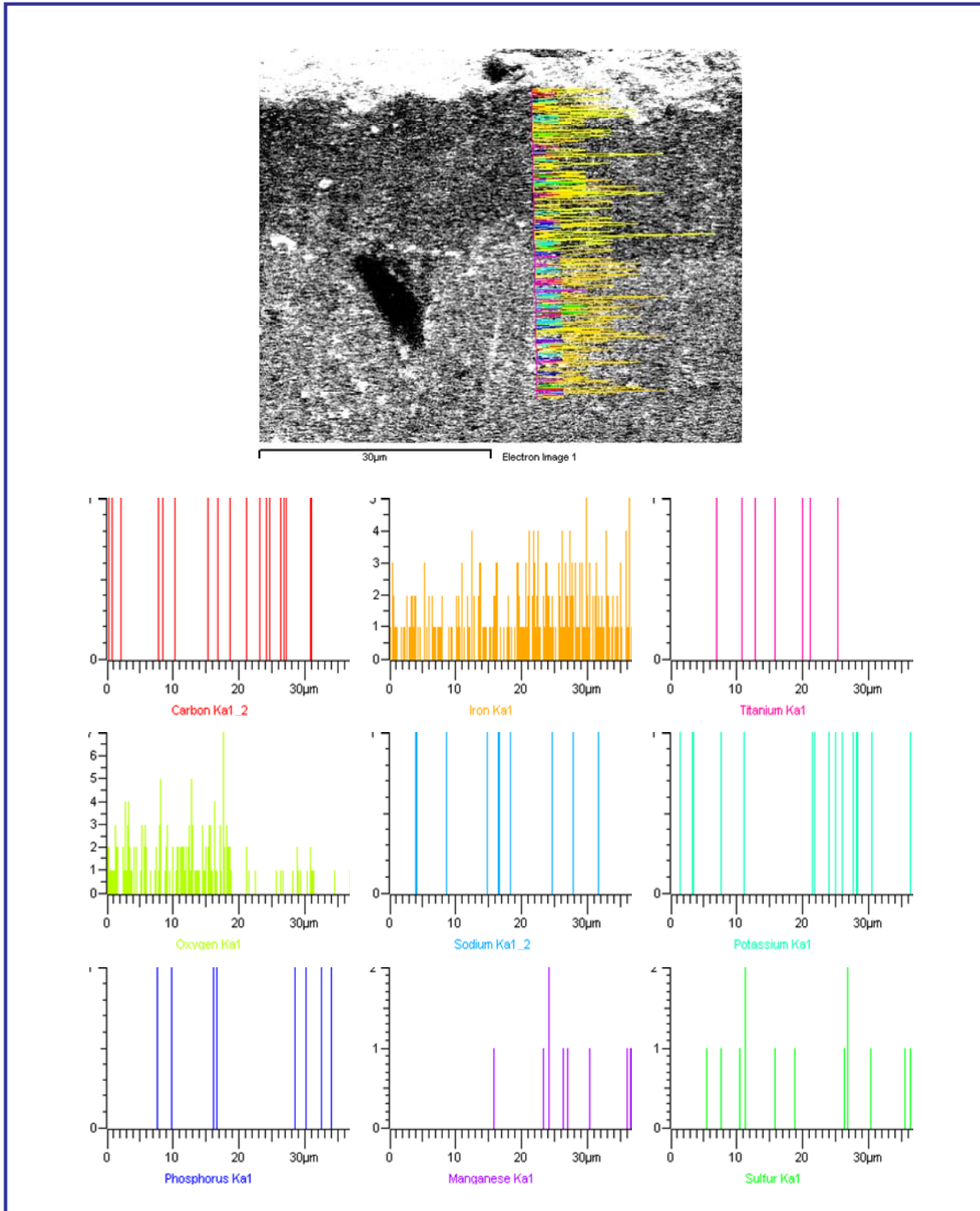


Fig.4.18 Barrido en línea para detectar presencia de elementos después de pruebas corrosivas.

En la figura 4.19 se observan imágenes que corresponden a la aleación 1045 con Ti. La imagen (a) se tomó con un aumento de 447X el cual permite apreciar productos de la corrosión fijos en la superficie de la probeta, los cuales presentan un sustrato ideal para la fijación de biopelícula, microorganismos y sedimentos, como se observa en primer plano.

