



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍAS

**Comportamiento electroquímico
de aleaciones Cu10Al dopadas
con elementos de tierras raras
para aplicaciones odontológicas.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

BELTRÁN CHAVEZ ESMERALDA GABRIELA

DIRECTOR DE TESIS

DRA. MAURA CASALES DIAZ



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

Cuernavaca, Morelos.

AGRADECIMIENTOS.

El término gratitud no define lo mucho que estoy agradecida con el apoyo incondicional y sobre todo profesional del Dr. Lorenzo Martínez Gómez, el cual me brindo la confianza y todas las herramientas necesarias para poder culminar de manera exitosa el presente trabajo de investigación. Agradezco de la misma manera al Dr. Jesús Porcayo Calderón por su apoyo inmensurable de principio a fin, a través de sus conocimientos me permitió ir de la mano para poder alcanzar los objetivos y metas planteadas, por su tiempo, dedicación y sobre todo la pasión con la que lleva a cabo su trabajo, él, el factor más importante para poder realizar y finalizar con mi proyecto. Agradezco también a mi asesora de tesis la Dra. Maura Casales Díaz excelente persona y comprometida a ayudarme cuando más lo necesité. Agradezco al M. en I. Q. José Juan Ramos Hernández por su apoyo en el material de microscopia eléctrica de barrido y difracción de rayos X empleados en este trabajo de tesis.

Al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM por brindarme la infraestructura adecuada para la aplicación, metodología y desarrollo de la investigación. A CONACyT por la beca otorgada que me sustentó a lo largo del proyecto “LABORATORIO NACIONAL DE MATERIAS PRIMAS, METALURGIA Y ALEACIONES ESTRATÉGICAS BASADAS EN TIERRAS RARAS ORIENTADAS A FORTALECER LA SUSTENTABILIDAD DE LOS SECTORES ENERGÍA, TRANSPORTE Y COMUNICACIONES” con el número correspondiente:232611.

A mi madre **Ma. Guadalupe Chavez Vera** por darme fuerzas para seguir adelante, por nunca soltarme de la mano de Dios y darme la motivación suficiente para no rendirme, convirtiéndose en la persona más admirable, fuerte y una gran mujer. A mis abuelos Salvador Chavez Ojeda y Gloria Vera Garduño, por siempre estar ahí y apoyarnos incondicionalmente, brindarnos amor y seguridad para luchar en la vida. A mi padre Alfonso Beltrán Hernández por ser una pieza fundamental en mi vida y ser parte de mi felicidad, a mis hermanas Rubí Beltrán Chavez y Cristal Beltrán Chavez por sus consejos. De igual manera a Erick Joaquín Vázquez Gómez porque a pesar de las

derrotas me motivó a no dejarme vencer, siempre creer en mí y luchar a pesar de las adversidades.

Gracias infinitas a todos y cada uno de ellos que participaron en mi desarrollo profesional y personal.

RESUMEN.

En el presente trabajo, se evaluó el comportamiento electroquímico de la aleación Cu10Al dopada con tierras raras en saliva artificial. Se fabricaron 5 probetas, una binaria de Cu10Al y 4 aleaciones ternarias que contenían la aleación base más una adición de tierra rara (La, Ce, Pr, Nd ,5% en peso) como biomateriales para aplicaciones de usos dentales. Los biomateriales fueron evaluados mediante técnicas electroquímicas tales como curvas de polarización potenciodinámicas, mediciones de potencial de circuito abierto, mediciones de resistencia a la polarización lineal y mediciones de impedancia electroquímica en saliva artificial a 37 °C. Adicionalmente se analizó las características microestructurales de las aleaciones propuestas.

En general se observó que en las pruebas cortas con la adición de tierras raras (La, Ce, Pr, Nd) aumentó la resistencia a la corrosión significativamente en comparación con la aleación base binaria, en las pruebas de 24 h se percibió que la agregación de estos elementos aumenta la estabilidad de la capa pasiva, reduciendo así la velocidad de corrosión de la aleación binaria.

El análisis SEM mostró diferencia en la microestructura donde la aleación Cu10Al se corroía preferiblemente en los límites de grano y con el aditamento de estas tierras raras se modificó la forma de ataque en la aleación binaria.

| ÍNDICE DE CONTENIDO | Página |
|---|---------------|
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN. | 7 |
| 1.1 Introducción. | 7 |
| 1.2 Justificación. | 9 |
| 1.3 Objetivos. | 9 |
| CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO. | 10 |
| 2.1 Biomateriales. | 10 |
| 2.1.1 Antecedentes históricos. | 10 |
| 2.1.2 Biocompatibilidad. | 11 |
| 2.2 Corrosión. | 11 |
| 2.2.1 Corrosión en biomateriales. | 13 |
| 2.2.2 Tipos de corrosión en biomateriales. | 15 |
| 2.2.2.1 Corrosión general (uniforme). | 15 |
| 2.2.2.2 Corrosión galvánica. | 16 |
| 2.2.2.3 Corrosión localizada: corrosión por picadura y por grietas. | 18 |
| 2.2.2.4 Craqueo por Corrosión por Estrés (SCC). | 19 |
| 2.2.2.5 La fatiga por corrosión (CF). | 19 |
| 2.2.2.6 Corrosión por fricción. | 20 |
| 2.3 Estrategias de control de la corrosión <i>in vivo</i> . | 20 |
| 2.4 Electroquímica. | 20 |
| 2.4.1 Conceptos Generales De Electroquímica. | 20 |
| 2.4.1.1 Ánodo Y Cátodo. | 20 |
| 2.4.1.2 Reacción Anódica Y Catódica. | 21 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 2.4.1.3 | Electrolito. | 21 |
| 2.4.1.4 | Electrodos De Referencia. | 21 |
| 2.4.1.5 | Potenciales De Electrodo. | 22 |
| 2.4.1.6 | Celda Electroquímica. | 22 |
| 2.4.2 | Técnicas Electroquímicas. | 22 |
| 2.4.2.1 | Resistencia A La Polarización. | 22 |
| 2.4.2.2 | Polarización. | 25 |
| 2.4.2.3 | Curvas De Polarización. | 25 |
| 2.4.2.4 | Espectroscopía De Impedancia Electroquímica. | 26 |
| 2.4.2.5 | Ruido Electroquímico. | 28 |
| 2.5 | Elementos De Aleación. | 29 |
| 2.5.1 | Cuproaluminios. | 29 |
| 2.5.2 | El Cobre. | 30 |
| 2.5.3 | El Aluminio. | 31 |
| 2.5.4 | Tierras Raras. | 32 |
| CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL. | | 34 |
| 3.1 | Método Experimental. | 34 |
| 3.1.1 | Preparación De La Muestra. | 34 |
| 3.1.2 | Análisis Microestructural. | 35 |
| 3.1.3 | Electrolitos Corrosivos. | 35 |
| 3.1.4 | Pruebas Electroquímicas. | 36 |
| 3.2 | Materiales. | 37 |
| 3.3 | Medios De Prueba. | 38 |

| | |
|--|-----------|
| 3.4 Equipos. | 38 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES. | 39 |
| 4.1 Caracterización Microestructural. | 39 |
| 4.2 Curvas de Polarización Potenciodinámicas. | 49 |
| 4.3 Mediciones de Potencial de Circuito Abierto. | 53 |
| 4.4 Mediciones Resistencia a la Polarización Lineal. | 55 |
| 4.5 Análisis Morfológico Superficies Corroídas. | 57 |
| CONCLUSIONES. | 70 |
| REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. | 72 |

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

1.1 INTRODUCCIÓN.

El campo de la ciencia de biomateriales se ocupa del estudio de la estructura y propiedades de biomateriales, los mecanismos por los cuales interactúan con los sistemas biológicos, y sus rendimientos en uso clínico. Los biomateriales se definen comúnmente como "materiales no viables" destinados a interactuar con sistemas biológicos para evaluar, tratar, aumentar o reemplazar cualquier tejido, órgano o función del cuerpo. ^[1]

Los metales y las aleaciones tienen una amplia gama de aplicaciones, incluidos dispositivos para la fijación de fracturas, reemplazo parcial y total de articulaciones, férulas externas, aparatos ortopédicos y de tracción, amalgamas dentales, etc. El alto módulo y la tensión de fluencia junto con la ductilidad de los metales los hacen adecuados para soportar cargas elevadas sin provocar grandes deformaciones y cambios dimensionales permanentes. Las composiciones más comúnmente usadas para soportar las cargas de las aplicaciones incluyen aceros inoxidable, aleaciones coladas o forjadas a base de Co y aleaciones basadas en Ti. ^[2]

Las aleaciones metálicas tienen una alta resistencia y se ha encontrado que son competitivas entre otros materiales dentales. Para seleccionar un material para aplicación dental, es necesario recordar que la elección del material depende de una serie de factores como el comportamiento a la corrosión, las propiedades mecánicas, incluida la resistencia y la fabricación, el costo, la disponibilidad, la biocompatibilidad y los valores estéticos. El comportamiento de corrosión de los materiales metálicos suele ser la propiedad más importante debido a la biocompatibilidad y la citotoxicidad de los productos del proceso de corrosión. ^[3]

La biocompatibilidad del material dental es ahora un requisito fundamental para el éxito del comportamiento clínico en la cavidad bucal. Se basa en el conocimiento de la biología, los factores de riesgo del paciente, la experiencia clínica y la ingeniería. Hay dos factores clave que parecen ser importantes para determinar la

biocompatibilidad de cualquier material dental: algunos implican varios tipos de corrosión o degradación del material y otros incluyen características de la superficie. Los materiales dentales en la boca interactúan continuamente con fluidos fisiológicos. La saliva es una solución hipotónica que contiene bioactonato, cloruro, potasio, sodio, compuestos nitrogenados y proteínas. [4]

La corrosión se define como la destrucción o el deterioro de un material debido a la reacción con su entorno. [5] La corrosión se mide de varias maneras. Se puede medir visualmente observando la superficie de la aleación, mediante muchas formas de pruebas electroquímicas que miden la liberación elemental indirectamente a través del flujo de los electrones liberados [6] o mediante pruebas que miden directamente la liberación de los elementos mediante métodos espectroscópicos. [7]

Las consecuencias biológicas de productos de corrosión no pueden ser descartados ya que estos pueden ser ingeridos o absorbidos a través de los tejidos orales después de que se disuelven. La liberación de iones que se produce en la cavidad oral como consecuencia del proceso de corrosión que tiene lugar cuando la aleación dental es expuesta a los medios biológicos es de gran relevancia por los efectos tóxicos que pueden producir los iones metálicos en el organismo humano. Las aleaciones se han realizado durante muchas décadas; de particular importancia a la hora de desarrollar y seleccionar aleaciones de metales base.

Aleaciones de Cu-Al muestran un buen rendimiento electroquímico, y pueden ser un sustituto para las aleaciones ricas en Au utilizadas en aplicaciones dentales. Estas aleaciones muestran una excelente coincidencia de color dorado y puede mantener el brillo en el ambiente oral. [8]

Las tierras raras actúan como modificadores microestructurales mejorando las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica y la conductividad eléctrica. También reducen el contenido en H y O, lo que facilita la formación de un menor número de poros durante la solidificación [9]. En cuanto a la resistencia a la corrosión se han reportado efectos diversos. Pequeñas adiciones pueden resultar beneficiosas, sin

embargo, adiciones por encima del límite de solubilidad provoca la formación de compuestos intermetálicos con una elevada actividad electroquímica. [10]

1.2 JUSTIFICACIÓN.

Para seleccionar un material para aplicación dental, es necesario enfatizar que la elección del material depende de varios factores, como su comportamiento frente a la corrosión, sus propiedades mecánicas, método de fabricación, costo, disponibilidad, y biocompatibilidad. El comportamiento a la corrosión de los materiales metálicos para aplicaciones dentales suele ser la propiedad más importante debido a la biocompatibilidad y la citotoxicidad de los productos generados por el proceso de corrosión.

A excepción de los metales nobles, la mayoría de los materiales dentales se corroen en la cavidad oral. La mayoría de los metales y aleaciones dentales son resistentes a la corrosión debido a la formación de una película pasiva y protectora en su superficie. Esta capa pasiva generalmente se puede volver a formar rápidamente si se destruye. Un impedimento para este proceso de restablecimiento de la capa pasiva, sin embargo, es la presencia de cloro que está presente en la cavidad oral; la presencia de iones Cl inhibe la re-formación de la capa y acelera la corrosión.

1.3 OBJETIVOS.

Sintetizar y caracterizar aleaciones Cu₁₀Al dopadas con tierras raras (La, Ce, Pr, Nd).

Evaluar el comportamiento electroquímico de las aleaciones Cu₁₀Al dopadas con tierras raras (La, Ce, Pr, Nd) en saliva artificial para aplicaciones odontológicas.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.

2.1 Biomateriales

2.1.1 Antecedentes históricos

Desde hace unos 4.000 años, los humanos han estado utilizando materiales artificiales para reparar fracturas, tejidos y órganos enfermos ^[11]. En las edades tempranas, los griegos y los egipcios trasplantaban huesos de animales en humanos. Sólo en 1546 la placa de oro (Au) era un material sintético utilizada para reparar un paladar hendido. El desarrollo de biomateriales avanzados está relacionado con desarrollo de medicina moderna y nuevos materiales. La primera aleación que se desarrolló específicamente para la implantación fue el "acero de vanadio", a principios de 1900 ^[12]. A principios 1960, Sir John Charnley hizo el primer intento de ensamblar juntos una prótesis de cadera de acero inoxidable y un polietileno de alta densidad con un cemento óseo de metacrilato. Esto podría ser considerado el comienzo de la ortopedia moderna, en la que el desarrollo de mejores materiales juega un papel central. Hoy en día, los biomateriales están hechos de metales, cerámicas, polímeros o combinaciones de ellos. Como ejemplos representativos, uno puede mencionar los *stents* vasculares hechos de acero inoxidable y recubierto con biomateriales orgánicos (un mercado anual de 4 000 millones de dólares en los Estados Unidos), o los dientes implantables y los huesos artificiales hechos de biocerámicas fisiológicamente compatibles. Los polímeros, por otro lado, son más comunes en la administración de sistemas de medicamentos e ingeniería de tejidos. La corrosión es un factor importante en el diseño y la selección de aleaciones para servicio *in vivo* porque las especies tóxicas pueden ser liberadas al cuerpo durante procesos de corrosión, por un lado, y porque varios mecanismos de corrosión pueden conducir a el aflojamiento y la falla del implante. A menudo se requiere que los biomateriales sean probados para la corrosión y / o la solubilidad antes de que sean aprobados por las organizaciones reguladoras. ^[2]

Para evitar que los materiales y dispositivos probados entren inadecuadamente en mercado, un sistema regulador nacional complejo ha sido erigido por los Estados

Unidos a través de la Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA). Organizaciones internacionales, principalmente la Organización Internacional de Estándares (ISO) y la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM), emiten material, dispositivos y normas de procedimiento. [2]

2.1.2 Biocompatibilidad.

Un material biocompatible interrumpe la función normal del cuerpo lo menos posible. Existen muchos factores que influyen en la biocompatibilidad del implante; por ejemplo, tamaño del implante, forma, composición del material, humectabilidad de la superficie, rugosidad superficial y carga. El biomaterial no debe alterar las proteínas plasmáticas (incluidas las enzimas) para desencadenar reacciones indeseables; no debe causar formación de trombos, respuesta inmune adversa o cáncer; no debe destruir o sensibilizar los elementos celulares de la sangre, producir respuestas tóxicas o alérgicas, o agotar electrolitos. A su vez, el medio ambiente no debe causar degradación (por ejemplo, biológica o mecánica) o la corrosión del biomaterial que daría lugar a la pérdida de propiedades mecánicas. En la práctica, ningún material sintético es completamente armonioso con las condiciones de vida; sin embargo, los materiales tienen diferentes niveles de inercia.[2]

La mayoría de los materiales artificiales, una vez implantados en el cuerpo humano, inducen una cascada de reacciones con el entorno biológico a través de la interacción del biomaterial con los fluidos corporales, proteínas y varias células. [13]

2.2 Corrosión.

Según la NACE y la ASTM en la norma NACE/ASTM G 193-11^a, la corrosión se define como el deterioro de un material, comúnmente metálico, que es resultado de una reacción química o electroquímica con el medio ambiente que lo rodea. [14]

Entrando en concepto químico, la corrosión también puede definirse como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con la concesión de electrones a un no metal, como el O ó el S. El elemento metálico retorna a su forma combinada en la que forma óxidos, hidróxidos, sulfuros, entre otros; siendo

las formas termoiónicas más estables, siendo esta forma en la que los metales se encuentran normalmente en la naturaleza. ^[15] Tomando en cuenta los conceptos de corrosión, se puede decir que lo que el hombre realiza para extraer estos materiales de la tierra es ir en contra de reacción natural espontánea que es la corrosión, para lograr extraer estos metales libres se requiere de una gran cantidad de energía, por consecuencia cuando el metal es recuperado, posee tendencias altas a que esta energía se baje, estabilizándose y reaccionando con el ambiente que lo rodea para regresar a su estado natural, en este caso regresar a su estado mineral. ^[16]

De acuerdo con Raichev, Veleva y Valdez, la corrosión es un proceso espontáneo de degradación de los metales, debido a su interacción fisicoquímica con el ambiente que los rodea, como resultado de la cual ocurren cambios en las propiedades del metal, que pueden conllevar a su destrucción y pérdida de funcionalidad. El fenómeno de corrosión es una reacción química o electroquímica heterogénea que ocurre en la interfase metal-medio-ambiente (líquido o gas), que tiene como resultado la transformación irreversible del metal a un estado de oxidación (formación de iones). Como resultado de este proceso los metales se convierten en compuestos (óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuros, y otros), los cuales, como producto de la corrosión, son la forma más estable del metal. ^[17]

Los metales basan su estabilidad en la relación que se da entre metal - medio ambiente que lo rodea. Se puede prever el posible comportamiento de un metal con su medio ambiente de acuerdo con la energía libre del sistema:

- I. Cuando la energía libre es cero o negativa el metal es indiferente a la interacción con su ambiente y, por lo tanto, no existirá corrosión. Este caso solo es característico para los metales nobles como el Au y el Pt.
- II. Si la energía es positiva, el metal es activo y puede existir corrosión. Este caso es propio de los metales que se utilizan en la industria como el Fe, Al y Cr.
- III. El último caso es cuando la energía libre es positiva, y el metal no presenta corrosión, el metal sometido no es atacado, por lo que se dice que se está pasivando o es pasivo.

La capacidad que tienen los metales para no corroerse dentro de su medio ambiente se le denomina resistencia a la corrosión. Esta propiedad, a diferencia de las físicas y mecánicas, dependerá no solo de su naturaleza, composición y estructura del metal, sino también de los parámetros que tenga el medio ambiente al que es sometido dicho metal. ^[18] El fenómeno de la corrosión no es un problema reciente en la historia de la humanidad, ya que desde la prehistoria en el momento que el hombre comenzó a utilizar metales en su vida diaria. No obstante, la corrosión se ha convertido en uno de los mayores problemas técnicos globales más preocupantes en la vida diaria de cada país.

2.2.1 Corrosión en biomateriales.

El contenido de agua del cuerpo humano varía entre 40% y 60% de su peso total. Funcionalmente, el agua corporal total se puede subdividir en dos compartimentos principales de fluidos, a saber, los fluidos extracelulares e intracelulares. Los líquidos extracelulares (FEC) consisten en el plasma que se encuentra en los vasos sanguíneos, el líquido intersticial que rodea las células, la linfa y los fluidos transcelulares (por ejemplo, líquido cefalorraquídeo y fluidos de las articulaciones). El fluido intracelular (ICF) se refiere al agua dentro de las células. Tanto la cantidad como la distribución de fluidos corporales y electrolitos se mantienen normales y constantes, un mecanismo conocido como homeostasis. ^[2]

Desde la perspectiva de la corrosión, las características más importantes de los fluidos corporales son los niveles de cloruro, oxígeno disuelto y pH. Los fluidos corporales pueden parecer ligeramente menos agresivos que el agua de mar, como se refleja en el menor número de resistencia a las picaduras (PREN) de 26 y más, recomendado para prevenir la corrosión por picadura *in vivo* de aceros inoxidable, en comparación con el valor de 40 generalmente requerido para agua de mar estancada. ^[19] Sin embargo, los niveles de oxígeno disuelto en la sangre son más bajos que en las soluciones artificiales expuestas a la atmósfera debido a la combinación con la hemoglobina, que es el componente principal de los glóbulos rojos. La presión parcial de oxígeno en la sangre varía entre 100 y 40 mmHg para la sangre arterial y venosa, respectivamente. Por otro lado, el valor correspondiente en el aire es 160 mmHg.

Debido a que la mayoría de los biomateriales dependen del oxígeno para repasar, la repasación de las superficies metálicas es más difícil en condiciones de baja concentración de oxígeno disuelto. Por lo tanto, la desaireación de la solución con N₂ gaseoso de alta pureza para mantener una baja concentración de O₂ resultó ser más apropiada para predecir el rendimiento *in vivo* de los biomateriales. [20] Los niveles de bicarbonato son aproximadamente veinte veces más altos en sangre que en agua de mar.[21] Otros componentes de los fluidos corporales (por ejemplo, fosfatos, colesterol y fosfolípidos) generalmente no juegan ningún papel en el proceso de corrosión, o existen a niveles intrascendentes.