La imagen (b), tomada con un aumento de 8.02kX, exhibe la presencia de una biopelícula y microorganismos fijos sobre la superficie de la aleación y de igual manera muestra en segundo plano fisuras provocadas por la corrosión. La imagen (c) se tomó con un aumento de 9.47kX, en ella se observa una cristalización del producto de la corrosión incrustado en una de las fisuras que se formaron en la aleación a través del periodo experimental. La imagen (d) capturada con un aumento de 20.02kX exhibe la presencia de un microorganismo encontrado en una de las fisuras de la aleación y que se encuentra fijo a la superficie.

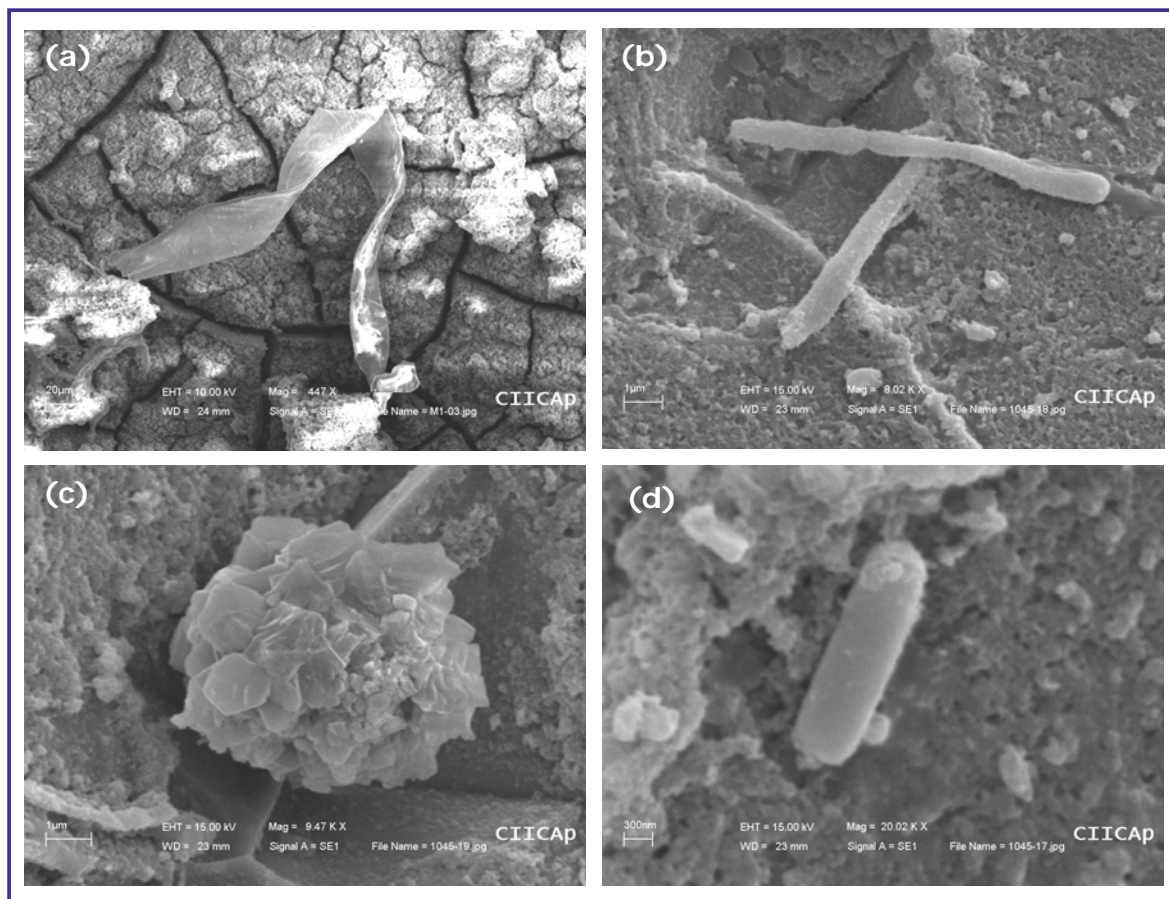


Fig. 4.19 Aleación de acero 1045 y Ti

La figura 4.20 presenta imágenes de la aleación 4140 con Ti obtenidas en el microscopio electrónico de barrido, a diferentes aumentos, que exhiben consecuencias de la corrosión provocada durante las pruebas de laboratorio a lo largo del periodo de experimentación.