Con respecto a las aplicaciones dentales, el entorno dentro de la cavidad oral no está bien definido. [22] Aunque hay varias recetas para saliva artificial, la más popular es la de Fusayama, [23] es decir, 0.400 g/dm³ NaCl, 0.400 g/dm³ KCl, 0.795 g/dm³ CaCl₂ · H₂O, 0.690 g/dm³ NaH₂PO₄ · H₂O, y 0,005 g/dm³ Na₂S · 9H₂O, a pH 5,5. Sin embargo, en realidad la composición de la saliva humana varía considerablemente entre las personas, especialmente en el contenido de sulfuro, que puede causar el empañamiento de las amalgamas basadas en Ag y Au. Muchos productos alimenticios son ácidos, con altos niveles de cloruro y, por lo tanto, son mucho más corrosivos que la saliva. Además, la higiene oral tiene un fuerte efecto sobre la corrosividad del ambiente oral; lo que se pudre en los dientes es probable que corra las amalgamas y los accesorios dentales. Finalmente, muchos productos y soluciones dentales contienen F, con algunos de los barnices especiales utilizados por dentistas que contienen más del 2% en peso de F [24]. Por lo tanto, aunque los accesorios en la cavidad oral son fácilmente accesibles para su reparación, existe la preocupación de que las células galvánicas y la toxicidad de los metales que se filtran puedan causar cáncer oral. [25,26]

La corrosión de los biomateriales *in vivo* plantea dos preocupaciones principales: (1) su efecto sobre la vida útil del dispositivo médico, y (2) los iones metálicos que se lixivian del dispositivo concentrado a niveles suficientes para causar el desarrollo de tumores u otras complicaciones médicas. Tales niveles tóxicos podrían ocurrir incluso a velocidades de corrosión que son insignificantes con respecto al rendimiento físico

del implante. En muchas aplicaciones industriales, la corrosión del metal se controla mediante: (1) cambio de la química del ambiente, (2) cambio del pH, (3) reducción de la temperatura o (4) adición de inhibidores. Desafortunadamente, ninguna de estas estrategias se puede aplicar para reducir la velocidad de corrosión de los implantes quirúrgicos *in vivo*. Los revestimientos son de uso limitado para proteger implantes porque muchos de ellos están sujetos a desgaste. Por lo tanto, el control de la corrosión *in vivo* se limita principalmente a la selección adecuada del material durante el diseño del implante. Un nuevo desafío al que se enfrentarán los científicos de la corrosión en el futuro cercano es el deseo de hacer un uso extendido de una serie de materiales avanzados, como aleaciones con memoria de forma (SMA), materiales porosos, compuestos e imanes de tierras raras. [2]

2.2.2 Tipos de corrosión en biomateriales.

2.2.2.1 Corrosión general (uniforme).

La corrosión general se puede describir como una reacción de corrosión que tiene lugar de manera uniforme sobre la superficie del material lo que provoca un adelgazamiento uniforme del dispositivo. Para que un material de implante sea exitoso, la tasa de corrosión uniforme a largo plazo generalmente debería caer a menos de 1 μm por año. Aunque esta tasa puede considerarse insignificante en aplicaciones industriales, es lo suficientemente alta para introducir Ni, Cr y Co en los tejidos circundantes en niveles que son 5 veces los valores normales [27]. Por lo tanto, los experimentos a menudo se llevan a cabo *in vitro* para determinar la solubilidad y/o el potencial de corrosión y la densidad de la corriente de corrosión en los SBF.

El potencial de corrosión, E_{corr} , es el potencial de una superficie corroída en un electrolito, con respecto a un electrodo de referencia. Se deduce de la meseta en el potencial transitorio cuando el electrodo de trabajo no está polarizado, por lo que también se lo conoce como potencial de reposo (E_r) o potencial de circuito abierto (OCP), o de extrapolación de Tafel de las curvas anódica y catódica. En curvas de polarización potenciodinámica, la densidad de corriente en el potencial de corrosión, i_{corr} , también se deduce de las curvas de polarización potenciodinámica y es

directamente proporcional a la velocidad de corrosión. Cuanto mayor es E_{corr} y menor I_{corr} , mejor es el rendimiento de corrosión del material. [2]

2.2.2.2 Corrosión galvánica.

Sobre la base de consideraciones termodinámicas y la ecuación de Nernst, se puede construir una escala de la reactividad de diferentes metales, conocida como serie de fuerza electromotriz (fem), (ver Tabla 1). Esta escala clasifica el potencial de equilibrio de más positivo (más noble) a más negativo (más reactivo). Los metales tales como Au y Pt son muy nobles, es decir, tienen baja fuerza motriz para la oxidación en soluciones acuosas; por lo tanto, tienden a mantener su forma metálica *in vivo*. Otros metales en la parte inferior de la serie de fem, incluido el Ti, tienen una gran fuerza motriz para la oxidación. Sin embargo, es bien conocido que el Ti y sus aleaciones sirven muy bien *in vivo*. Esto se debe a que se vuelven pasivos (es decir, esencialmente inertes) en la mayoría de las condiciones de servicio debido a la formación espontánea y rápida de una capa de óxido denso, completamente cubriente y bien adherido que sirve como barrera cinética para el transporte de iones metálicos y electrones. Otras aleaciones que dependen de la formación de una película pasiva para evitar la oxidación se basan en Fe, Co, Ni, Cr, etc. [2]

Tabla 1. Serie de fuerza electromotriz estándar para semiceldas de reducción seleccionadas. [2]

| | Reacción | E ⁰ (V vs. SHE) |
|--|---|----------------------------|
| Más noble | $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$ | +1.498 |
| | $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (pH 0) | +1.229 |
| | $\text{Pt}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$ | +1.200 |
| | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (pH 7) | +0.820 |
| | $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ | +0.799 |
| | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ (pH 14) | +0.401 |
| | $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ | +0.337 |
| | $\text{Ti}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ | +0.060 |
| | $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ | 0.000 |
| | $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0.040 |
| | $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ | -0.250 |
| | $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ | -0.277 |
| | $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$ | -0.440 |
| | $\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$ | -0.744 |
| | $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ | -0.763 |
| | $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ | -0.828 |
| | $\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Ti} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -0.860 |
| $\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$ | -1.630 | |
| Más reactivo | $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$ | -2.363 |
| | $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$ | -2.714 |

Cuando dos metales diferentes están conectados eléctricamente en un electrolito conductor, se establece una celda electroquímica. Existe un potencial eléctrico (voltaje) entre los dos electrodos, de acuerdo con los dos potenciales de semicelda como en la Tabla 1. La magnitud de este potencial se puede determinar si un voltímetro está conectado en un circuito externo. Cuanto mayor es el potencial de la celda en general, mayor es la fuerza motriz para las reacciones de no equilibrio. La disimilitud de los electrodos puede resultar también de una composición química no uniforme del material del electrodo, cambios locales en la química de la solución o concentración de oxígeno disuelto, y defectos superficiales. [2]

La corrosión galvánica es una corrosión acelerada de un metal (ánodo) relativamente activo cuando se pone en contacto eléctrico con un metal más noble (cátodo) en un electrolito. Esta forma de corrosión puede ser uniforme o localizado. El contacto entre metales diferentes sumergidos en un electrolito es común en aplicaciones ortopédicas, dentales y otras biomédicas. En principio, las estrategias para prevenir la corrosión galvánica incluyen la selección de materiales con

potenciales de electrodos similares, el uso de aisladores entre metales diferentes y el uso de recubrimientos o diseños especiales para limitar el área del cátodo en relación con el área del ánodo. Cuando las aleaciones basadas en Ti y Co se acoplan juntas *in vivo*, se puede anticipar que la aleación pasiva de Ti se convertiría en el cátodo, mientras que la aleación de Co menos pasivo sufriría una corrosión acelerada. En la práctica, sin embargo, dado que la cinética de las reacciones de reducción de O₂ y H₂O es lenta en las superficies de Ti, y debido a que la corriente pasiva de Ti es virtualmente independiente del potencial por lo que es fácilmente polarizada, el Ti es un cátodo pobre. Esto significa que la extensión de la corrosión acelerada causada por el acoplamiento de cualquier metal al Ti debe ser pequeña. Por lo tanto, las combinaciones de Ti y Co se han encontrado estables tanto *in vitro* como *in vivo*, al menos en la medida en que no se produzca ningún movimiento relativo (*fretting*) [28-30]. Por otro lado, el acero inoxidable 316L es susceptible a la corrosión por picadura cuando se acopla a aleaciones basadas en Ti o Co. [31] La norma europea 12010 [32] define combinaciones de materiales aceptables y no aceptables para superficies de implantes articuladas o no articuladas.

2.2.2.3 Corrosión localizada: corrosión por picadura y corrosión por grietas.

La corrosión por picadura es una corrosión muy localizada de una superficie metálica que se confina en un área pequeña y toma la forma de cavidades. Este es típicamente un proceso de disolución anódica local, por ejemplo, en las averías locales de la capa pasiva, donde la pérdida de metal se ve agravada por la presencia de un ánodo pequeño y un cátodo grande. La corrosión por picadura fue un problema común con los primeros implantes de acero inoxidable 304. Sin embargo, la adición de 2-3% en peso de Mo en acero inoxidable 316L ha reducido en gran medida el número de fallas debido a la corrosión por picadura. [22]

La corrosión en grietas es una forma de corrosión localizada que se produce en lugares donde se previene el acceso fácil al entorno a granel, como las superficies de acoplamiento de metales o conjuntos de metal y no metal. En general, se produce en pequeñas áreas de solución estancada en grietas, juntas y depósitos de corrosión. [68]

2.2.2.4 Craqueo por Corrosión por Estrés (SCC).

El SCC es causado por los efectos simultáneos del esfuerzo de tensión y un ambiente corrosivo específico. El estrés puede deberse a cargas aplicadas, tensiones residuales del proceso de fabricación o una combinación de ambos. Aunque Blackwood ha afirmado ^[22] que SCC no se había observado en implantes quirúrgicos recuperados, sí lo observamos en varios casos de implantes ortopédicos hechos de acero inoxidable. ^[33,35] Los usos industriales de los aceros inoxidables en ambientes salinos también respaldan la posible susceptibilidad al SCC. ^[36]

2.2.2.5 La fatiga por corrosión (CF)

CF ocurre como resultado de la acción combinada de un estrés cíclico y un ambiente corrosivo. Para un material dado, la resistencia a la fatiga generalmente disminuye en presencia de un entorno agresivo. Muchos dispositivos médicos están sujetos a cargas de baja frecuencia, por ejemplo, los resultados normales de la marcha en un implante de cadera que está sujeto a cargas cíclicas a aproximadamente 1 Hz. Sin embargo, la FQ parece contener solo un porcentaje menor de las fallas de fatiga totales de los implantes.^[22] Ocurre principalmente cuando no se siguen las especificaciones de los materiales y los procesos, o después de largos períodos de implantación. ^[37,38] Por otro lado, Morita et al. ^[21] informaron que las resistencias a la fatiga *in vivo* del acero inoxidable 316L y la aleación de CoCrNiFe eran considerablemente menores que los valores equivalentes *in vitro*. Estos autores sugirieron que esto se debía a la baja concentración de oxígeno disuelto en los fluidos corporales. Piehler et al. ^[39] probó las placas de uña de cadera y descubrió que las placas grandes tenían mejor resistencia a la CF que las pequeñas, y que Ti-6Al-4V funcionaba mejor que el acero inoxidable tipo 316L. Hughes et al. ^[40] encontraron que la resistencia CF del Ti era casi independiente del pH en el rango de 2 a 7, mientras que la resistencia a la fatiga del acero inoxidable disminuía rápidamente por debajo de pH 4. Esto es consistente con el hallazgo ^[41] de que la corrosión por picadura facilita la iniciación de CF en aceros inoxidables. En este último trabajo, también se informó que la resistencia a la CF de Ti-6Al-4V podría mejorarse mediante la implantación de nitrógeno y tratamientos térmicos para producir tamaños de grano fino. ^[22]

2.2.2.6 Corrosión por fricción.

El término "corrosión por fricción" se refiere al desgaste resultante de la vibración o deslizamiento, que se ve reforzado por la corrosión. El movimiento erosiona las películas de óxido de la superficie de la superficie metálica, exponiendo el metal reactivo a una mayor formación de óxido. El efecto se combina con los restos de óxido, que actúa como un abrasivo adicional entre las superficies de contacto. La corrosión por fricción aparece como hoyos o surcos en el metal, rodeados por productos de corrosión. El daño aumenta con la carga normal en las superficies de contacto y con la amplitud del movimiento. No se conoce una amplitud mínima por debajo de la cual se detiene el desgaste. [42,43]

2.3 Estrategias de control de la corrosión *in vivo*.

La mayoría de las estrategias comúnmente utilizadas en la industria para mitigar la corrosión no son aplicables en el entorno del cuerpo. Estos incluyen: (1) cambiar la química del ambiente, (2) controlar el nivel de oxígeno, (3) agregar inhibidores, (4) cambiar el pH, (5) bajar la temperatura y (6) aplicar técnicas de protección anódica o catódica. Además, el servicio *in vivo* plantea desafíos únicos debido a los efectos negativos de las proteínas, las enzimas y otras sustancias corporales en los procesos de corrosión, y la acción del desgaste y las altas cargas en los implantes portadores de carga. Por lo tanto, el control de la corrosión *in vivo* se limita actualmente principalmente a un diseño cuidadoso (por ejemplo, para evitar acoplamientos o grietas galvánicas), la selección adecuada del material y la modificación de la superficie. [2]

2.4 Electroquímica.

2.4.1 Conceptos generales de electroquímica.

2.4.1.1 Ánodo y cátodo.

El ánodo es aquella porción de una superficie metálica en la cual se liberan electrones y tiene lugar la corrosión. Es el electrodo en el cual se produce la reacción de oxidación, en la que tiene lugar la corrosión.

El cátodo es la porción de la superficie metálica en la cual los electrones producidos en el ánodo se combinan con determinados iones presentes en el electrolito. Es el electrodo donde se produce la reacción de reducción. [44]

2.4.1.2 Reacción anódica y catódica.

La interacción del metal con el electrolito que lo rodea da como resultado dos reacciones electroquímicas independientes, también llamadas semirreacciones:

a) Anódica: Reacción de electrodo equivalente a la transferencia de cargas positivas (iones cationes), del conductor electrónico o metal hacia el electrolito. Así, el metal al oxidarse se destruye por corrosión mediante un proceso irreversible formando iones, los cuales al reaccionar con el oxígeno y el agua forman productos de corrosión. La reacción anódica es una reacción de oxidación.

b) Catódica: Reacción de electrodo equivalente a la transferencia de cargas negativas (iones aniones), del conductor electrónico hacia el electrolito. En ella pueden participar moléculas neutras, por ejemplo, O_2 . La reacción catódica es de reducción. [45]

2.4.1.3 Electrolito.

Un electrolito es una solución que conduce electricidad. Su cualidad para conducir la electricidad es debida a la presencia de iones. Son átomos o agrupaciones de átomos que tienen cargas positivas o negativas en una solución. [45]

2.4.1.4 Electrodo de referencia.

En la práctica, los potenciales de un metal no se miden con respecto al electrodo de hidrógeno por la dificultad operatoria que entraña su manejo. Se recurre para ello a una serie de electrodos cuyo potencial permanece fijo al estar basados en reacciones reversibles. Son numerosos los electrodos de referencia utilizados en la práctica, ya que se intenta adaptarlos a las diferentes necesidades experimentales. Los electrodos de referencia o patrones más comunes son de calomelanos (basados en la reacción $Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$, el de $Cu / CuSO_4$ y el de $Ag / AgCl$). Los electrodos de referencia tienen un potencial de equilibrio conocido y estable. [46]

2.4.1.5 Potenciales de electrodo.

Los valores de potencial determinados en condiciones normales de temperatura, presión y concentración, se conocen como potenciales estándar de electrodo. [47]

2.4.1.6 Celda electroquímica.

Una celda electroquímica es un dispositivo experimental para generar electricidad mediante una reacción redox espontánea. Una celda electroquímica tiene la habilidad de producir corriente eléctrica por sí misma. La celda electroquímica es una combinación del tipo siguiente:

| | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Conductor electrónico (Metal) | Conductor iónico (Electrolito) | Conductor electrónico (Metal) |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|

En una celda de este tipo se pueden tener procesos electroquímicos con el paso de una corriente eléctrica. Si la celda electroquímica produce un potencial, causado por el consumo de energía química, se dice que tenemos una celda galvánica o pila. En cambio, si la celda electroquímica consume corriente de una fuente de corriente externa, almacenando como consecuencia energía química, se dice que tenemos una celda electrolítica. [48]

2.4.2 Técnicas electroquímicas.

2.4.2.1 Resistencia a la polarización.

Desde que en 1957 Stern y Geary dieron forma al método, la medida de la resistencia a la polarización ha sido la técnica que más ha contribuido al avance de la ciencia de la corrosión. La resistencia a la polarización (R_p) o polarización lineal es una de las técnicas electroquímicas más utilizada en los últimos años en sistemas simples y complejos. La técnica consiste en aplicar una pequeña diferencia de potencial al metal en estudio midiendo los cambios producidos en la corriente. Los

puntos generados por el potencial y la corriente al ser graficados tienden a formar una línea recta en un intervalo de 10 a 20 mV alrededor del potencial de corrosión.^[49]

La ecuación desarrollada por Stern y Geary (ec.1), la cual toma el nombre de los investigadores, establece la relación entre la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), es decir, la velocidad de corrosión, con la resistencia a la polarización:

$$I_{corr} = \beta / R_p \text{ (ec.1)}$$

Donde β está dada por la ecuación: $\beta = (babc) / [2.303 (ba + bc)]$ (ec.2)

La constante β en la ecuación (ec.2) sirve para pasar de la proporcionalidad a la igualdad y presenta una relación existente entre las pendientes de Tafel anódica y catódica, ba y bc respectivamente. La ecuación (ec.1) recuerda la conocida Ley de Ohm, donde se establece que la diferencia de potencial entre dos puntos resulta en un flujo de corriente limitado por la presencia de una resistencia. Se ha dicho que la mayor parte de las pendientes de Tafel oscilan entre los valores de 60 y 120 mV / década, de donde se ha optado por hacer una aproximación suponiendo que ambas pendientes tuvieran el segundo valor. Así se obtiene una $\beta = 26$ mV que puede emplearse con reserva, ya que las pendientes del sistema bajo estudio no tienen por qué tener esos valores. En cualquier caso, si se aplica este valor de constante β a un estudio, los valores de velocidad de corrosión serán comparables y éstos serán al menos del mismo orden de magnitud que si se emplearan las pendientes de Tafel reales.^[50]

Para realizar un estudio experimental de Resistencia a la polarización, lo mejor es acudir a la norma ASTM G 59-91 "Práctica estándar para realizar medidas de resistencia a la polarización potenciodinámica". Los pasos a seguir de acuerdo con la norma son los siguientes:

- I. Usar un puente salino que acerque el electrodo de referencia a 2 o 3 mm de la superficie de trabajo.
- II. Registrar el potencial de corrosión después de 5 min.
- III. Aplicar un potencial de 30 mV más negativo que el potencial registrado.

- IV. Un minuto después de que se aplica el potencial, se inicia un barrido en dirección anódica a 10 mV /min, registrando el potencial y la corriente continuamente.
- V. Terminar el barrido cuando se alcanza el valor de 30 mV más positivo que el potencial de corrosión.
- VI. Graficar la curva de polarización.
- VII. Determinar gráficamente la resistencia a la polarización (R_p). [51]

Ventajas y limitaciones de la R_p .

Las ventajas de la técnica R_p son las siguientes:

- I. Se trata de una técnica no destructiva pues emplea bajas perturbaciones.
- II. Proporciona velocidad de corrosión instantánea.
- III. No hace falta instrumentación muy sofisticada porque solo se necesita un potencióstato y, en consecuencia, es una técnica económica.
- IV. Para aplicar la metodología no hace falta personal especializado. [52]
- V. Se puede llegar a una estimación de la velocidad de ataque en tiempos muy cortos.

Mientras tanto las limitaciones de la técnica R_p son:

- I. Es necesario que el potencial sea estable.
- II. Caída óhmica en sistemas altamente resistivos, lo que hace poco recomendable. o Presupone que las pendientes de Tafel permanecen constantes, lo que evidentemente no es el caso de algunos sistemas reales.
- III. Desconocimiento de los valores reales de b_a y b_c al suponer el valor de éstas pendientes.
- IV. Es necesario seleccionar una velocidad de barrido adecuado. [53]

2.4.2.2 Polarización.

Por el simple hecho de interferir en una reacción, y forzarla a desplazarse de su estado estacionario en una dirección determinada, se dice que se “polariza” en esa dirección. La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo el equilibrio que se da en el potencial mixto de corrosión (E_{corr}) entre las corrientes de oxidación y de reducción, obligando al metal a adoptar otro potencial. El desplazamiento de potencial es función del grado de equilibrio y sirve para cuantificar la polarización η . La polarización se puede expresar de la siguiente forma:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \dots \dots \dots \text{(ec.3)}$$

Donde η es la polarización, E es el potencial que tiene el proceso y E_{corr} es el potencial mixto de corrosión. [54]

2.4.2.3 Curvas de polarización.

La polarización, o movimiento del potencial con respecto a E_{corr} , se consigue con una fuente de corriente constante o, más comúnmente en el laboratorio, con un potencióstato, que impone a la probeta del metal estudiado, denominada electrodo de trabajo, el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente. Los experimentos se realizan con un elemento sensor, que recibe normalmente el nombre de célula electroquímica, que utiliza un electrodo auxiliar o contraelectrodo para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente neta entre los dos. Este electrodo auxiliar suele ser de Pt u otro material inerte, para no influir en el sistema estudiado metal/medio agresivo. [55]

En la figura 1 se muestra un ejemplo gráfico de curvas de polarización potenciodinámicas.