La imagen (a) tomada con un aumento de 531X presenta la superficie de la aleación, la cual se ve modificada en su morfología superficial, la cual presenta grietas y acumulación de productos de la corrosión. La imagen (b) se tomó con una magnificación de 878X, en ella se vuelven a apreciar productos de la corrosión y en el centro de la imagen se muestra lo que posiblemente podría ser un huevecillo eclosionado de microorganismos (1, 38).

La imagen (c) tomada con una magnificación de 1.86kX exhibe en primer plano un microorganismo circular que se encuentra fijo a la superficie de la aleación; en segundo plano se observan de nuevo grietas en la superficie como consecuencia de la corrosión. La imagen (d) obtenida con una magnificación de 6.00kX se puede observar la superficie de la aleación, en la cual se encuentran formaciones huecas producto de la corrosión localizada.

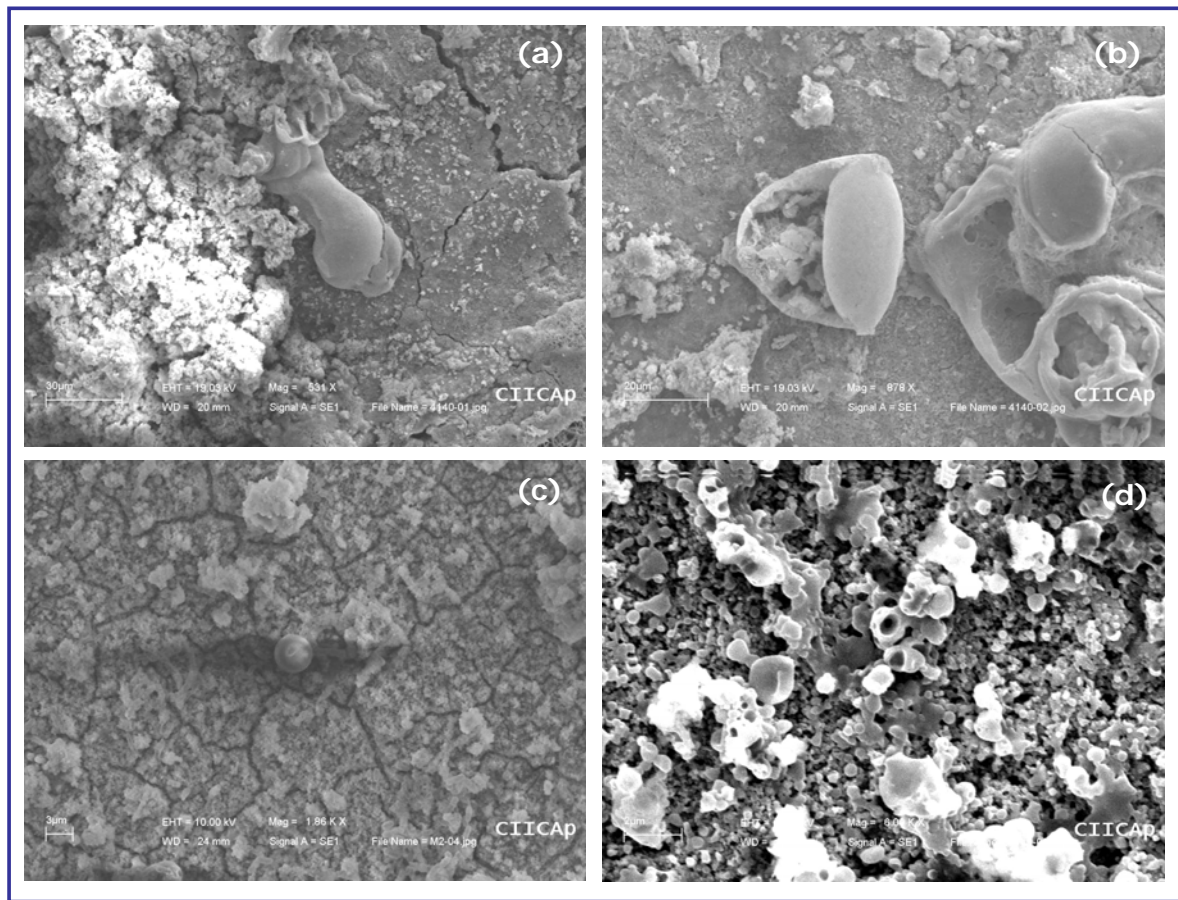


Fig 4.20. Aleación de acero 4140 y Ti

La figura 4.21 contiene imágenes correspondientes a la aleación INOX 304 con Ti sometida a las pruebas de corrosión durante el periodo experimental. La imagen (a) obtenida con un aumento de 266X muestra la superficie de la probeta con una topografía poco alterada por la corrosión, en la que se observan ciertos productos de esta fijos, pero no se distinguen fisuras o grietas significativas. La imagen (b) se obtuvo con una magnificación de 1.80kX muestra un microorganismo circular fijo a la superficie de la aleación; de igual manera, en segundo plano, se observan productos de la corrosión.

La imagen (c) tomada con una magnificación de 4.76kX muestra los productos de la corrosión que se fijaron en la superficie de la aleación, lo que permite a su vez que los microorganismos se adhieran a esta. La imagen (d) obtenida con una magnificación de 7.75kX muestra microorganismos que se encuentran adheridos a la superficie de la aleación, algunos incluso anclados a los productos de la corrosión, consecuencia de las pruebas en el laboratorio.