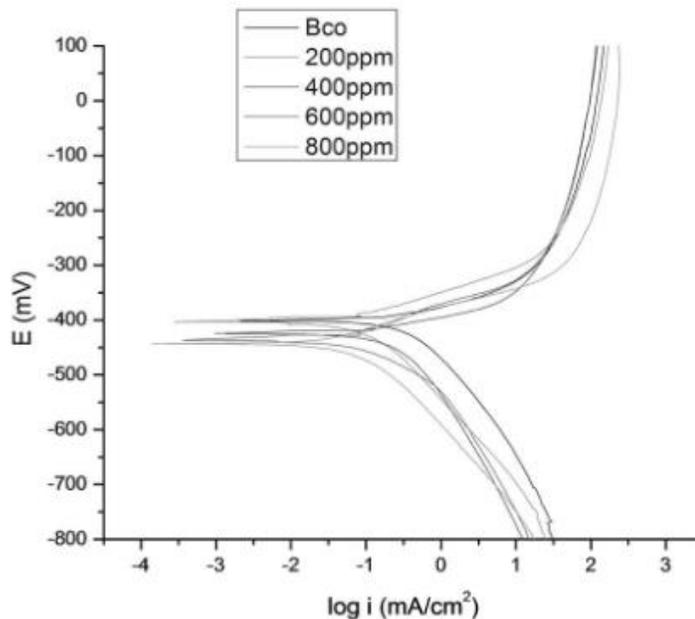


Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámica del empleo de diferentes concentraciones de un inhibidor natural en la corrosión del acero 1018 en un medio ácido. [67]

Las curvas de polarización potenciodinámica (figura 1) son una herramienta útil para estudiar la cinética y el mecanismo de corrosión, ya que permiten determinar la susceptibilidad del metal ensayado, el comportamiento de la corriente eléctrica y el potencial. [67]

2.4.2.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

La técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés), es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, la cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

En el procedimiento experimental más comúnmente usado, se aplica una pequeña señal de potencia (E) a un electrodo y se mide en respuesta a corriente (I) a diferentes frecuencias. No obstante, en ciertas circunstancias, es posible aplicar una señal pequeña de corriente y medir la respuesta en potencial del sistema. Así el equipo

usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”.

La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R), utilizado en circuitos de corriente alterna (CA). En un circuito de corriente directa (CD) la relación entre la corriente (I) y el potencial (E) está dada por la ley de ohm.

$$E=IR \text{ (ec.4)}$$

En el caso de una corriente alterna la expresión equivalente es la siguiente.

$$E=IZ \text{ (ec.5)}$$

En la ecuación 5, Z representa la impedancia del circuito, con unidades de ohm. [56]

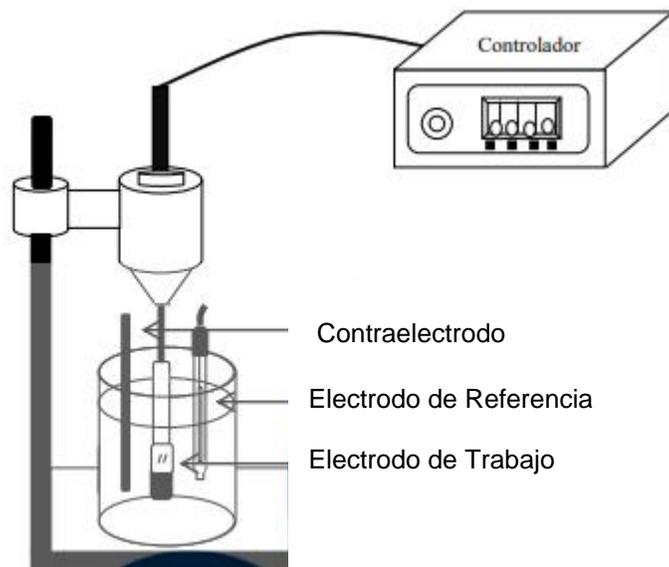


Figura 2. Arreglo experimental de la medición de Impedancia, usando un sistema de tres electrodos. [69]

2.4.2.5 Ruido electroquímico.

Ruido es un término común que significa sonido no deseado, en términos científicos es aquello que no puede ser explicado con relación a la variabilidad de las mediciones obtenidas en un experimento. Sin embargo, esto no quiere decir que no contenga información.

En el estudio del ruido electroquímico no se trata con señales audibles, sino con oscilaciones en el potencial y corrientes electroquímicas. El ruido electroquímico en potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos más problemática.

Medición del ruido electroquímico.

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido del potencial se realiza a través de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien de un electrodo nominalmente "idéntico". El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos *idéntico* o de un solo electrodo bajo control potencioestático. (Figura 3)

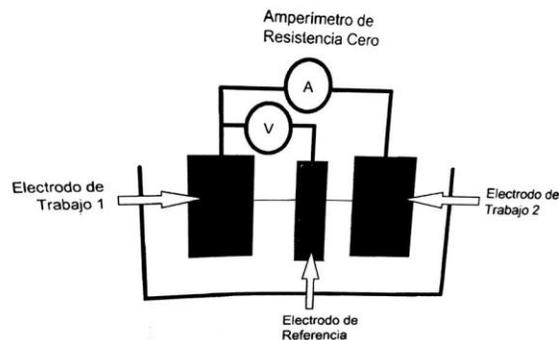


Figura 3. Medición de ruido electroquímico. [57]

La medición simultánea permite obtener por analogía con la Ley de Ohm la resistencia de ruido electroquímico y mediante análisis espectral la impedancia de ruido electroquímico. [57]

2.5 Elementos de aleación.

2.5.1 Cuproaluminios.

Los cuproaluminios son aleaciones de Cu con contenido de Al del 5 - 12% que pueden tener Fe, Ni y Mn para obtener una familia de aleaciones con excelente propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión y que el tiempo de temple desde 850 °C y el tiempo de revenido a 600 °C mejora la dureza y resistencia a la tracción de los cuproaluminios. [58]

Propiedades.

Los cuproaluminios se caracterizan principalmente por las siguientes propiedades:

- I. Excelente resistencia a la corrosión.
- II. Resistencia a la oxidación en caliente
- III. Buenas características de fricción.
- IV. Amagnético.
- V. Buena resistencia mecánica en caliente y mejor a temperatura baja y ambiente.
- VI. Ausencia de chispa en el choque.
- VII. Soldabilidad excelente, incluso sobre acero.
- VIII. Aspecto atractivo. [59]

Aplicaciones.

- I. Bronces de Al son los más utilizados en aplicaciones donde resistencia a la corrosión que lo hace preferibles a otros materiales de ingeniería.

- II. Éstas aplicaciones influyen casquillos de fricción y componentes de tren de aterrizaje de aeronaves, componentes de motor, fijaciones bajo el agua en la arquitectura naval y las hélices de barcos.
- III. La estructura de coloración de Au en tonos de Al bronce también ha llevado a su uso en joyerías.
- IV. Bronces de Al se pueden soldar, utilizando la técnica en soldadura MIG con un núcleo de bronce de Al y el gas Ar puro.
- V. Bronce de Al se utiliza para sustituir el Au para la fundición de coronas dentales con tratamiento térmico. Las aleaciones utilizadas son químicamente inertes y tienen apariencia de Au.
- VI. Las aleaciones de bronce de Al similares se utilizan de la fabricación de monedas.
- VII. La industria del petróleo y petroquímica.
- VIII. Aplicaciones anticorrosivas especializadas. ^[59]

2.5.2 El cobre.

El Cu es uno de los primeros metales utilizados por la cultura humana. Es un metal importante en ingeniería y se usa ampliamente sin aleación alguna y también combinada con otros metales en diversas aleaciones. En la condición no aleada el Cu tiene una extraordinaria combinación de propiedades para aplicación industriales. Algunos de ellos son de alta conductividad eléctrica y térmica, buena resistencia a la corrosión, etc. Se pueden obtener resistencias superiores agregándoles elementos de aleación como, Sn, Zn, Al, Ni, entre otros, que son indispensables para muchas aplicaciones en ingeniería. ^[60]

El Cu y las aleaciones basadas en Cu se caracterizan en general por su resistencia mecánica moderada, elevada ductilidad y buena resistencia a la corrosión.

El Cu se obtiene principalmente a partir de piritas ($\text{CuS}+\text{FeS}$). Por fusión mineral en hornos y posterior tratamiento en convertidor, el Fe en forma de óxido se incorpora a la escoria obteniéndose un Cu del 98.5% de pureza denominado *Blister*. También puede obtenerse el Cu por vía húmeda mediante la precipitación de Cu metálico en disoluciones acuosas de sales de Cu.

Las principales propiedades que hacen preferible, en determinadas aplicaciones, el Cu frente a otros metales son sus elevadas conductividades eléctrica y térmica, su buena resistencia a la corrosión, su facilidad de fabricación, su color, su resistencia mecánica y los buenos acabados superficiales obtenibles. [66]

2.5.3 El aluminio.

El Al es uno de los materiales más abundantes de la tierra ya que constituye aproximadamente el 8% de su corteza, ocupando el tercer lugar en abundancia y sólo el Si y el oxígeno lo superan. El Al y sus aleaciones son materiales que destacan por su ligereza y resistencia a la corrosión, así como por su elevada conductividad térmica y eléctrica. Las propiedades mecánicas del Al puro son bastante moderadas, pero aleado con otros elementos, éstas se mejoran notablemente. Si se comparan la resistencia o la rigidez específica (en relación con la densidad) las aleaciones de Al son más ventajosas que los aceros en determinadas aplicaciones (aeronáutica, vehículos, piezas a grandes aceleraciones).

Estas cualidades, junto con la gran aptitud para la conformación (deformación en frío, forja, moldeo, extrusión, mecanizado), han convertido a las aleaciones de Al en el segundo grupo de materiales metálicos más empleados. [61] El Al es un metal no ferroso que reúne una serie de excelentes propiedades mecánicas, de ahí su amplio uso en la industria. [62]

El aluminio puro es un metal suave, blanco, de peso ligero y poco resistente a la tracción. Para mejorar estas propiedades mecánicas se combina con otros elementos como: Si, Cr, W, Mn, Ni, Zn, Cu, Mg, Ti, Zr, Fe, Li, Sn y B. Algunos de estos ayudan a las aleaciones a producir mejores propiedades específicas que se pueden aplicar para diferentes propósitos. [63]

2.5.4 Tierras raras.

El descubrimiento de la primera tierra rara tuvo su origen en 1787 cuando el lugarteniente de artillería sueco C.A. Arrhenius encontró un feldespato en Ytterby, pequeño pueblo situado a 30 km de Estocolmo, por ello a este mineral se le dio rápidamente el nombre de ytterbita. En 1792 Johan Gadolin, profesor de la universidad de Turku, comenzó a estudiar la composición de la ytterbita y después de cuidadosos análisis llegó a la conclusión de que este mineral estaba compuesto por 31 partes de sílice y 38 partes de un mineral de color negro que contenía un óxido refractario de un elemento desconocido que recibió el nombre de itrio. En la figura 4 publicada recientemente por Niinisto, se recoge de modo esquemático la fecha del descubrimiento de las diferentes tierras raras y sus autores. [64]

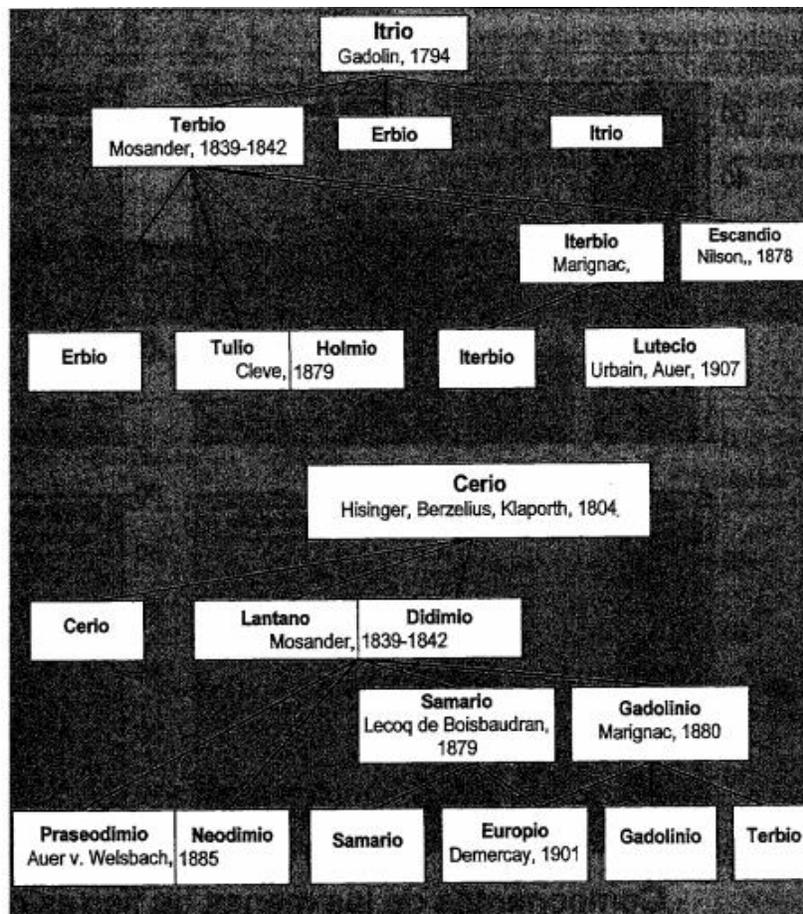


Figura 4. Esquema de la separación de las diferentes tierras raras a partir de minerales de itrio y cerio.

Los materiales avanzados son materiales que el hombre ha comenzado a utilizar en los últimos 25 años han provocado una auténtica revolución, no sólo industrial, sino que además dichos materiales han irrumpido en la vida cotidiana dando lugar a una sensible mejora en lo que se ha denominado calidad de vida. ^[64]

En el diseño y fabricación de estos materiales avanzados o nuevos materiales, los elementos químicos denominados genéricamente tierras raras han desempeñado un papel fundamental. De hecho, una gran mayoría de ellos poseen una tierra rara en su composición; aunque la mayoría de la sociedad e incluso un gran número de profesionales no poseen un conocimiento preciso de la naturaleza y propiedades de las tierras raras. ^[64]

Entre los elementos de aleación, las tierras raras tienen muchos efectos positivos sobre las aleaciones de Al fundido de alta resistencia. Los elementos de tierras raras refinan los tamaños de grano, modifican las microestructuras eutécticas, mejoran la distribución de las fases de inclusión y reducen el contenido de gases y algunas impurezas, así como el espaciado entre los brazos de dendrita secundarios. Los elementos de tierras raras también tienen un fuerte apetito químico con elementos de hidrógeno y oxígeno, lo que ayuda a reducir los contenidos de hidrógeno y oxígeno. También se pueden eliminar los pozos y agujeros que se forman durante el proceso de solidificación del líquido de Al. Por lo tanto, se puede lograr un lanzamiento compactable con elementos de tierras raras. Además, los elementos de tierras raras como el cerio (Ce) también pueden aumentar las propiedades de resistencia al calor y reducir el coeficiente de expansión lineal de las aleaciones de Al. ^[65]

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1 Método experimental.

3.1.1 Preparación de la muestra.

Se fabricaron 5 aleaciones diferentes a partir de Cu electrolítico puro (> 99.9%), Al (99.9% puro) y tierras raras (La, Ce, Pr, Nd; 99,9% de pureza). Estas consistieron de la aleación binaria Cu10Al (% en peso) y cuatro aleaciones ternarias (Cu10Al-La, Cu10Al-Ce, Cu10Al-Pr, Cu10Al-Nd) donde la adición de tierra rara fue del 0.5% (% en peso).

La fabricación se realizó en dos etapas. En la primera se llevó a cabo la pre-aleación de la tierra rara con el Al en un horno eléctrico. La segunda etapa se realizó en un horno de inducción donde la tierra rara pre-aleada con el Al se fundió junto con el Cu en un crisol de grafito.

Las aleaciones se refundieron dos veces para tener una mayor homogeneización y así poder reducir la porosidad. Al término de esta acción se dejan enfriar dentro del horno durante un periodo de 20 min. Posteriormente, se cortaron muestras de forma rectangular, utilizando una cortadora de disco de diamante.

Para la conexión eléctrica, las muestras fueron soldadas por la técnica de soldadura por puntos a un alambre de Cu con aislamiento. Posteriormente fueron montadas en resina termoestable. Las superficies de la muestra encapsuladas fueron desbastadas metalográficamente; el proceso de desbaste inició con papel abrasivo de grano 120 hasta 2000 granos. Una vez finalizado el desbaste metalográfico, las muestras fueron lavadas con agua destilada y luego con etanol para remover cualquier impureza.

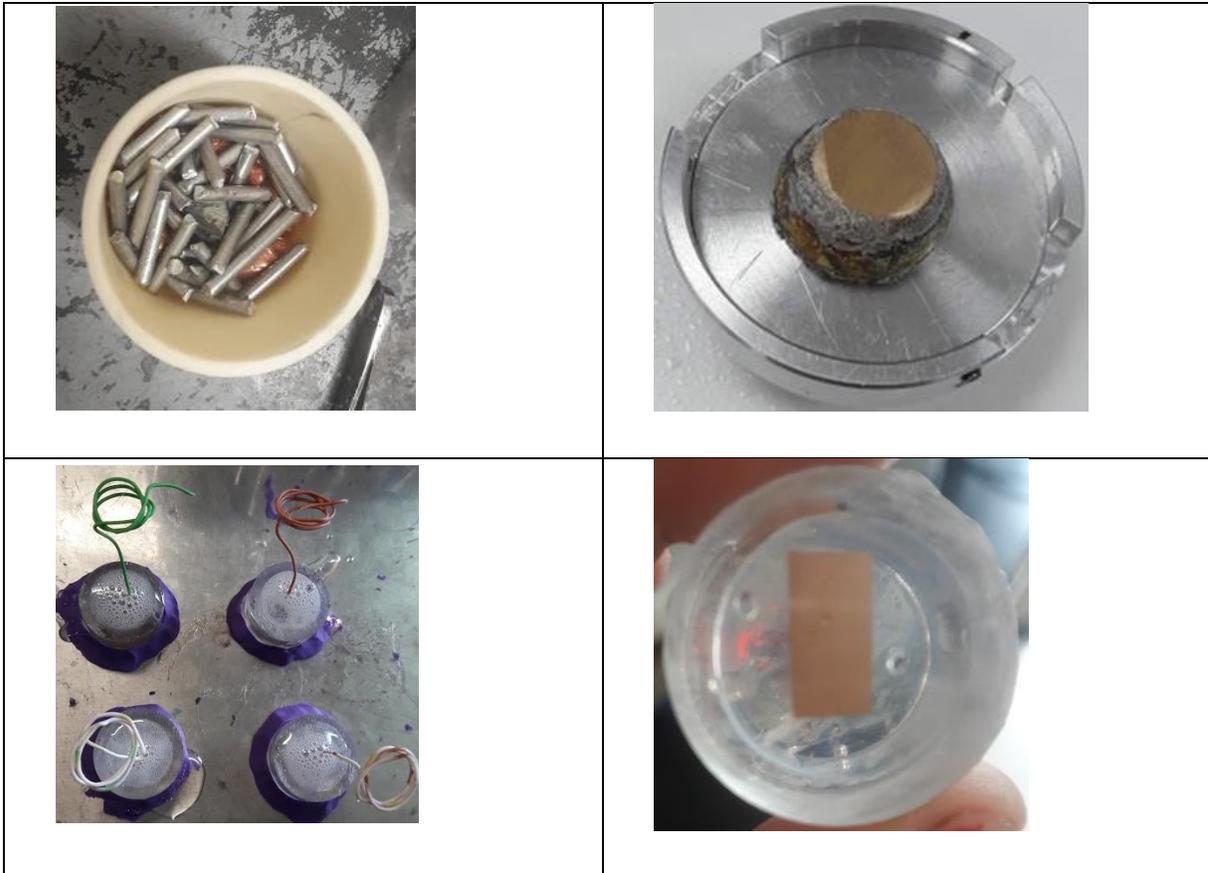


Figura 5. Aspecto desde la fabricación de los lingotes hasta la preparación de las muestras para su evaluación electroquímica.

3.1.2 Análisis Microestructural.

A las aleaciones fabricadas se les determinó sus características microestructurales. Para ello las muestras fueron preparadas metalográficamente mediante su desbaste con papel abrasivo del grano 120 hasta grano 2000, y posteriormente fueron pulidas a espejo con pasta de diamante de 1 micra.

La solución de ataque consistió en una solución de 25 g FeCl_3 y 25 ml HCl en 100 ml de agua destilada acuerdo a las recomendaciones de la norma ASTM E 407-99 (Standard Practice for Microetching Metals And Alloys).

3.1.3 Electrolito Corrosivo.

El electrolito utilizado para las pruebas electroquímicas fue saliva artificial para estudios *in vitro*. La tabla 2 muestra la composición química de la saliva artificial

empleada de acuerdo a Duffó y Quezada-Castillo. Se llevaron a cabo pruebas de corrosión a 37°C con 200 ml de la solución para cada muestra.

Tabla 2. *Parámetros electroquímicos para las curvas de polarización.*

| Compuesto | Contenido[g/L] |
|--|----------------|
| NaCl | 0.600 |
| KCl | 0.720 |
| CaCl ₂ .2H ₂ O | 0.220 |
| KH ₂ PO ₄ | 0.680 |
| Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O | 0.856 |
| KSCN | 0.060 |
| NaHCO ₃ | 1.500 |
| Ácido cítrico | 0.030 |

3.1.4 Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un potencióstato Interface 1000 de Gamry y el software Framework de adquisición de datos versión 7.03, los cuales se controlan por una computadora. Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos, a saber; un electrodo de trabajo (aleaciones Cu10Al y Cu10Al dopadas con tierras raras), un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) y un contraelectrodo de grafito (CE). A cada muestra se le midió el área con un vernier, para poder utilizarlo como dato del área de reacción.