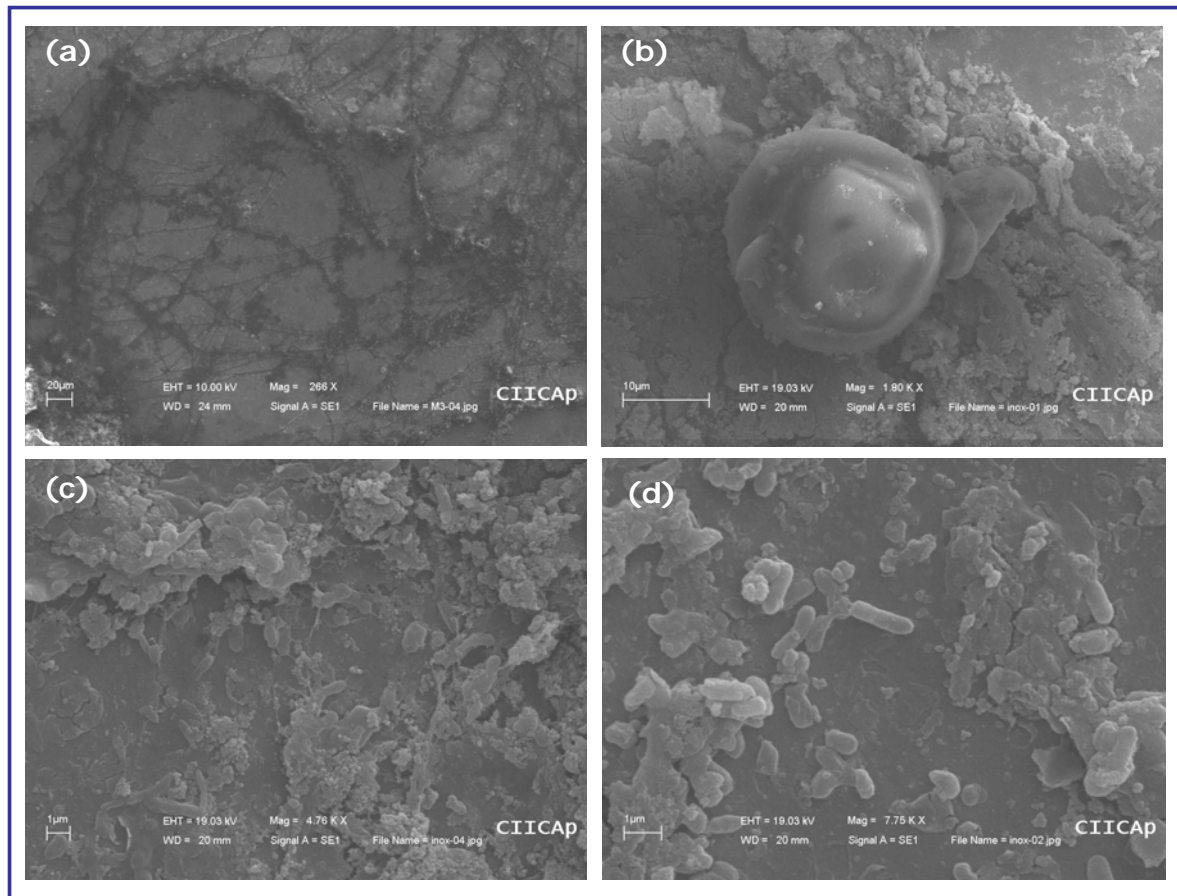


Fig. 4.21 Aleación de acero INOX 304 y Ti

La figura 4.22 muestra imágenes de los electrodos de trabajo que se utilizaron para las pruebas de corrosión en la solución de Hank. En la imagen (a) se exhibe el electrodo de Titanio, utilizado como base en las pruebas de laboratorio realizadas. La imagen muestra el electrodo de titanio con su morfología superficial sin cambios. La imagen (b) presenta el electrodo de la aleación 1045 con Ti, en ella se aprecia que la superficie del material se encuentra totalmente corroída, cubierta de óxido de manera uniforme.

La imagen (c) exhibe un electrodo de la aleación 4140 con Ti, en el cual se observa la presencia de corrosión localizada por picadura y hendidura (crevice) en los límites del material.

La imagen (d) muestra el electrodo de la aleación INOX 304 con Ti, en su superficie se distingue una capa blancuzca de productos de la corrosión; sin embargo su morfología superficial permanece casi sin cambios, exhibiendo corrosión por algunas picaduras localizadas en los límites del material.

El mejor comportamiento lo presenta el INOX 304, seguido por el 4140 y el peor lo presenta el 1045, de acuerdo con los resultados electroquímicos y confirmados por el estado de la superficie.

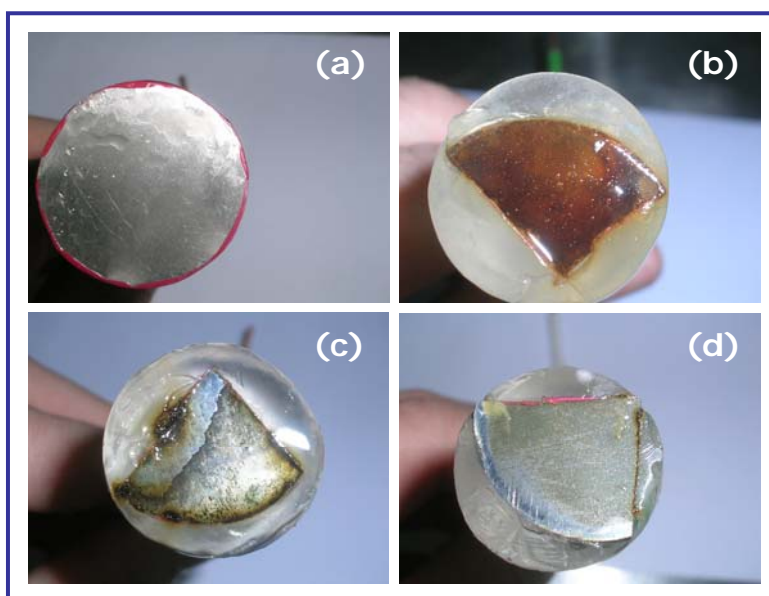


Fig. 4.22 Electrodo de trabajo utilizados en pruebas de corrosión.

La figura 4.23 muestra los resultados de un barrido superficial que se realizó a una de las muestras de la aleación 1045 con Ti, con el fin de detectar los elementos residuales que se depositaron sobre la superficie de la aleación después de las pruebas corrosivas y hacer la comparación con los resultados obtenidos por medio del barrido lineal que se realizó en un canto de las muestras, en la cual se exhibe una biopelícula formada por los residuos de la corrosión y la solución de Hank. Se puede observar que se encuentran presentes elementos que propician el desarrollo de microorganismos sobre la superficie, así como un buen

porcentaje en peso de oxígeno, lo cual corrobora que la superficie se encuentra totalmente oxidada y corroída, como se muestra en la imagen (b) de la figura 4.22.