Mediante polarización potenciodinámica se determinaron los parámetros electroquímicos tales como potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y las pendientes de Tafel tanto anódicas como catódicas (B_a y B_c ,

respectivamente). Para ello, los electrodos de trabajo fueron polarizados de -400 mV a 700 mV respecto a su E_{corr} a una velocidad de barrido de 1 mV/s. Previo a la polarización, se permitió que la celda electroquímica se estabilizara durante 20 min.

Se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) cada hora durante 24 h, mediciones resistencia a la polarización lineal (LPR) cada hora durante 24 h polarizando el electrodo de trabajo de -10 mV a 10 mV respecto a su valore de OCP a una velocidad de barrido de 10 mV/min.

Una vez finalizadas las pruebas las muestras fueron lavadas con agua destilada y etanol para su análisis en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y el sistema dispersivo de energía de rayos X (EDS).

3.2 Materiales

- I. Electrodo de trabajo: Cinco aleaciones una binaria que contenía Cu10Al y 4 ternarias que contenía la aleación binaria más una adición del 5 % en peso de cuatro tierras raras (La, Ce, Pr, Nd).
- II. Contra electrodo: Electrodo de grafito.
- III. Electrodo de referencia: Electrodo de calomel saturado.
- IV. Celda electroquímica.
- V. Parafilm.
- VI. Crisoles (grafito, mulita).
- VII. Lijas de carburo de Si grano 120 a 2000.
- VIII. Material de vidrio diverso: Matraz aforado, vaso de precipitado, pipeta, etc.
- IX. Pasta de diamante.

3.3 Medios de pruebas:

- I. Solución para revelar la microestructura de las aleaciones, basada en la norma ASTM E 407-99 (Standard Practice for Microetching Metals And Alloys).
- II. Solución de saliva artificial propuesto por Duffó y Quezada-Castillo.

3.4 Equipos:

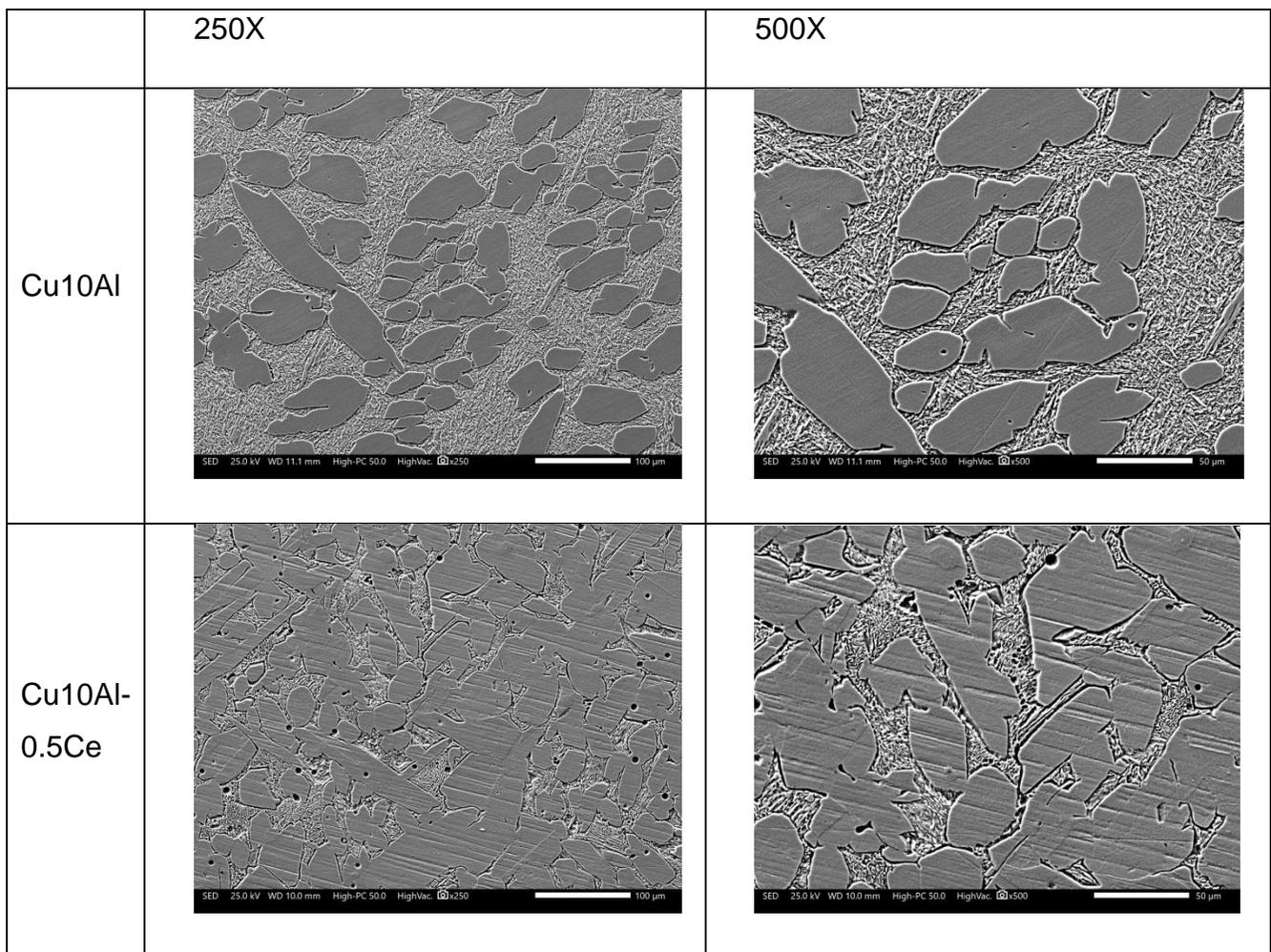
- I. Computadora con software Framework de adquisición de datos versión 7.03.
- II. Potenciostato Gamry modelo Interfase 1000.
- III. Microscopio electrónico de barrido.
- IV. Microscópico óptico.
- V. Desvastadora Leco Spectrum System 1000.
- VI. Cortadora de disco de diamante Leco Vc-50.
- VII. Horno de inducción.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

4.1 Caracterización Microestructural.

La figura 6 muestra las características microestructurales de las aleaciones Cu10Al base y dopadas con tierras raras.

Los aspectos microestructurales muestran en todos los casos la presencia de dos fases principales las cuales por simplicidad de momento definiremos como una fase lisa y una fase rugosa. Se observa que con la adición de La, Ce y Nd la presencia de la fase rugosa tiende a disminuir, pero con la adición de Pr, ésta aparentemente incrementó. Otra diferencia notable es que con la adición de La y Nd, el tamaño de la fase lisa incrementó significativamente.



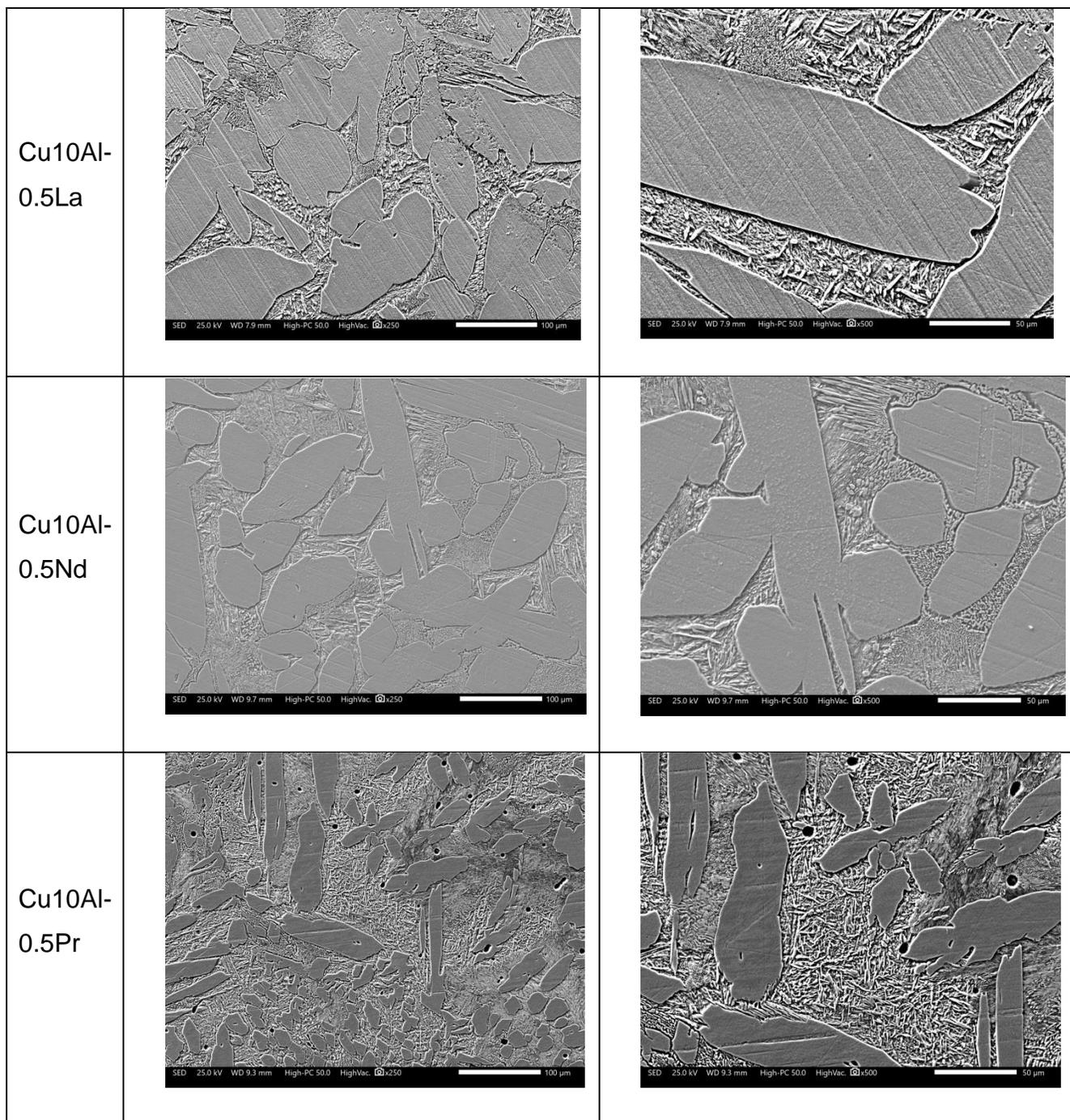


Figura 6. Aspectos microestructurales de las aleaciones Cu10Al evaluadas.

Para entender las fases formadas en la figura 7 se muestra una parte del sistema Cu-Al para aleaciones que contienen hasta 14% de Al.

De acuerdo a Konečná y Fintová ^[70] la solubilidad máxima del Al en Cu es del orden del 7.3%, pero ésta crece con la temperatura alcanzando una solubilidad máxima del

9.4%. Se indica que en el caso de aleaciones homogéneas su estructura es una solución sólida α (solución sólida sustituida de Al en Cu) con una red cristalina cúbica centrada en el cuerpo. La fase α es una fase relativamente blanda y plástica. Sin embargo, en el caso de aleaciones con un contenido de Al cercano al límite de solubilidad, se producirá una parte de la fase β en la estructura.

En el caso de aleaciones con contenido de Al en el rango de 7.3 a 9.4% éstas solidifican en la reacción eutéctica ($\alpha + \beta$). Sin embargo, al disminuir la temperatura, la composición de los cristales α y β cambia debido al cambio de solubilidad. Se indica que la fase β es una solución sólida desordenada del compuesto Cu_3Al con una red cúbica centrada en la cara. Es una fase dura y quebradiza. Durante la velocidad de enfriamiento lenta, la fase β se transforma a una temperatura eutectoide de 565 °C en el eutectoide laminar ($\alpha + \gamma_2$). Por esta razón, la reacción eutectoide de la fase β a veces se denomina "transformación perlítica".

La fase γ_2 es una solución sólida del compuesto Cu_9Al_4 con una red cúbica complicada. Después de la recristalización en estado sólido, las aleaciones enfriadas lentamente con un contenido de Al del 9,4 al 12% son heterogéneas. Su estructura se crea con cristales de solución sólida α y eutectoide ($\alpha + \gamma_2$). La fase eutectoide muestra una microestructura con agujas muy finas y duras de la fase β_1 con una red cúbica centrada en el cuerpo.

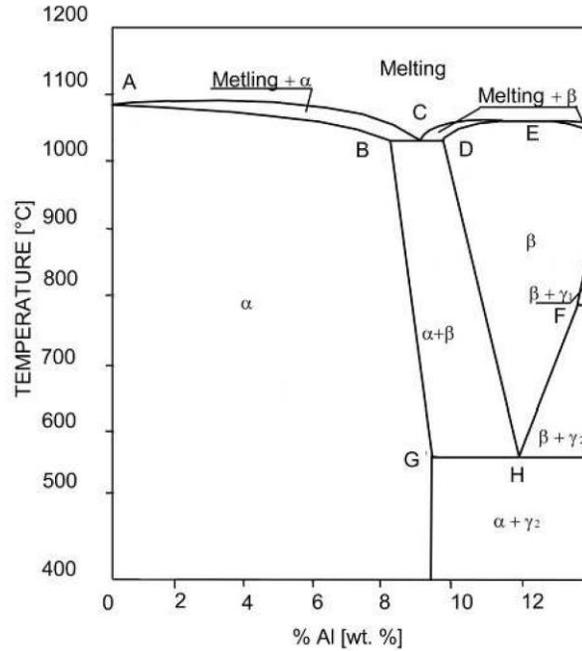


Figura 7. Parte del diagrama de equilibrio del sistema Cu-Al. [70]

De acuerdo a lo anterior, se puede confirmar que en todos los casos la microestructura de las aleaciones obtenidas, corresponde a una solución sólida dispersa de fase α y una fase continua eutectoide con una microestructura en forma de agujas. Donde la adición de La, Ce y Nd produjo un incremento en la densidad de la fase α .

La figura 8 y 9 muestran el mapeo de elementos de la microestructura de la aleación Cu10Al y la composición química elemental de las fases presentes, respectivamente. El mapeo de elementos permite observar que la fase eutectoide (forma de agujas) es más rica en Al. Lo anterior es corroborado por el análisis elemental que indica que la fase α presenta un contenido de Al del 8.26% (% en peso) y la fase eutectoide un contenido de Al del 10.52%. Esto es consistente con lo reportado por Konečná y Fintová [70] quienes indican que el límite superior de contenido de Al de la fase α está en el rango de 7.5 a 8.5%, y el de la fase β que da origen a la fase eutectoide precipita con un contenido de Al del 9,5 al 12%.

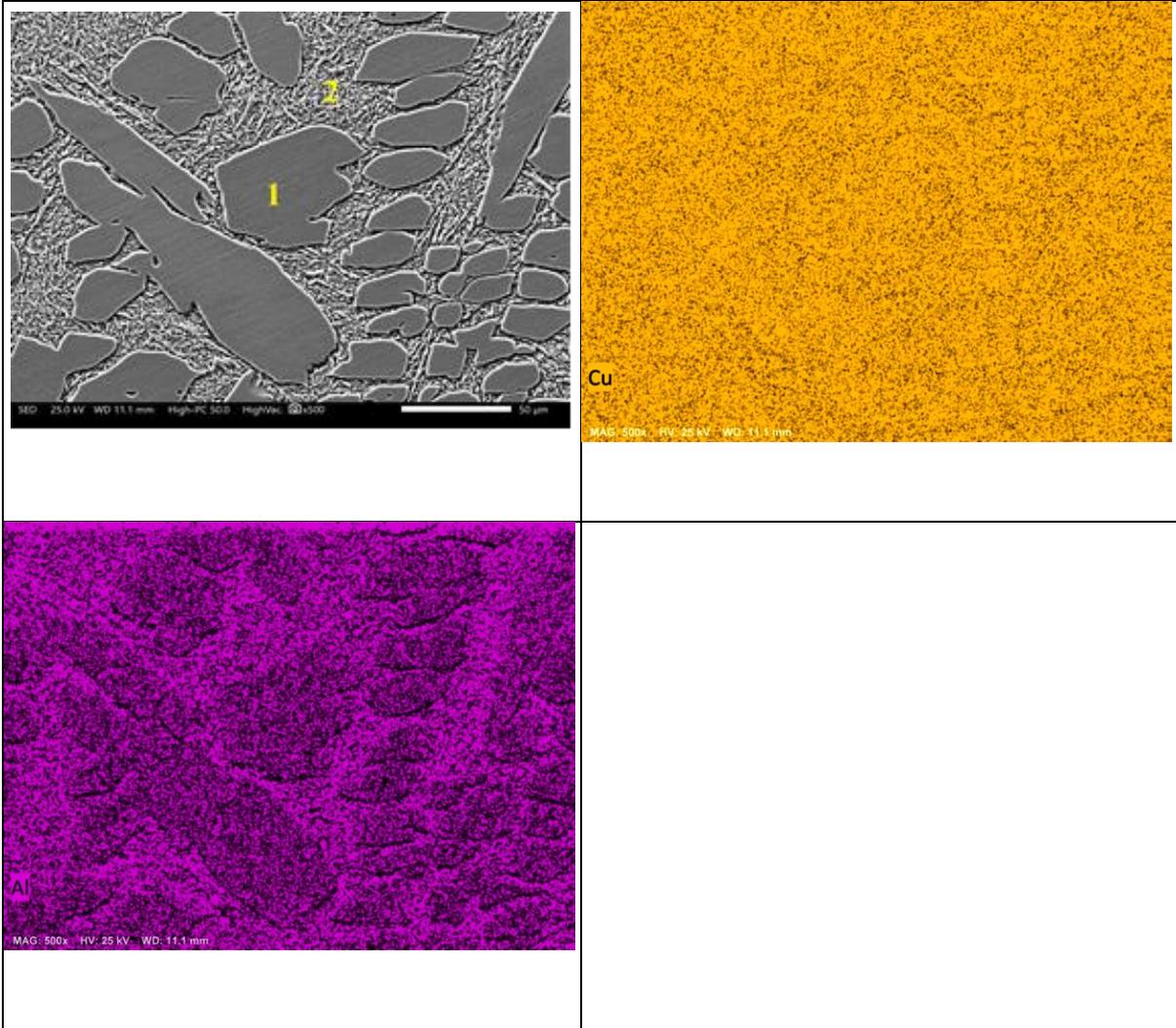


Figura 8. Aspectos microestructurales de la aleación Cu10Al y mapeo de elementos.

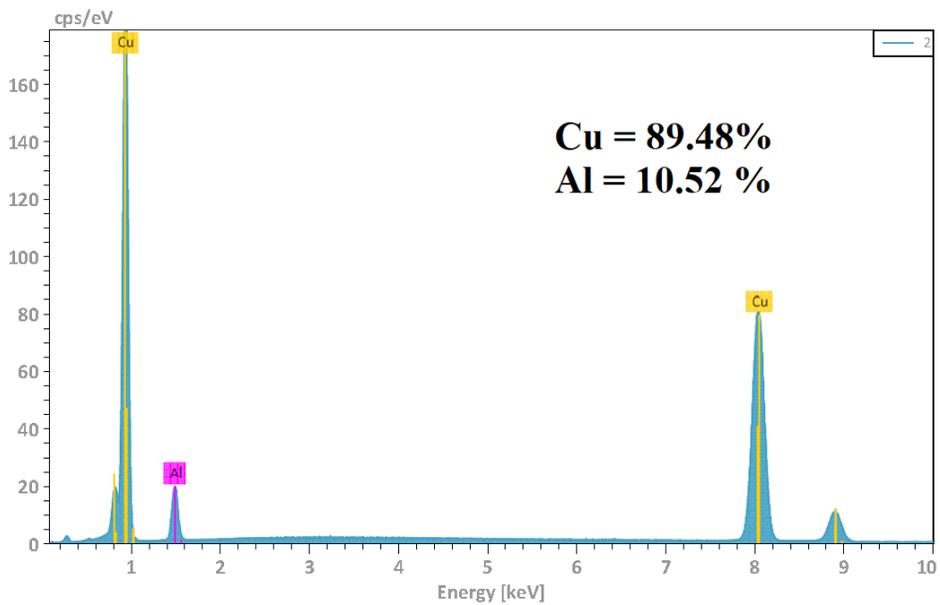
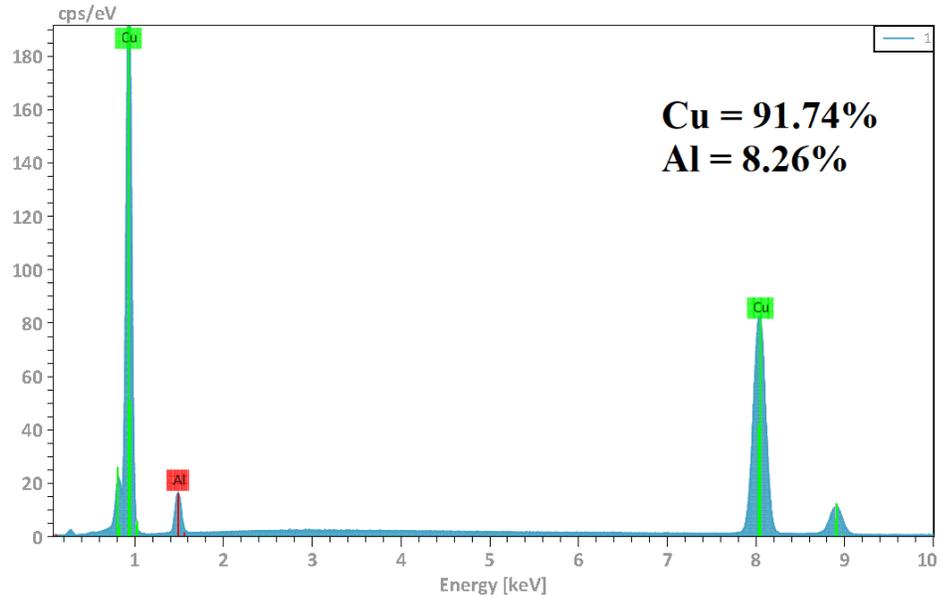


Figura 9. Análisis EDS de los puntos 1 y 2 de la figura anterior.