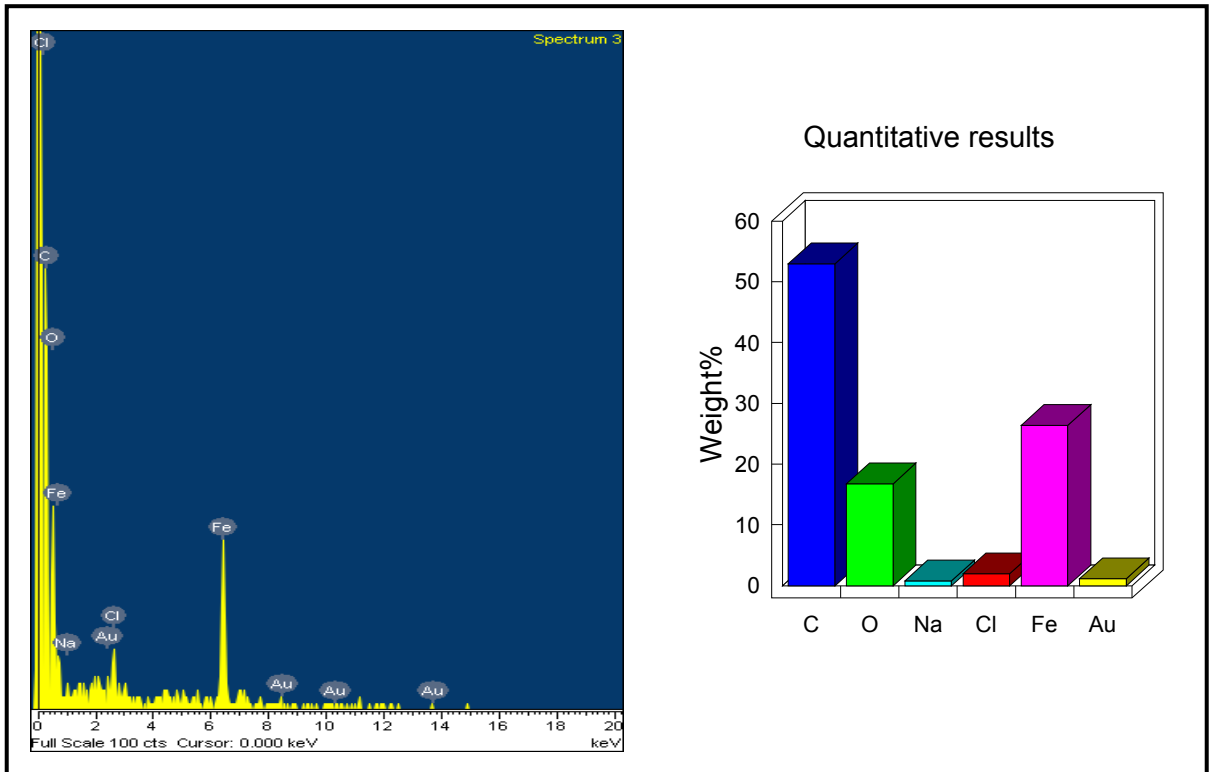


Fig. 4.23 Barrido superficial para detección de elementos

Conclusiones.

Se comprobó, con el apoyo del MEB y barridos lineales para detectar elementos, que la técnica hot pressing para fijar el titanio en una de las superficies de las muestras de acero resultó ser eficiente; debido a las características que cada acero tiene, proporcionadas por sus elementos aleantes, y su microestructura no se encontró una capa de Titanio uniforme recubriendo la superficie, sino que el Titanio difundió de manera intergranular, en el caso del acero 1045, y de manera transgranular en el caso de los aceros 4140 e INOX 304, permitiendo cambiar el comportamiento del material ante el medio corrosivo.

Las técnicas electroquímicas utilizadas en el laboratorio resultaron ser eficientes, corroborando lo descrito en la literatura, para hacer un análisis cualitativo de las aleaciones de los materiales propuestos. El Titanio puro sirvió como base de las pruebas, por lo que a partir de los resultados obtenidos con las técnicas electroquímicas se determinó un rango en el cual los materiales que exhibieron un comportamiento similar son calificados como potencial biomaterial, en este caso la aleación INOX 304 con Ti. A partir del análisis de los resultados obtenidos con éstas técnicas es posible descartar como biomaterial a las aleaciones 1045 con Ti y la 4140 con Ti, debido a la diferencia de sus resultados finales con respecto a los obtenidos con el Titanio, y la fluctuación de sus valores registrados a lo largo del periodo experimental, demostrando que en un medio electrolítico su activación a la corrosión es constante y su pasivación no es lo suficientemente efectiva para crear una capa protectora resistente.

La aleación INOX 304 con Ti presentó menos corrosión a lo largo del periodo experimental y aunque se formó una biopelícula más evidente que en las demás muestras, los microorganismos anclados a ella fueron de tamaño pequeño en comparación con el resto de los microorganismos fotografiados en las otras muestras. Los resultados obtenidos con las pruebas de laboratorio muestran que el comportamiento de esta aleación ante la corrosión es muy parecido al presentado por las muestras de Titanio puro, los valores finales de velocidad de corrosión se encuentran en el un rango cercano, lo que indica que esta aleación es factible para ser utilizado como un biomaterial.

La aleación 1045 con Ti, a partir del análisis de los resultados obtenidos con las técnicas electroquímicas, queda descartada como biomaterial, debido a que es la que presenta el mayor potencial de corrosión en todas las pruebas, y aunque su comportamiento fue

constante y sus valores no variaron tanto, en las imágenes que complementan las mediciones se observa corrosión del acero uniformemente distribuida en la superficie.

La aleación 4140 con Ti presentó el comportamiento más errático de todos, los resultados obtenidos a través de las técnicas electroquímicas indican que se la aleación sufre picaduras localizadas. Las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido muestran la superficie de la aleación totalmente corroída y con una morfología superficial totalmente modificada. Los microorganismos que se encontraron en esta aleación fueron de tamaño considerablemente grande, y se encuentran anclados en resquicios. La formación de crevice o hendiduras en la superficie de esta aleación confirman la susceptibilidad de esta a la corrosión y a ruptura constante de la capa pasivante. En conjunto estos resultados indican que la aleación 4140 con Ti no es recomendable para su uso como un biomaterial.

Referencias

- (1) GONZÁLEZ et al.: *Control De La Corrosión: Estudio Y Medida Por Técnicas Electroquímicas; Cap. 13* (1989)
- (2) FRAKER, A.C., RUFF, A.W.: *J. Metals 29 (5)* (1975)
- (3) BARDOS, D.I.: *Handbook of stainless steels. Cap. 42* (1977)
- (4) RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A.: *Biocheramics: Materials, Properties and Applications; Cap.5* (1992)
- (5) SCALES, J.T., WINTER, G.D., SHIRLEY, H.T.: *J. Bone Surg., 41B* (1959)
- (6) BALDWIN, M., MACKENZIE, J.: *J. Biomed. Master. Res.* (1976)
- (7) RICHBOURG, H.: *Master Thesis. Clemson University* (1973)
- (8) PILLIAR, R.M., CAMERON, H.V., MACNAB, I.: *Biomedical Eng, Londres.* (1959)
- (9) BATELLE INSTITUTE REPORT: *Research Futures; First quarter* (1974)
- (10) ENDERLE, J., BLANCHARD, S., BRONZINO, J.; *Introduction to biomedical engineering. 2nd Ed.; Cap. 6* (2005)
- (11) HOAR, T.P., MEARS, D.C.: *Proc. Roy. Soc. A.* (1966)
- (12) M. STERN AND A. L. GEARY, *J. Electrochem, Soc.* 104, (1957) pp. 56-61.
- (13) J. M. MALO, J. URUCHURTU, *TERMODINAMICA Y CINETICA DE LA CORROSION, IMICORRR, México, 1995.*
- (14) J. GENESCA, J. AVILA, *Más allá de la herrumbre, FCE, México 2001.*
- (15) J. GENESCA Y J. AVILA, "Aspectos socioeconómicos de la corrosión", *Información Científica y Tecnológica (CONACYT).*
- (16) J. GENESCA Y J. AVILA, "Corrosión Intergranular de aceros inoxidables", *Corrosión (México) 3 (7) 23* (1992).
- (17) MEARS, D.C.: *Int. Met. Reviews* (1977)
- (18) N. FONTANA, M. GREENE, *Corrosion Engineering, Mc Graw Hill, 1966.*
- (19) HLADKY, K., AND DAWSON, J.L., "The Measurement of Corrosion Using Electrochemical 1/f Noise," *Corrosion Science, Vol.22, 1982, p. 231.*
- (20) URUCHURTU, J., "Electrochemical Investigations of the Activation Mechanism of Aluminum," *Corrosion, Vol.47, No.6, 1991, p. 472.*
- (21) URUCHURTU, J., "Transient Behaviour of Pure Aluminum During Noise Analysis," *NACE Conference in Localized Corrosion, NACE-9, Orlando, 1987, p. 141.*
- (22) J. M. BASTIDAS, J. M. MALO, *Rev. Metal., 21, 6 1985, p.337.*
- (23) CHEN, C. T., SKERRY, B. S., "Assessing the Corrosion Resistance of Painted Steel by