Las figuras 10 a 13 muestran el mapeo de elementos de las aleaciones Cu10Al con la adición de tierras raras. Los mapeos de elementos muestran las mismas características de la aleación Cu10Al. Sin embargo, el mapeo de tierras raras permite observar que en el caso de la adición de Ce, La y Pr, éstos elementos se encuentran homogéneamente distribuidos en las fases presentes y el Nd se encuentra en ambas fases pero asociado al Al.

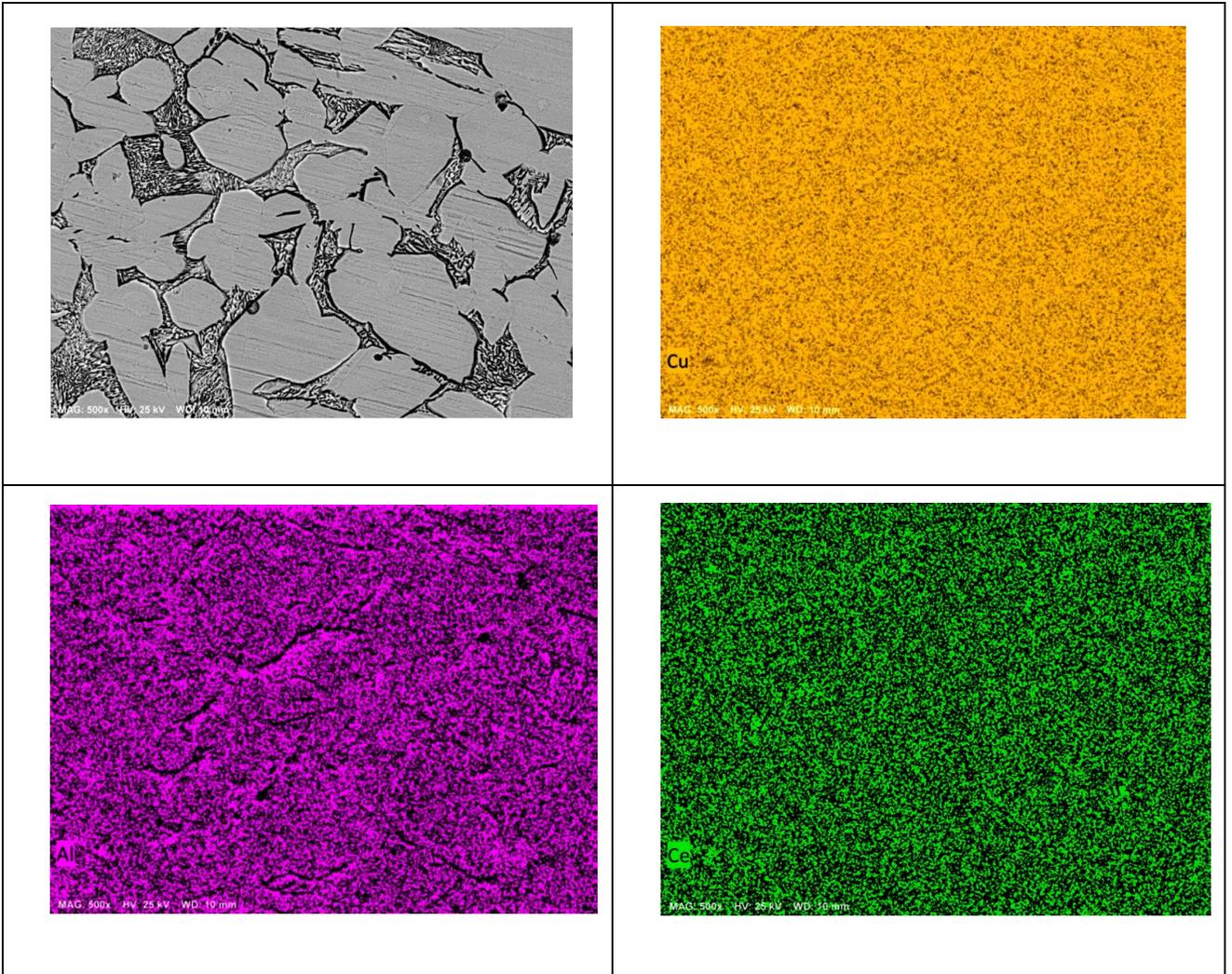


Figura 10. Aspectos microestructurales de la aleación $Cu_{10}Al-0.5Ce$ y mapeo de elementos.

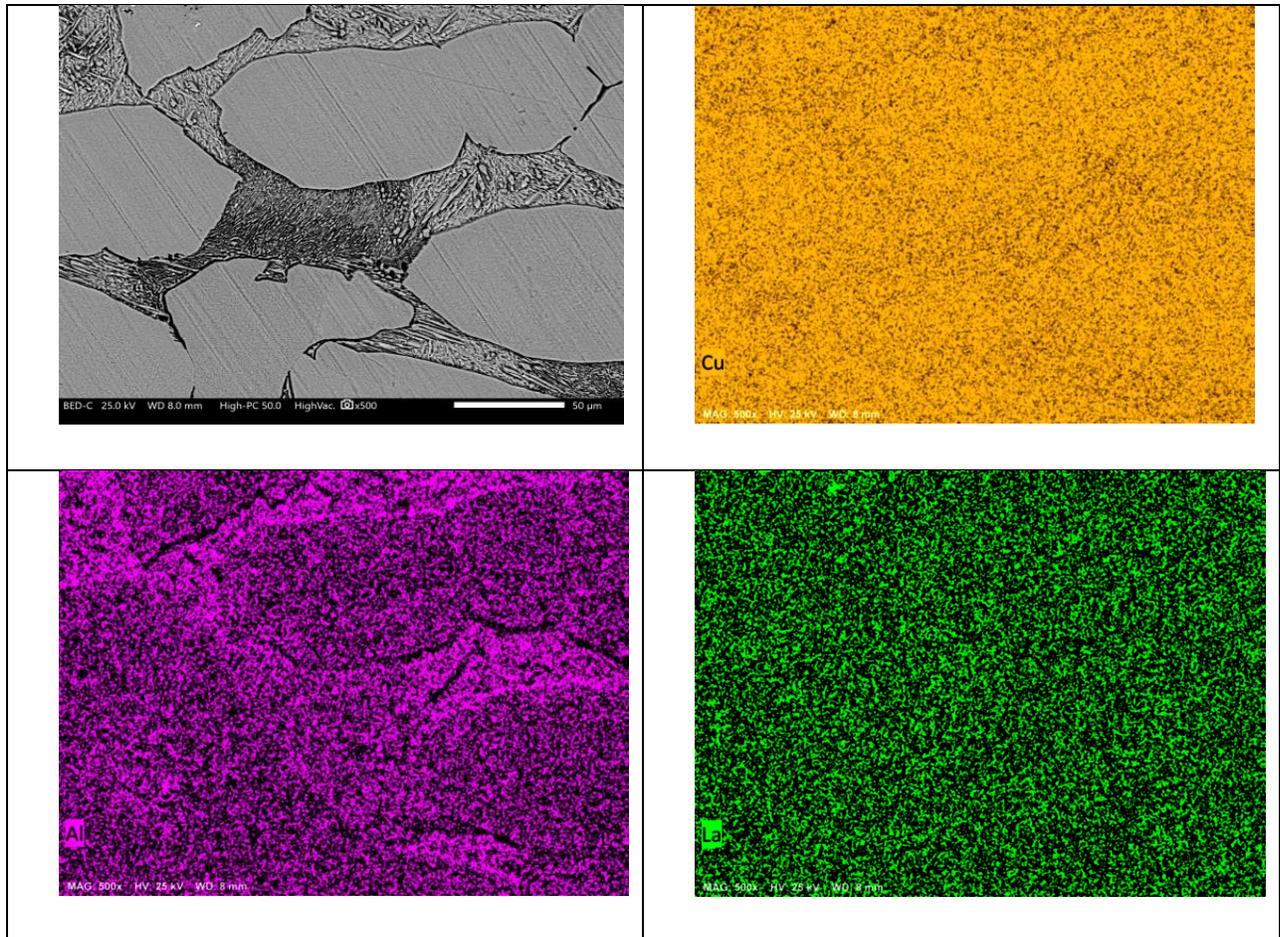


Figura 11. Aspectos microestructurales de la aleación $Cu_{10}Al-0.5La$ y mapeo de elementos.

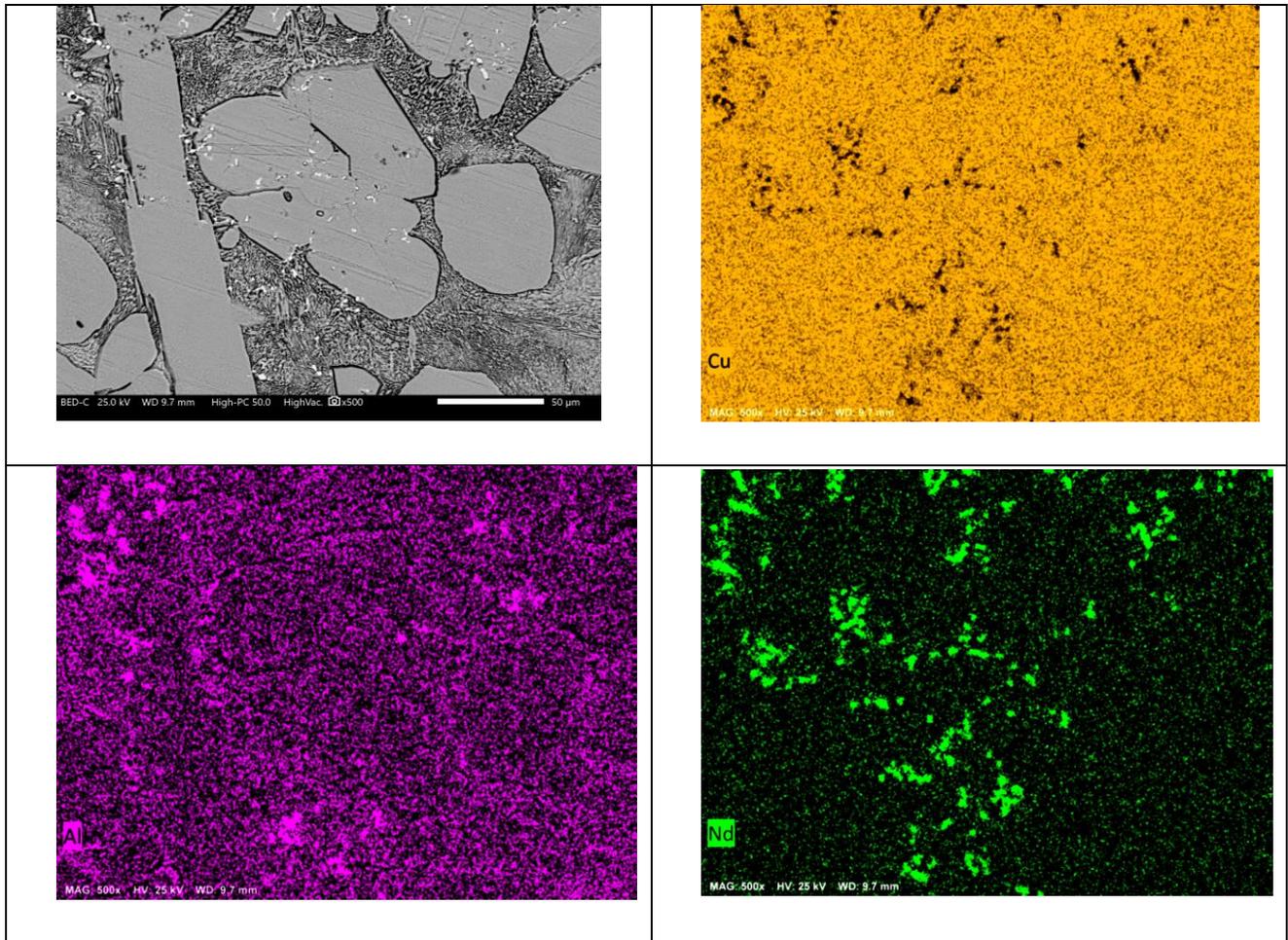


Figura 12. Aspectos microestructurales de la aleación Cu10Al-0.5Nd y mapeo de elementos.

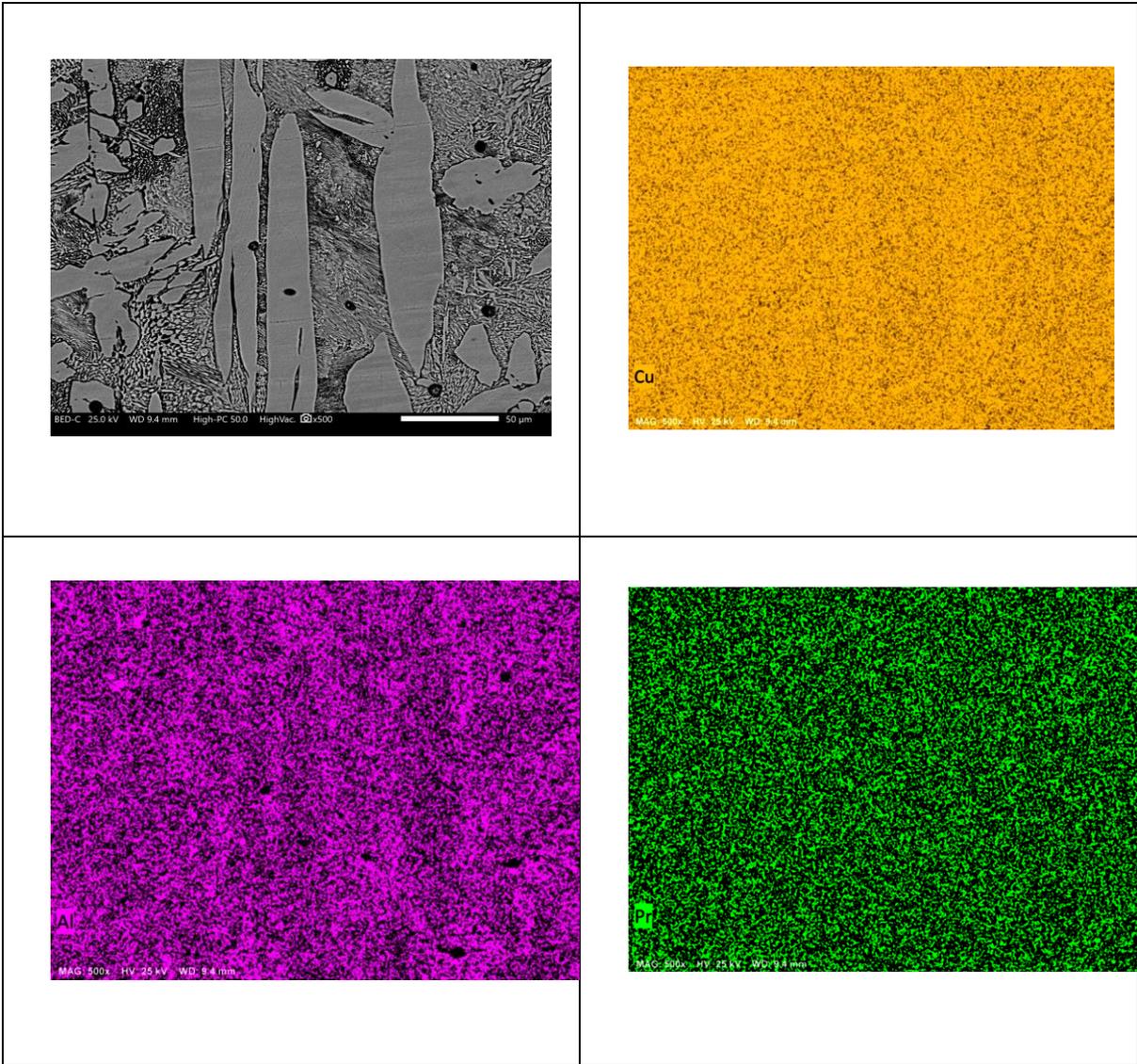


Figura 13. Aspectos microestructurales de la aleación Cu10Al-0.5Pr y mapeo de elementos.

4.2 Curvas de Polarización Potenciodinámica.

La figura 14 muestra las curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones Cu10Al con y sin la adición de tierras raras evaluadas en saliva artificial a 37 °C. En general todos los materiales muestran un comportamiento activo-pasivo. La rama catódica muestra características similares indicando esto que la presencia de las tierras raras no afecta la reacción de reducción, sin embargo, de acuerdo a la forma de la rama catódica, a potenciales 200 mV abajo del potencial de corrosión es posible inferir la presencia de efectos por limitaciones de transferencia de masa. En todos los casos, en la rama anódica y a potenciales alrededor de 100 mV arriba del potencial de corrosión, las aleaciones muestran un comportamiento activo para posteriormente mostrar un comportamiento pseudopasivo. En el caso de la aleación base (Cu10Al) la zona pseudopasiva se extiende aproximadamente hasta los 300 mV respecto a su potencial de corrosión y posteriormente muestra un comportamiento activo. Con la adición de La la zona pseudopasiva se extiende hasta 470 mV respecto a su potencial de corrosión. Con la adición de Ce se observa una zona pseudopasiva hasta aproximadamente 270 mV respecto a su potencial de corrosión. Con la adición de Nd la zona pseudopasiva se observa hasta los 380 mV respecto a su potencial de corrosión, y con la adición de Pr la zona pseudopasiva se observa hasta los 230 mV respecto a su potencial de corrosión.

Lo anterior permite observar que la adición de las tierras raras a la aleación base, si tuvo un efecto en el comportamiento de su zona pseudopasiva. En general, la adición de La y Nd mejoró la amplitud de la zona pseudopasiva y la adición de Ce y Pr la acortaron.

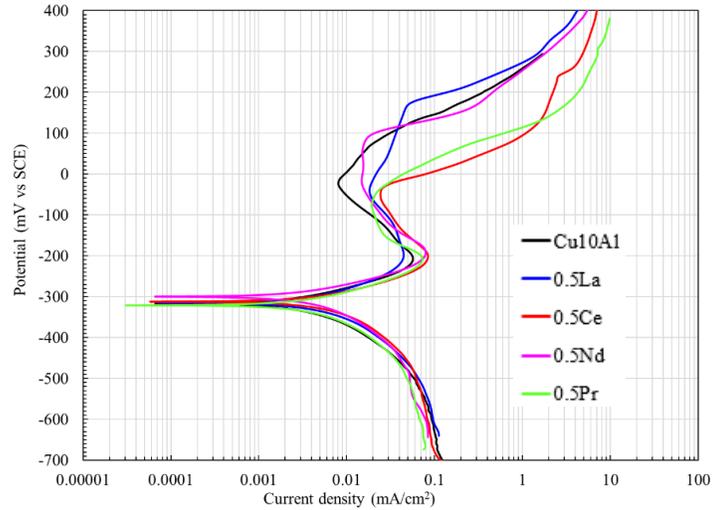


Figura 14. Curvas de polarización potenciodinámica de las aleaciones Cu10Al evaluadas en saliva artificial.

La tabla 3 muestra los parámetros electroquímicos extraídos de las zonas de Tafel de las curvas de polarización. En general se observa que la adición de las tierras raras no tuvo un efecto significativo en el potencial de corrosión y las pendientes anódicas de las aleaciones. Respecto a los valores de las pendientes catódicas y los valores de I_{corr} , no obstante que se observan algunas disminuciones, las variaciones no son significativas dado que se encuentran dentro del mismo orden de magnitud.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos para las curvas de polarización.

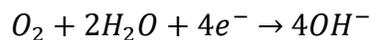
| Material | E_{corr} (mV) | Ba (mV/Dec) | Bc (mV/Dec) | I_{corr} (mA/cm ²) |
|----------|--------------------|----------------|----------------|-------------------------------------|
| Cu10Al | -318 | 71 | -110 | 0.0033 |
| 0.5La | -316 | 77 | -89 | 0.0036 |
| 0.5Ce | -312 | 62 | -90 | 0.0042 |
| 0.5Pr | -321 | 62 | -90 | 0.0031 |
| 0.5Nd | -300 | 51 | -76 | 0.0026 |

Estudios reportados en la literatura de una aleación Cu10Al evaluada en ambientes ricos con cloruros ^[71] presentan curvas de polarización idénticas a la aquí obtenida con valores de pendiente de Tafel similares, y estudios realizados a aleaciones Cu10Al modificadas con Zn y Ni (10% en peso) ^[72] evaluadas en fluidos fisiológicos reportan valores de I_{corr} mayores a los aquí obtenidos.

De acuerdo a Migahed y colaboradores ^[71] las curvas de polarización potenciodinámica muestran que los procesos catódicos y anódicos que tienen lugar en la superficie del electrodo participan en las reacciones de corrosión electroquímica. La rama catódica de las curvas representa la reducción de oxígeno y la anódica representa el proceso de disolución de Cu.