Electrochemical Noise Technique", *Corrosion*, 47, 598, 1991.

(24) URUCHURTU-CHAVARIN, J., MALO, J. M., "Electrochemical Noise as a Powerful Electrochemical Technique for Corrosion Studies," *Research Trends*, Vol. 2., 1997, p. 49.

(25) GABRIELLI, C., HUET, F., KEDDAM, M., OLTRA, R., "Localized Corrosion as a Stochastic Process: A Review", NACE Conference in Localized Corrosion, *NACE-9*, Orlando, 1987, p. 93.

(26) Tablas SAE-AISI : Aceros al carbón, aceros aleados de maquinaria y herramienta, aceros inoxidable; Composición química en peso de los aceros. Recuperado en 2008 de: <http://www.sisa1.com.mx/pdf/Aceros%20SISA%20Tabla%20SAE%20AISII.pdf>

(27) GONZÁLEZ-CARRASCO, J.L. et al.; Influence of the 475°C hardening of MA 956 on its corrosion behaviour at room temperature, CENIM (CSIC) (2000)

(28) NOGUEIRA DIAS, J.C. et al; Estudo da ocorrência da corrosão em aços inoxidáveis AISI 316l e 444 utilizados na indústria petroquímica, 6° COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (2002)

(29) CRUELLES, M. et al.; *Ciència dels Materials*, Universitat de Barcelona (2007)

(30) LEVINE, I.N; *Fisicoquímica* 4ª Ed. (1996)

(31) ATKINS, P.W.; *Physical Chemistry* 6th Ed. (1998)

(32) KLUGKIST, P., HERZIG, CHR.; Tracer diffusion of titanium in α -iron (1995)

(33) V.KUCERA Y J. GUTTMAN, "Electrochemical Corrosion Testing" ASTM, STP 27, Filadelfia 1981, pag. 238-255.

(34) J. M. MALO, O. VELAZCO, *Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications* (Ed. J. R. Kearns), ASTM STP 1277, American Society for Testing and Materials, (1996).

(35) O. Corona, Chem. Eng. Dissertation, Universidad Autónoma de Puebla, Puebla, Mex., (1995).

(36) E. ALMEIDA, L. MARIACA, A. RODRÍGUEZ., J. URUCHURTU,, M. A. VELOZ, "Characterization of Pre-rusted Steels in Some Iberoamerican Atmospheres by Electrochemical Potential Noise Measurements," *Electrochemical Noise Measurements for Corrosion Applications*, ASTM STP 1277 (1996). p. 411.

(37) GARCÍA-ALONSO, M.C. et al.; Corrosion behaviour of Fe₃Al-type intermetallic in a chloride containing solution. CENIM (CSIC) (1998)

(38) GONZÁLEZ, J.A., OTERO, E., (1984). The Effects of Sulphur Dioxide in the Corrosion of Iron. *Br. Corros. J.*, Vol.19, pp. 89-93.