Se ha sugerido ^[73] que el proceso de corrosión electroquímica de la aleación de Cu10Al pasa por los siguientes pasos:

1. Una reacción catódica (solución neutra o básica) correspondiente a la reducción de oxígeno que conduce a la formación de OH^- :

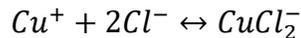


Sugieren que, durante la polarización catódico, si la solución contiene otros aniones (tales como OH^- , Cl^- y SO_4^{2-} , etc) éstos pueden adsorberse en la superficie del metal, y éstas especies adsorbidas representan el estado intermedio para la disolución activa. ^[71]

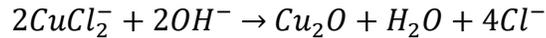
2. La reacción anódica (Cu). En soluciones ricas en cloruros termodinámicamente se ve favorecida la formación de especies solubles debido a la alta estabilidad de los complejos de cloruro de Cu. La tendencia a formar complejos de cloruro de Cu es dominante, desestabilizando la formación de óxidos de Cu y extiende el rango de solubilidad del Cu. ^[72]



Seguido por la formación del complejo Cu(I):



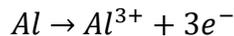
Y su posterior conversión a óxido Cu(I):



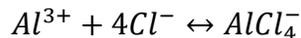
El óxido de Cu(I) puede ser oxidado aún más a hidrocloruro de Cu (II) menos protector $[Cu_2(OH)_3Cl]$.

Sin embargo, considerando el mecanismo de disolución selectiva de la aleación Cu10Al también se considera el resultado de la disolución selectiva de Al. El Al tiene mayor afinidad hacia el oxígeno que el Cu. En condiciones estándar, Al_2O_3 es casi once veces más estable que Cu_2O en relación con sus metales en el estado de oxidación cero. La alúmina se forma posteriormente como un óxido protector que es altamente impermeable al paso de los cationes Cu(I) que ya no pueden entrar en la capa más externa de Cu_2O .

3.La reacción anódica (Al). [72]



Seguido por la formación del complejo Al:



Y su posterior conversión a óxido de Al:



Cuanto mayor es el contenido de Al de la aleación, mayor es la resistencia a la corrosión debido a la película protectora de Al_2O_3 . Por lo tanto, la superficie de la aleación Cu10Al se cubre originalmente con óxidos de Cu debido al alto contenido de Cu en la aleación. Para la aleación Cu10Al, el comportamiento a la corrosión está determinado principalmente por las propiedades de los óxidos de Cu (Cu_2O/CuO). Dado que las capas de Cu_2O/CuO son relativamente poco protectoras en soluciones

neutras y los óxidos de Al son más estables, por lo tanto, el comportamiento a la corrosión está determinado por las propiedades de la capa de óxido de Al y, por lo tanto, la velocidad de corrosión de Cu es mayor que la aleación de Cu10Al. [74]

Todo lo anterior permite inferir que, en ensayos de corto tiempo, el comportamiento electroquímico de las aleaciones no muestra un cambio en el proceso de corrosión, esto indica que la naturaleza y composición de la capa protectora formada sobre la superficie de las aleaciones es similar. [72] Cabe recordar, que las curvas de polarización son ensayos instantáneos que permiten hacer una primera selección del comportamiento de los materiales, sin embargo, los ensayos de mayor tiempo permiten observar un comportamiento más definido de los materiales en el ambiente agresivo.

4.3 Mediciones de Potencial de Circuito Abierto

La figura 15 muestra la evolución del potencial de circuito abierto (OCP) de las aleaciones Cu10Al con y sin la adición de tierras raras evaluadas en saliva artificial a 37 °C. La tendencia de los cambios en los valores de OCP dan un indicio de la actividad de los procesos de corrosión que ocurren en su superficie. En general, una tendencia negativa indica un comportamiento activo del material (proceso de corrosión en curso), una tendencia positiva indica un comportamiento noble del material (proceso de protección en curso), y una tendencia estable indica un comportamiento pasivo del material (superficie protegida). Entonces de acuerdo a lo anterior se puede observar que la aleación base (Cu10Al) en las primeras 8 horas de inmersión mostró un comportamiento activo-pasivo para posteriormente mostrar un comportamiento cuasi-estacionario. De acuerdo a Alfantazi et al. [75], el comportamiento observado por la aleación base (Cu10Al) en las primeras 8 horas de inmersión es el resultado de la descomposición de la película superficial de óxido y una vez que se alcanza el valor más bajo el Al empieza a disolverse y empieza a incrementar el valor de OCP a medida que el Al se agota de las capas de la superficie dejando una superficie enriquecida en Cu y se produce la disolución simultánea de Cu y Al.

Con la adición de tierras raras, se observa que todas las aleaciones mostraron un comportamiento más activo que la aleación base desde el inicio del ensayo, sin embargo, su comportamiento posterior dependiente del tipo de tierra rara adicionada.

Con la adición de La se observó un comportamiento cuasi-estacionario en las primeras 5 h de inmersión para posteriormente mostrar un constante incremento en sus valores de OCP, indicando con ello el constante desarrollo de un óxido protector. Con la adición de Nd se observó un comportamiento similar, pero con valores de OCP más positivos y llegando a ser ligeramente mayores que a los de la aleación base en las últimas 4 horas del ensayo. Sin embargo, con la adición de Ce, sus valores de OCP mostraron un constante decremento hasta las 10-14 horas de inmersión para posteriormente observar un ligero incremento hasta el final del ensayo pero con valores de OCP más negativos que aquellos observados con la adición de La o Nd. Finalmente, con la adición de Pr se obtuvieron los valores más negativos y caídas más abruptas en sus valores de OCP de todas las aleaciones evaluadas. Los comportamientos anteriores sugieren que con la adición de La y Nd, las aleaciones muestran el constante desarrollo de un óxido protector, y que con la adición de Ce y Pr el proceso de corrosión al inicio del ensayo de inmersión es activo hasta aproximadamente las 12 horas y posteriormente su superficie tiende a protegerse.

Tomando en cuenta los aspectos microestructuras discutidos anteriormente y de acuerdo a lo ya mencionado por Alfantazi y colaboradores, ^[75], se puede observar que el comportamiento mostrado por las aleaciones con adición de tierras raras muestra mucha relación con su microestructura. Es decir, en el caso de la aleación con adición de La y Nd, sus aspectos microestructurales mostraron una disminución de la fase eutectoide (rica en Al) y un mayor tamaño de la fase α . En el caso de la aleación con adición de Ce, no obstante que también se observó una disminución de la fase eutectoide, la fase α aparentemente no incrementó en tamaño, y en el caso de la aleación con la adición de Pr, fue evidente que la densidad de la fase eutectoide fue mayor al de la aleación base. Es decir, a mayor densidad de fase eutectoide más activo el comportamiento de la aleación, y a mayor densidad o tamaño de la fase α más noble o pasivo el comportamiento de la aleación.

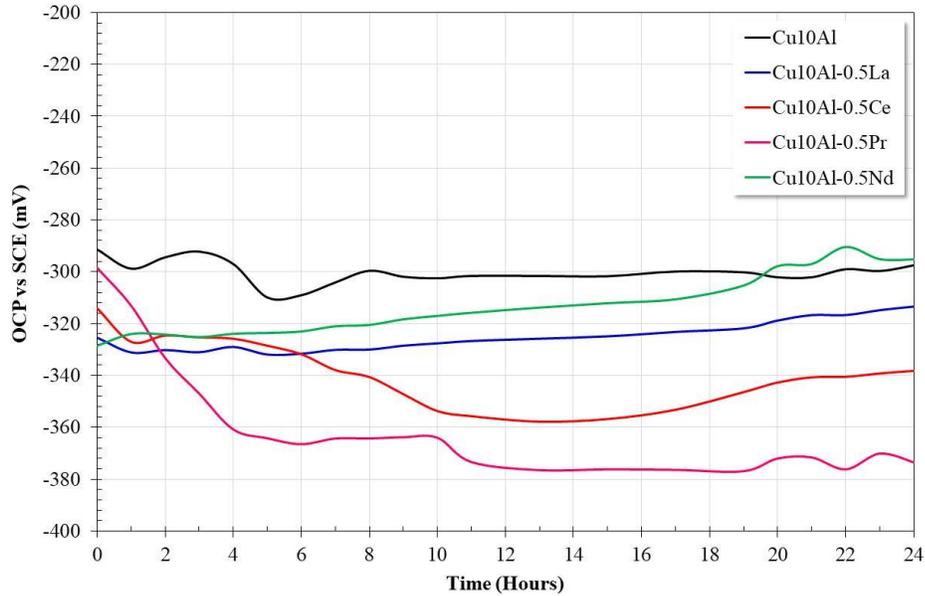


Figura 15. Variación de los valores de potencial de circuito abierto (OCP) de las aleaciones Cu10Al evaluadas en saliva artificial.

4.4 Mediciones Resistencia a la Polarización Lineal

La figura 16 muestra la variación en los valores de la resistencia a la polarización lineal (R_p) de las aleaciones Cu10Al con y sin la adición de tierras raras evaluadas en saliva artificial a 37 °C. En general se observa que el comportamiento en la variación de los valores de R_p de todas las aleaciones es congruente con la evolución de sus valores de OCP discutido previamente.

La aleación base (Cu10Al), se observa que en las primeras 8 horas de inmersión presenta un comportamiento activo pasivo (variaciones en sus valores de R_p) y posteriormente sus valores permanecen prácticamente estacionarios y al final del ensayo se observa un ligero incremento hasta alcanzar aproximadamente un valor de 9500 W/cm^2 . Esto está de acuerdo con lo ya señalado por Alfantazi y colaboradores [76] donde se indica que al inicio ocurre un proceso de disolución preferencial del Al y posteriormente la disolución simultánea de Cu y Al y de acuerdo a las reacciones electroquímicas ya mencionadas, el desarrollo de un óxido protector basado principalmente en Cu_2O .

No obstante que con la adición de La, sus valores de Rp iniciales fueron más bajos que el de la aleación base, la tendencia observada desde el inicio del ensayo hasta las 6 horas de inmersión, indica un comportamiento muy similar al de la aleación base para posteriormente mostrar la misma tendencia pero con valores de Rp ligeramente inferiores ($\gg 7600 \text{ W/cm}^2$). Con la adición de Ce también se observaron valores de Rp iniciales inferiores al de la aleación base y una rápida tendencia a incrementar hasta las 9 horas de inmersión y posteriormente a disminuir ligeramente, no obstante a ello sus valores finales de Rp fueron ligeramente superiores al de la aleación base ($\gg 10300 \text{ W/cm}^2$). Con la adición de Pr se observaron grandes fluctuaciones en sus valores de Rp en las primeras 5 horas de inmersión y posteriormente mostró un comportamiento similar pero con menores variaciones hasta alcanzar valores de Rp similares a los mostrados por con la adición de La. El comportamiento mostrado por la aleación con adición de Nd mostró un comportamiento completamente diferente al de las demás aleaciones, la tendencia de sus valores de Rp mostraron un incremento constante durante todo el ensayo hasta alcanzar valores cercanos a los 44500 W/cm^2 al final del ensayo, valores superiores al mostrado por la aleación base.

Lo anterior sugiere que, no obstante que el mecanismo de corrosión operante es el mismo, el efecto de la adición de las tierras raras modificó la velocidad a la cual éstos se desarrollaron y posiblemente la naturaleza de la capa pasiva desarrollado sobre su superficie, es decir la relación $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El efecto más positivo es observado con la adición de Nd.

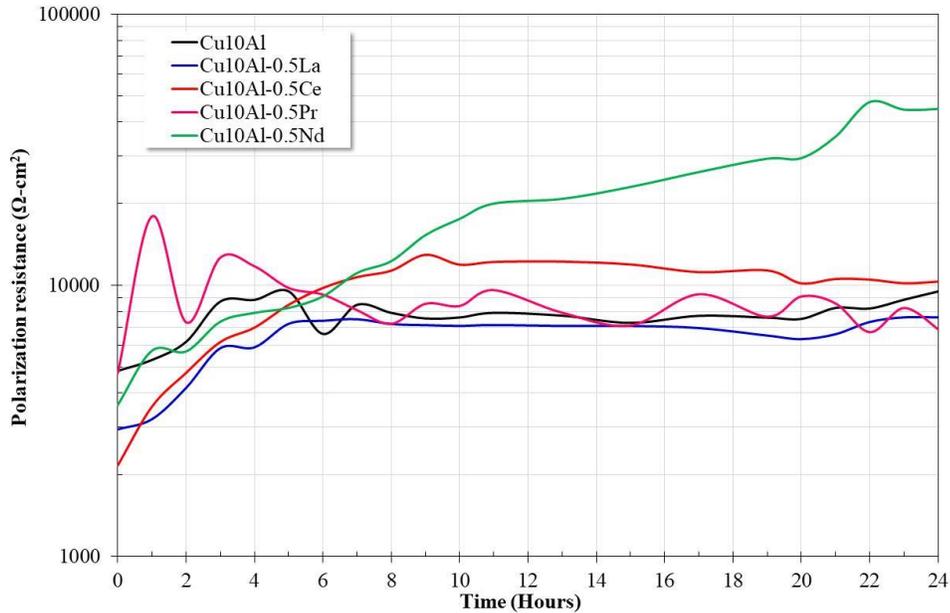


Figura 16. Variación de la resistencia a la polarización lineal (R_p) de las aleaciones Cu10Al evaluadas en saliva artificial.

4.5 Análisis Morfológico Superficies Corroídas.

En las figuras 17 y 18 se muestran los aspectos morfológicos y mapeo de elementos de las superficies corroídas de las aleaciones inmersas en saliva artificial durante 24 horas a 37 °C.

La figura 17 muestra el aspecto morfológico de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de la aleación base (Cu10Al) y su mapeo de elementos después del ensayo de corrosión en saliva artificial a 37 °C. Los aspectos superficiales muestran la formación de una capa de productos de corrosión de aspecto poroso o con imperfecciones superficiales. Además, se observa que en ciertas zonas el espesor de esta capa es más gruesa, análisis posteriores mostraron que el crecimiento abultado de la capa de productos de corrosión ocurrió sobre la fase eutécticoide (rica en Al). El mapeo de elementos permite observar que esta zona abultada contiene menos Cu, no se observa una diferencia apreciable en el contenido de Al ni de O, pero sorprendentemente es muy rica en S.

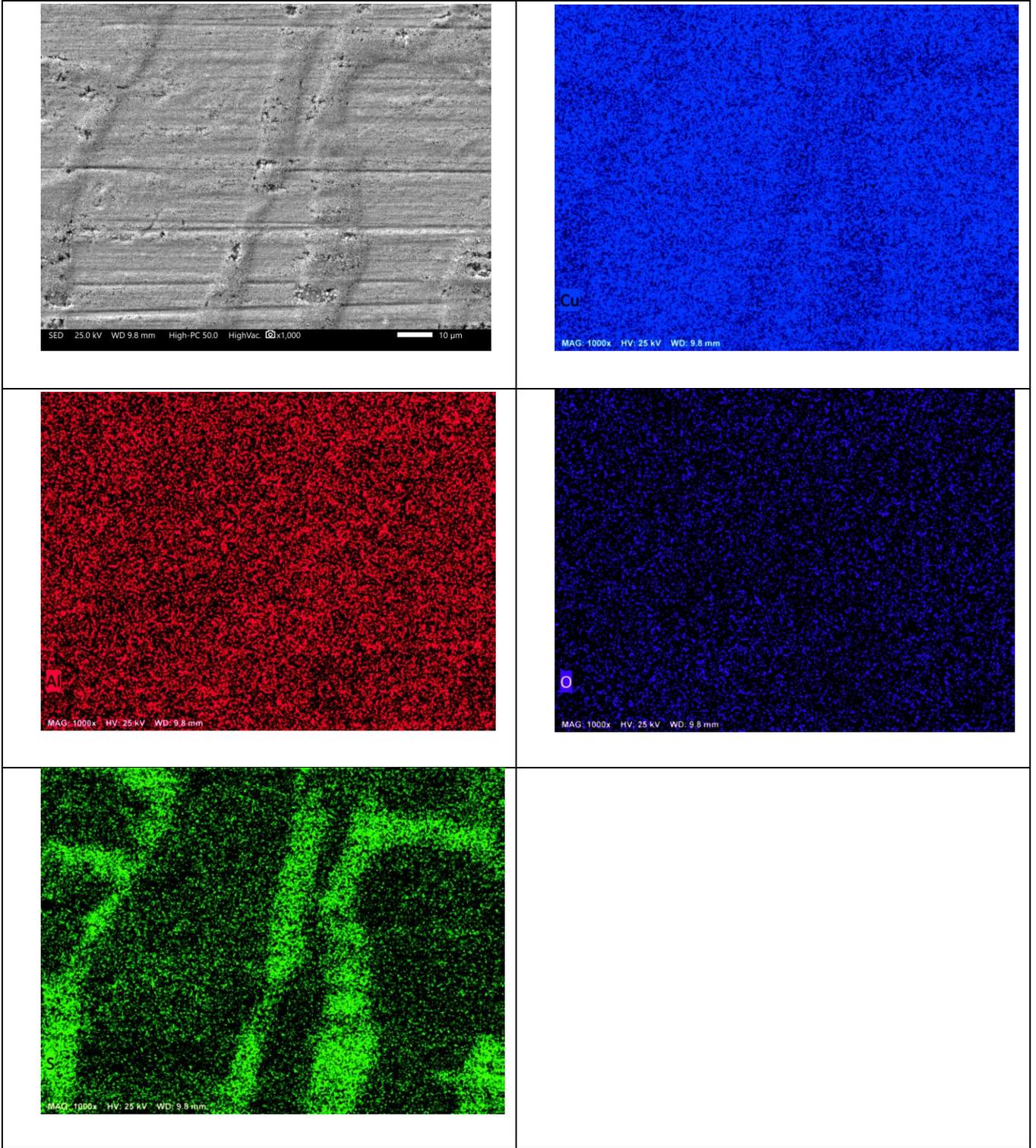


Figura 17. Aspectos morfológicos de la superficie corroída de la aleación Cu10Al y mapeo de elementos de los productos de corrosión.

La figura 18 muestra los aspectos morfológicos de la superficie de la aleación Cu10Al libre de productos de corrosión. De acuerdo a las micrografías, se observa que la fase eutectoide (rica en Al) mostró la mayor velocidad de corrosión y la formación de una capa de productos de corrosión muy adherente. Este mismo comportamiento se ha observado en otros estudios que asocian este tipo de ataque a un proceso de des-aluminización de la fase rica en Al. [77] Éste proceso de disolución preferencial del Al causó un incremento en la concentración de Cu en esta área causando que los iones tiocianato se acomplejaran con el Cu para formar CuSCN (tiocianato de cobre). Esto provoca un empañamiento de la superficie similar a la que ocurre en presencia de iones de sulfuro de hidrógeno y sulfuro. [78] Lo anterior indica que no obstante la baja concentración de tiocianato de potasio presente en el electrolito (60 pp), su anión es capaz de acomplejarse con los iones Cu de acuerdo a la siguiente reacción:



Formando un producto de corrosión abultado y poroso que empaña el lustre metálico de la aleación.

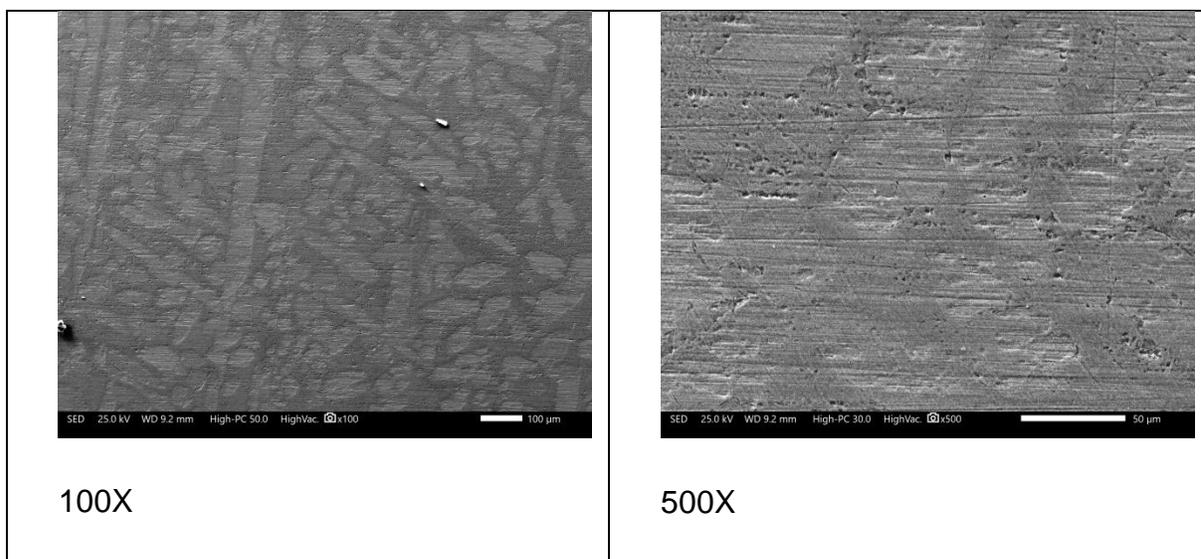


Figura 18. Aspectos morfológicos de la superficie libre de productos de corrosión de la aleación Cu10Al.

La figura 19 muestra el aspecto morfológico de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de la aleación Cu10Al-0.5La y su mapeo de elementos después del ensayo de corrosión en saliva artificial a 37 °C.

Los aspectos superficiales muestran la formación de una capa de productos de corrosión de aspecto poroso que cubre prácticamente toda la superficie. El mapeo de elementos permite definir la presencia de zonas ricas en Al (fase eutectoide), la presencia de partículas de La asociada al Al y la presencia de S prácticamente sobre toda la superficie. La presencia de zonas ricas en Al permite inferir que la adición de La redujo la velocidad de degradación de la fase eutectoide y quizá por ello la mayor disponibilidad del Cu sobre la superficie para que se acomplejara con el ión tiocianato.

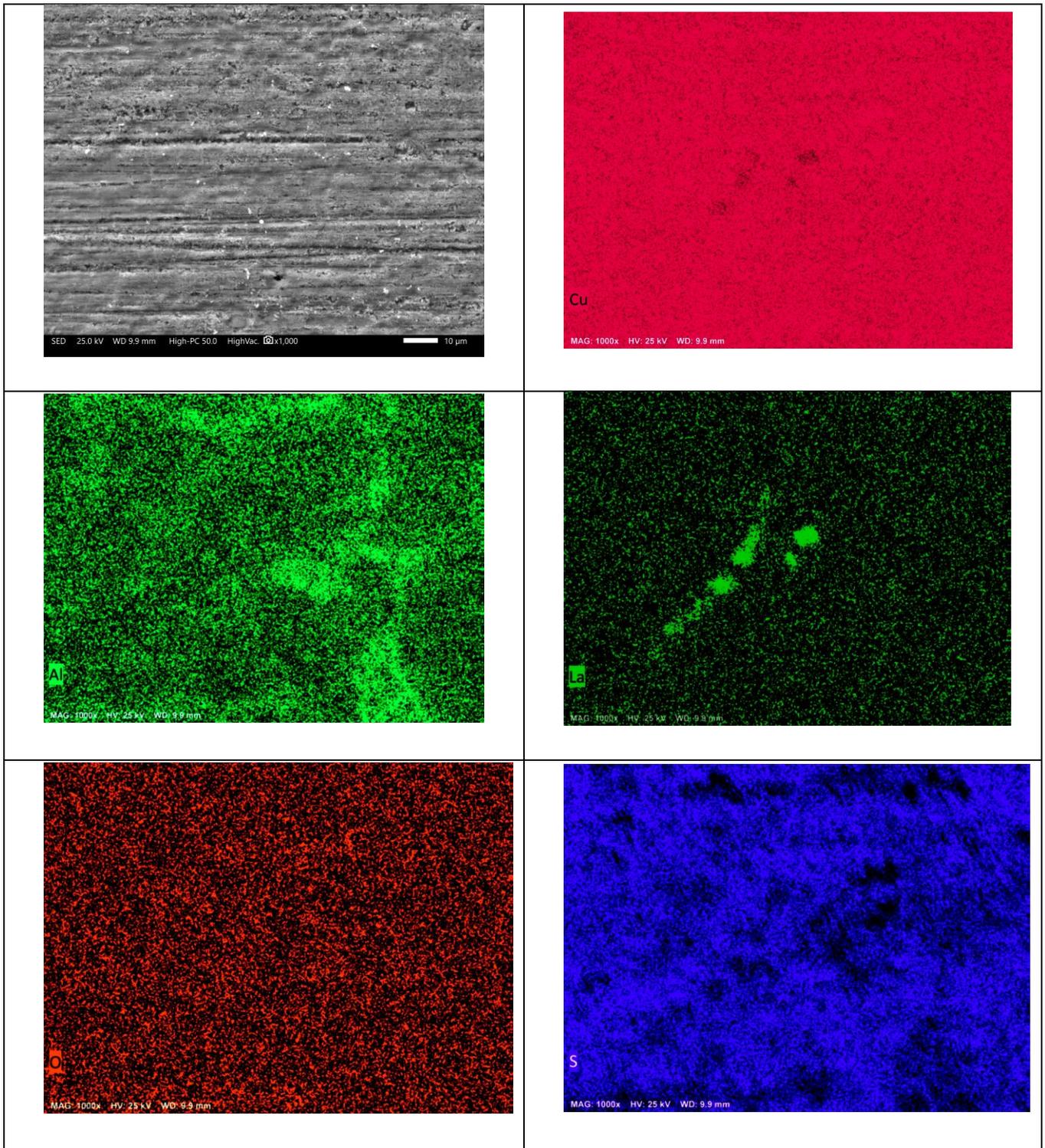


Figura 19. Aspectos morfológicos de la superficie corroída de la aleación Cu10Al-0.5La y mapeo de elementos de los productos de corrosión.

La figura 20 muestra el aspecto morfológico de la superficie de la aleación Cu10Al-0.5La libre de productos de corrosión en imagen de electrones secundarios y retrodispersados. No obstante que se trataron de eliminar mecánicamente los productos de corrosión, se observa que gran parte de éstos permanecieron fuertemente adheridos a la superficie. Lo anterior permite inferir que la adición de La además de reducir la velocidad de degradación de la fase eutectoide, también contribuyó a generar una capa de productos de corrosión más adherente. Las áreas libres de productos de corrosión adheridos permiten observar las líneas de desbaste dejadas por la preparación superficial de la muestra previa a su inmersión en el electrolito corrosivo. Al comparar este aspecto con el de la aleación base (Figura 18) es notoria la atenuación de las líneas de desbaste debido a un proceso de corrosión mayor.

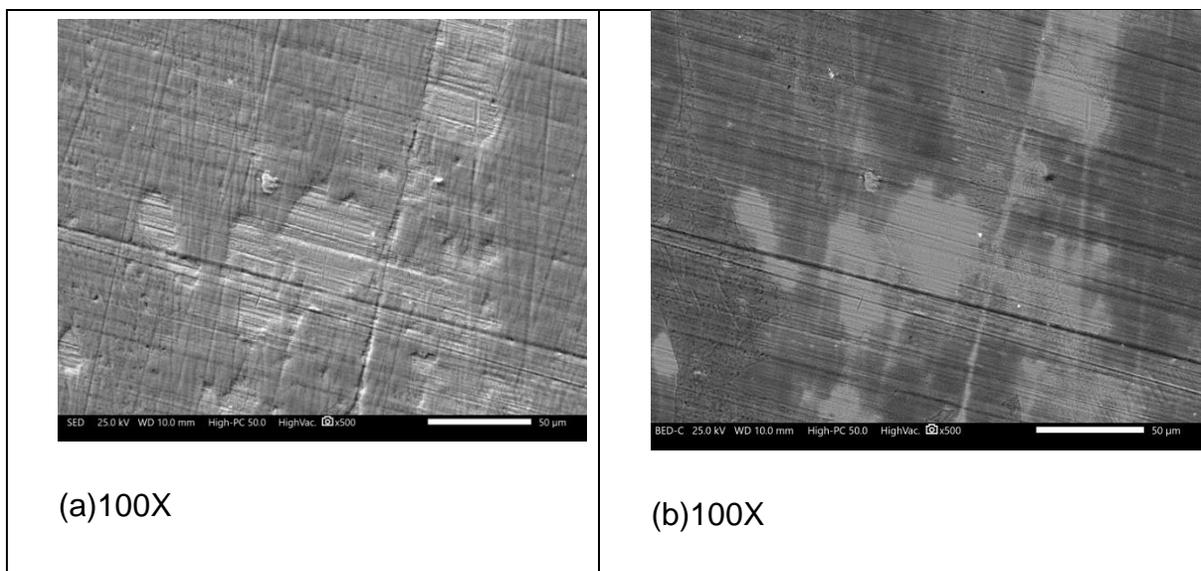


Figura 20. Aspectos morfológicos de la superficie libre de productos de corrosión de la aleación Cu10Al-0.5La. (a) imagen de electrones secundarios, (b) imagen de electrones retrodispersados.

La figura 21 muestra el aspecto morfológico de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de la aleación Cu10Al-0.5Ce y su mapeo de elementos después del ensayo de corrosión en saliva artificial a 37 °C.

Los aspectos superficiales son muy similares a los observados con la adición de La, a saber, una capa de productos de corrosión de aspecto poroso que cubre prácticamente toda la superficie, presencia de zonas ricas en Al (fase eutectoide), presencia de partículas de Ce asociadas al Al, presencia de S prácticamente sobre toda la superficie. De igual forma, se infiere que la presencia de zonas ricas en Al puede indicar que la adición de Ce también redujo la velocidad de degradación de la fase eutectoide.

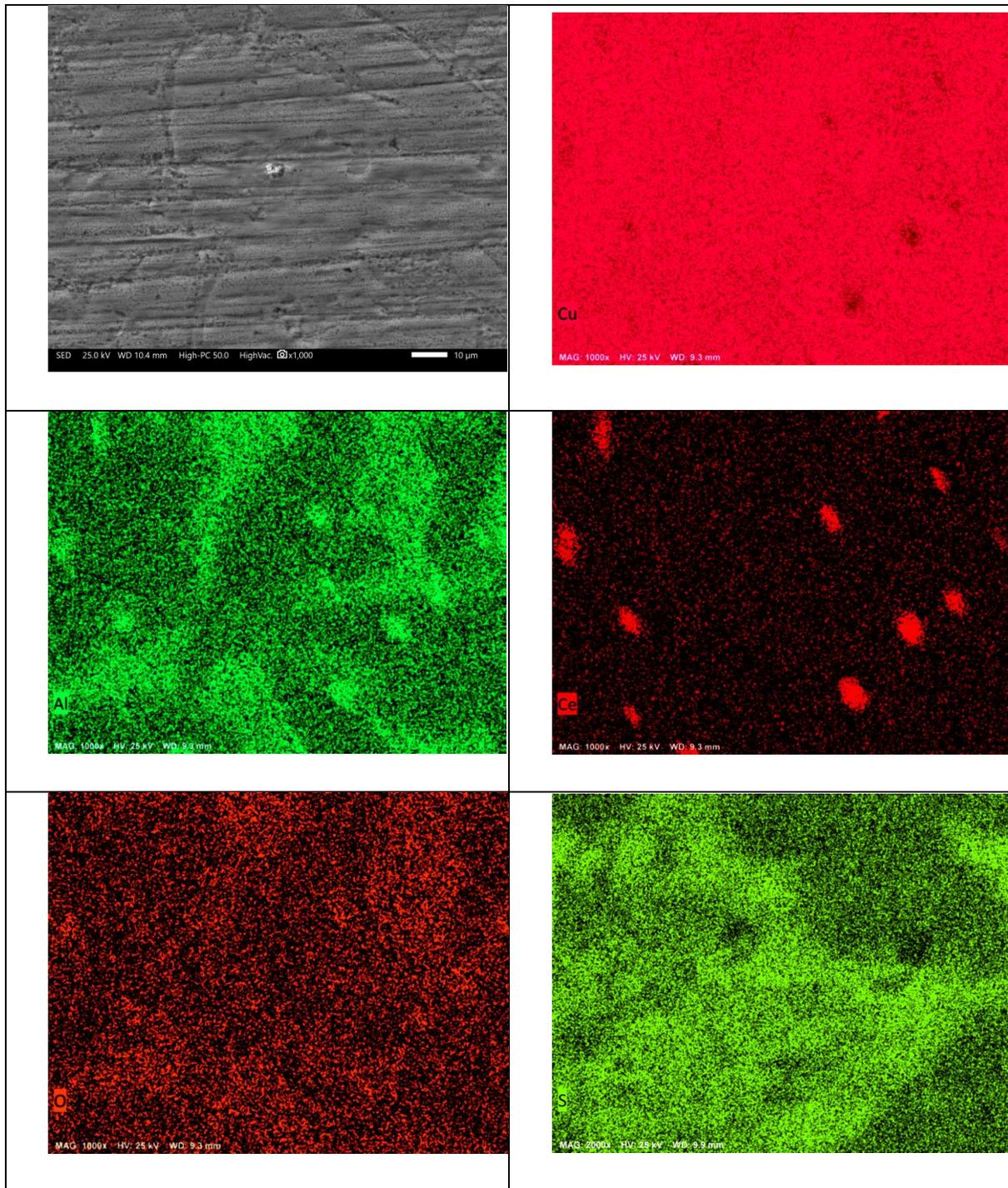


Figura 21. Aspectos morfológicos de la superficie corroída de la aleación Cu10Al-0.5Ce y mapeo de elementos de los productos de corrosión.

La figura 22 muestra el aspecto morfológico de la superficie de la aleación Cu10Al-0.5Ce libre de productos de corrosión en imagen de electrones secundarios y retrodispersados. La eliminación de la capa de productos de corrosión fue realizada de manera mecánica y se observa que no obstante ello gran parte de los productos de corrosión permanecieron fuertemente adheridos a la superficie. Esto indica que la adición de Ce además de reducir la velocidad de degradación de la fase eutectoide, también contribuyó a generar una capa de productos de corrosión más adherente. De acuerdo a las áreas libres de productos de corrosión se observa la presencia de las líneas de desbaste dejadas por la preparación superficial de la muestra previa a su inmersión en el electrolito corrosivo. Su aspecto es más definido que el observado con la aleación base (Figura 18).

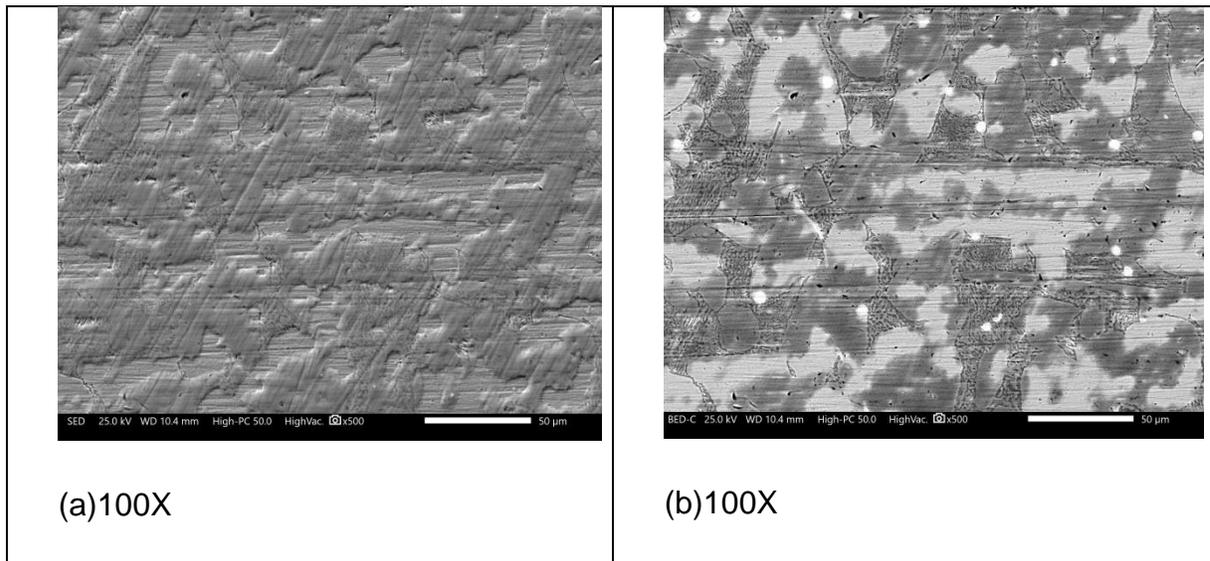


Figura 22. Aspectos morfológicos de la superficie libre de productos de corrosión de la aleación Cu10Al-0.5Ce. (a) imagen de electrones secundarios, (b) imagen de electrones retrodispersados.

La figura 23 muestra el aspecto morfológico de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de la aleación Cu10Al-0.5Pr y su mapeo de elementos después del ensayo de corrosión en saliva artificial a 37 °C. De nueva cuenta los aspectos superficiales son muy similares a los observados con la adición de La y Ce, sin embargo, en este caso no se observa una gran acumulación de productos de corrosión ni en la fase α ni en la fase eutectoide.

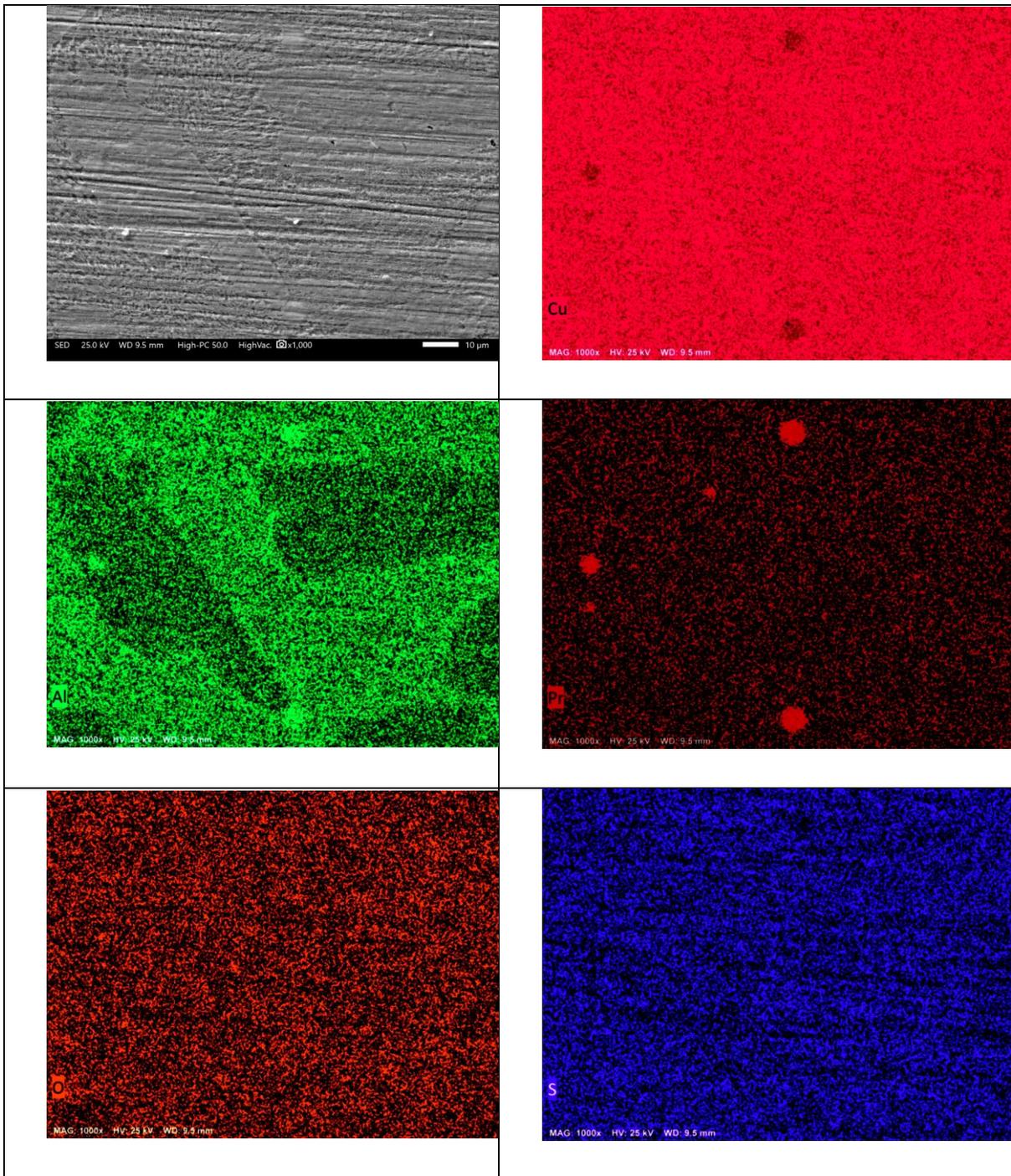
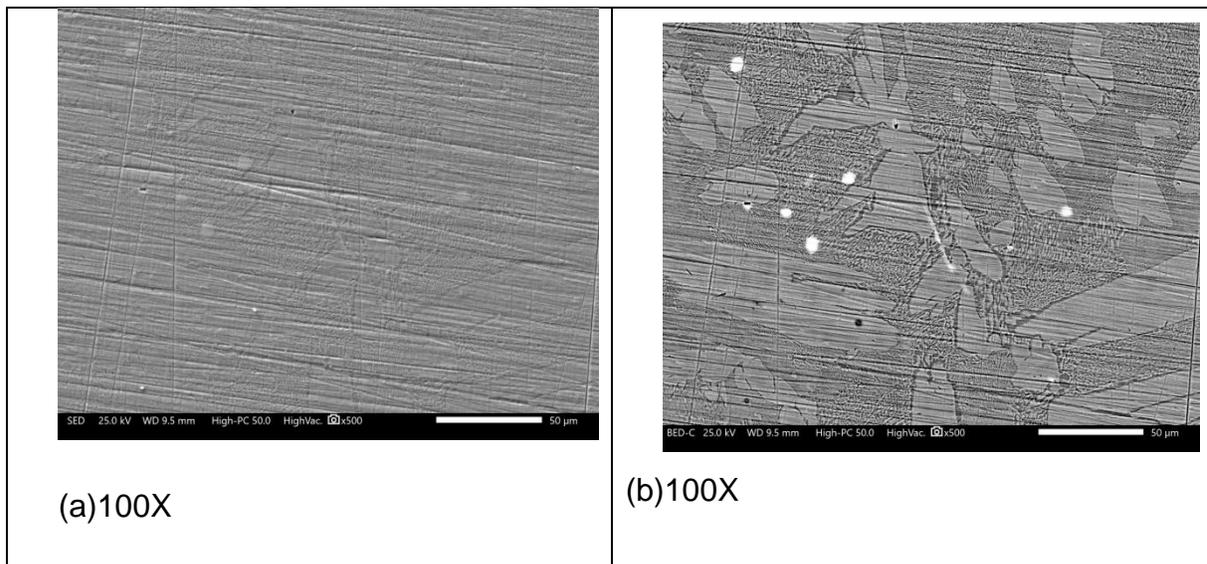


Figura 23. Aspectos morfológicos de la superficie corroída de la aleación Cu10Al-0.5Pr y mapeo de elementos de los productos de corrosión.

La figura 24 muestra el aspecto morfológico de la superficie de la aleación Cu10Al-0.5Pr libre de productos de corrosión en imagen de electrones secundarios y retrodispersados. A diferencia del caso de las aleaciones con adición de La y Ce, se observa que después de la eliminación de la capa de productos de corrosión, en este caso no quedaron restos apreciables de productos de corrosión adheridos.

Figura 24. Aspectos morfológicos de la superficie libre de productos de corrosión de la aleación Cu10Al-0.5Pr. (a) imagen de electrones secundarios, (b) imagen de



electrones retrodispersados.

La figura 25 muestra el aspecto morfológico de la capa de productos de corrosión formada sobre la superficie de la aleación Cu10Al-0.5Nd y su mapeo de elementos después del ensayo de corrosión en saliva artificial a 37 °C.

Se puede observar que esta aleación la cual mostró en mejor desempeño electroquímico, muestra aspectos superficiales diferentes al de las otras aleaciones evaluadas. Su superficie muestra la presencia de una capa de productos de corrosión con menos defectos tales como porosidad, se observa claramente la presencia de las líneas de desgaste de la preparación superficial, es posible observar áreas enriquecidas en O y la presencia de S solo se observa en las zonas donde los productos de corrosión son más gruesos. Lo anterior sugiere una menor acomplejación del anión tiosanato con el Cu y una posible mayor presencia de óxidos protectores.

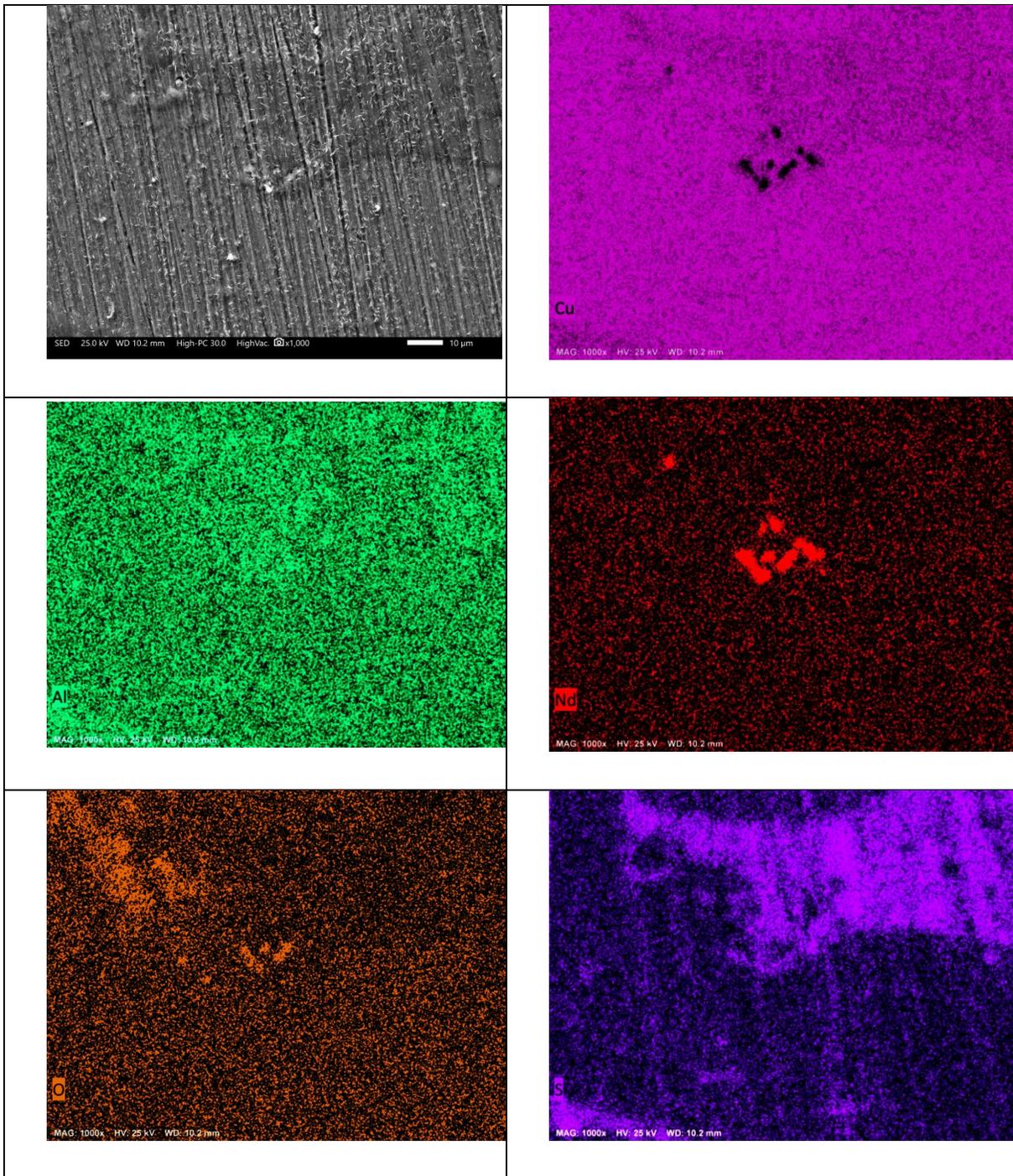


Figura 25. Aspectos morfológicos de la superficie corroída de la aleación Cu10Al-0.5Nd y mapeo de elementos de los productos de corrosión.

La figura 26 muestra el aspecto morfológico de la superficie de la aleación Cu10Al-0.5Nd libre de productos de corrosión en imagen de electrones secundarios y

retrodispersados. Las micrografías permiten observar la mayor densidad de la fase α respecto a la fase eutectoide presente. Sobre las áreas correspondientes a la fase eutectoide se observa la presencia remanente de productos de corrosión, pero con un espesor menor al observado en las otras aleaciones. Estas evidencias sugieren que el mejor desempeño electroquímico observado con esta aleación, es debido a sus características microestructurales, es decir, la menor presencia de la fase eutectoide trajo como consecuencia una disminución en la velocidad de corrosión de la aleación.

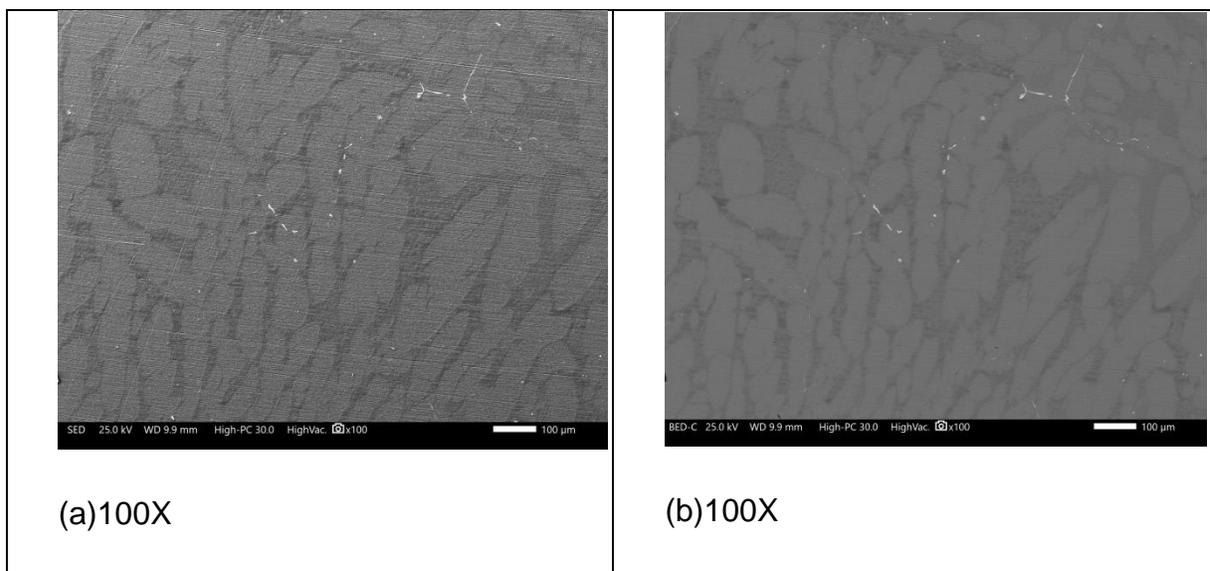


Figura 26. Aspectos morfológicos de la superficie libre de productos de corrosión de la aleación $\text{Cu}_{10}\text{Al}-0.5\text{Nd}$. (a) imagen de electrones secundarios, (b) imagen de electrones retrodispersados.

CONCLUSIONES.

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, se pueden indicar las siguientes conclusiones:

- I. Los aspectos microestructurales de las aleaciones Cu10Al indican que las aleaciones están formadas por dos fases, una fase α y una eutectoide (rica en Al), donde la adición de las tierras raras modificó la proporción de estas fases, siendo que con la adición de Nd la fase eutectoide se redujo considerablemente y la fase α incrementó en su tamaño. Además, los elementos de tierras raras se asociaron preferentemente con Al y su distribución fue observada principalmente dentro de la fase eutectoide, excepto el Nd el cual su presencia se observó en ambas fases.
- II. Los ensayos electroquímicos de corto tiempo (curvas de polarización) mostraron que la adición de las tierras raras no modifica el mecanismo de corrosión de la aleación Cu10Al. Las reacciones tanto anódicas como catódicas son las mismas. Sus parámetros electroquímicos no mostraron variaciones significativas.
- III. Los ensayos electroquímicos de mayor tiempo (mediciones de OCP y LPR) indicaron que las características microestructurales de las aleaciones afectaron su comportamiento electroquímico.
- IV. Las mediciones de potencial de circuito abierto (OCP) mostraron que la adición de tierras raras provocó un comportamiento más activo de las aleaciones, siendo que a mayor presencia de la fase α más noble su comportamiento y a mayor presencia de la fase eutectoide (rica en Al) más activo su comportamiento. Al incrementar el tiempo de inmersión los valores de OCP tendieron al valor de la aleación Cu10Al.
- V. Las mediciones de resistencia a la polarización lineal (R_p) mostraron que, no obstante que el mecanismo de corrosión operante es el mismo, el efecto de la adición de las tierras raras modificó la velocidad a la cual éstos se desarrollan

y la naturaleza de la capa pasiva desarrollado sobre su superficie. El efecto más positivo fue observado con la adición de Nd.

- VI. Los análisis morfológicos realizados a las superficies corroídas mostraron que la capa de productos de corrosión también está compuesta por compuestos de S asociados al Cu (tiocianato de Cu) y que éstos se formaron preferentemente sobre la fase eutectoide. Por ello, el mejor desempeño electroquímico de la aleación con adición de Nd.
- VII. Se logró obtener el biomaterial mediante su desempeño electroquímico y la selección del material adecuado, mediante la adición de tierras raras mejoró notablemente su comportamiento electroquímico evaluadas en medio biológico de la cavidad bucal para aplicaciones odontológicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. D.F. Williams, J. Black and P.J. Doherty, "Consensus report of second conference on definitions in biomaterials," in Biomaterial-Tissue Interfaces, Vol. 10, eds. P.J. Doherty, R.L. Williams, D.F. Williams and A.J.C Lee, Elsevier, Amsterdam (1992), 525-533.
2. N. Eliaz, "Biomaterials and Corrosion," Chapter 12, in Corrosion Science and Technology: Mechanism, Mitigation and Monitoring, eds. U. Kamachi Mudali and Baldev Raj, Narosa Publishing House, New Delhi (2008) pp. 356-397. CRC Press (USA) and Alpha Science International (Europe) (2009).
3. Deepti Upadhyay, Manoj A. Panchal, R.S. Dubey, V.K. Srivastana, "Corrosion of alloys used in dentistry" in Materials Science and Engineering, Vol.432, Issues 1-2, 25 september 2006, pages 1-11.
4. Chaturvedi TP. Una visión general del aspecto de la corrosión de los implantes dentales (titanio y sus aleaciones). Indian J Dental Res 2009; 20: pp.91-8.
5. MG Fontana Ingeniería de Corrosión (tercera edición) , McGraw-Hill Book Company , Nueva York (1987).
6. MG Fontana ingeniería de corrosión (3ª ed.), McGraw Hill, Nueva York (1986), pp. 165 – 200.
7. Liberación de Brune Metal a partir de biomateriales dentales. Biomaterials, 7 (1986), pp. 163 – 175.
8. J.Porcayo-Calderon, R.A. Rodríguez-Díaz, E.Porcayo-Palafox, And I. Martinez-Gomez, "Corrosion Performance of Cu-Based coins in Artificial sweat", Journal of Chemistry, Vol.2016, Academic editor: Stefano Caporali, Cuernavca Mor, México (October 2016), pages 11.

9. Anasyida, A.S., A.R. Daud, and M.J. Ghazali, Dry sliding wear behaviour of Al–12Si–4Mg alloy with cerium addition. *Materials & Design*, 2010. 31(1): p. 365-374.
10. Fischer, S.F., et al. Efficient Use of Titanium and Boron in Grain Refining of a Die-cast. Strontium-modified A356. in *Shape Casting: 5th International Symposium 2014*. 2013: John Wiley & Sons, In.
11. D.C. Ludwigson, "Requirements for metallic surgical implants and prosthetic devices," *Metals Engineering Quarterly*, 5(3) (1965), pp.1-6.
12. J.D. Bronzino (ed.), *The Biomedical Engineering Handbook*, 2nd Ed., Vol. I, CRC Press & IEEE Press (2000).
13. J. Ryhänen, "Biocompatibility evaluation of Nickel-Titanium shape memory metal alloy," <http://herkules oulu.fi/isbn9514252217/html/index.html>. (7 de Agosto de 2020)
14. NACE/ASTM G193-11a.
15. Juscamaita, H. (2004). *Prevención de la corrosión en una planta de gas*. Curso Tecnología y diagnóstico de fallas y reparaciones de elementos de máquinas. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima, Perú.
16. Ávila, J., Genesca, J. (1986) *Más allá de la Herrumbre*. Primera edición. Fondo de cultura económica. México. En línea: < <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx>> (2 de agosto de 2020)
17. Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, *Corrosión de los metales y degradación de materiales*. Pp.19-20. Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, *Corrosion engineering*, P. 2.
18. Fontana, M. (1986). *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill.21.
19. H. Zitter, *Werkstoffe und Korrosion*, 42 (1991), 455.

20. ASTM F2129-04: Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurements to determine the corrosion susceptibility of small implant devices, ASTM, West Conshohocken, PA, USA (2004).
21. M. Morita, T. Sasada, H. Hayashi and Y. Tsukamoto, "The corrosion fatigue properties of surgical implants in a living body," *Journal of Biomedical Material Research*, 22(6) (1988), pp.529-540.
22. D.J. Blackwood, "Biomaterials: past successes and future problems," *Corrosion Reviews*, 21(2-3) (2003), pp.97-124.
23. T. Fusayama, T. Katayori and S. Nomoto, "Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other," *Journal of Dental Research*, 42 (1963), 1183-1197.
24. S. Joyston-Bechal and E.A.M. Kidd, *Dental Update*, 21 (1994), 366-371.
25. I.M.C. Lundstrom, *International Journal of Oral Surgery*, 12 (1982), 1.
26. J. Banoczy, B. Roed-Petersen, J.J. Pindborg and J. Inovay, *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology*, 48 (1979), 319.
27. M. Traisnel, D. Le Maguer, H.F. Hildebrand and A. Iost, *Clinical Materials*, 5 (1990), 309.
28. D.C. Mears, *Journal of Biomedical Material Research*, 6 (1975), 133.
29. H. Jackson-Burrows, J.N. Wilson and J.T. Scales, *The Journal of Bone & Joint Surgery*, 57B (1975), 148.
30. L.C. Lucus, R.A. Buchanan, J.E. Lemons and C.D. Griffin, *Journal of Biomedical Material Research*, 16 (1982), 799.
31. W. Rostoker, C.W. Pretzel and J.O. Galante, *Journal of Biomedical Material Research*, 8 (1974), 407.

32. BS EN 12010: Non-active surgical implants – Joints replacement implants – Particular requirements, BSI (1998).
33. U. Kamachi Mudali, T.M. Sridhar, N. Eliaz and Baldev Raj, “Failures of stainless steel orthopedic devices – causes and remedies,” *Corrosion Reviews*, 21(2-3) (2003), 231-267.
34. K. Mendel, Application of Bio-Ferrography to the Study of Osteoarthritis and other Human Joint Diseases, M.Sc. Thesis, Tel-Aviv University, Israel (2004).
35. A. Evron, Bio-Ferrography and Failure Analysis of Artificial Hip and Knee Joints, M.Sc. Thesis, Tel-Aviv University, Israel (2004).
36. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen and J.E. Lemons (eds.), *Biomaterials Science – an Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, San Diego, CA (1996), 1-8; 260-267.
37. H. Zitter, *Werkstoffe und Korrosion*, 42 (1991), 455.
38. M.F. LeClerc, in *Corrosion*, eds. L.L. Shrier, R.A. Jarman and G.T. Burstein, Vol. 1, 3rd Ed., Butterworth Heinemann, Oxford (1994), 164.
39. H.R. Piehler, M.A. Portnoff, L.E. Slotter, E.J. Vegdahl, J.L. Gilbert and M.J. Weber, in *ASTM STP 859: Corrosion and Degradation of Implant Materials: 2nd Symp.*, eds. A.C. Fraker and C.D. Griffin, ASTM, Philadelphia (1985), 93.
40. A.N. Hughes, B.A. Jordan and S. Orman, *Eng. Med.*, 7 (1978), 135.
41. J. Yu, Z.J. Zhao and L.X. Li, *Corrosion Science*, 35 (1993), 587.
42. D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, New York, NY (1992), 349-350.
43. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd Ed., McGraw-Hill Inc., New York, NY (1987), 104-109.

44. Rodolfo Martínez Diego, Criterio termodinámico de protección catódica en acero enterrado de resistividad variable. Pp. 10-11.
45. Raicho Raichev, Lucien Veleva, Benjamín Valdez, Corrosión de los metales y degradación de materiales. P.p. 55-57. Schweitzer Philip A., What every engineer should Know about corrosión, Pp.25-30
46. Andrade Ma. Carmen, Corrosión y protección metálicas. Pp. 11-12. Einar Mattson, Basic corrosion technology for scientists and engineers, Pp. 20-22.
47. González Fernández José A., Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Pp. 5-9.
48. Javier Ávila, Joan Genescá, Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión, P. 37; Raymond Chang, Química General, 7th edición, P. 769; Basic corrosion technology for scientists and engineers, Pp. 18-20.
49. Genescá LLongueras Juan, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, P. 28; González Fernández José A., Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Pp. 104- 106; Jesús Asunción Brito Pérez, Evaluación electroquímica en ductos de acero API 5L X-52 en condiciones de temperatura variable, P.19.
50. Genescá Llongueras Juan, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, Pp. 28 -30; González Fernández José A., Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Pp. 104- 106.]
51. Ibíd. Pp. 31-32
52. Ítem Pp.33
53. Genescá Llongueras Juan, Técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión, P. 33; González Fernández José A., Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, P.107 – 120].

54. González Fernández José A., Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Pp. 31-33; Einar Mattson, Basic corrosion technology for scientists and engineers, Pp. 23-25; Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, Corrosion engineering, Pp. 14-16.

55. González Fernández José A., Control de la corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas, Pp. 45-49; Bardal Einar, Corrosion and protection, Pp. 47-50.]

56. Y. Meas, F. J. Rodríguez, J. Genesca, J. Mendoza, R. Durán, J. Uruchurtu, J.M. Malo, E. A. Martínez, C. Arganiz, T. Pérez, A. Martínez, J.G. Chacón, G. Ganoa, F. M. Almeraya, J. G. González, (2001). "Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", México DF: Facultad de Química, UNAM, P.p 55.

57. Y. Meas, F. J. Rodríguez, J. Genesca, J. Mendoza, R. Durán, J. Uruchurtu, J.M. Malo, E. A. Martínez, C. Arganiz, T. Pérez, A. Martínez, J.G. Chacón, G. Ganoa, F. M. Almeraya, J. G. González, (2001). "Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión", México DF: Facultad de Química, UNAM, pp. 93.

58. Cenoz I. y Fernández J., (2007), en su investigación "Influencia de la composición y el tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de aleaciones de bronce al aluminio"

59. Tesis en línea:
http://www.dspace.unitru.edu.pe/bitstream/handle/UNITRU/3148/CH%C3%81VEZ%20AMAYA%2c%20Edgar%20Enrique%2c%20RAM%3%8DREZ%20CRUZ%2c%20Luis%20Enrique.pdf?sequence=1&isAllowed=y&fbclid=IwAR3bp5c5xoA6uxZ_jw-5gYzHVqkS23yQwJdg1MGpVRmozCoEzublIlgx7PTk

60. (Smith, 2004, p.299)

61. ASTM E 10. ASTM Committee. Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials. 3ra. ed. USA: Annual Book of ASTM Standards, 1995. pp. 1-9.
62. .Handbook of Aluminum, Volume 7, Physical Metallurgy and Processes, edited by George E. Totten & Associates, Inc. Seattle, Washington, U.S.A, D. Scott MacKenzie, Houghton International Incorporated, Valley Forge, Pennsylvania, U.S.A.
63. ASM International. ASM Handbook. Vol. 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. ASM Inter. The Materials Information Society. Ohio Park, USA. 1998.
64. R.Sáez Puche, C.Cascales, P.Porcher, y P. Mestro, "Tierras raras: Materiales avanzados", Anales de la Real Sociedad Española Química, (Octubre-diciembre 2000).
65. W. Weiwei , H. Jianmin , L. Weijing , W. Jinhua Estudio del efecto de elementos de tierras raras en microestructuras y propiedades mecánicas de una aleación moldeada de Al-Cu-Mg-Si Tierra rara, 25 (2006) , pp. 129 – 132.
66. J.Rodríguez-Montes, L.Castro-Martínez, J.C. del Real-Romero, (2006) "Procesos industriales para materiales metálicos, Madrid España, Editorial VISION NET, Pp.32.
67. M.G.Valladares, R.M.Melgoza, C.Cuevas, "Inhibidores naturales en el control de la corrosión de materiales metálicos", Revista inventio, Vol.11, Cuernavaca Mor, México (Julio-Octubre 2018).
68. J.T. Scales, G.D. Winter and H.T. Shirley, *The Journal of Bone & Joint Surgery*, **41B** (1959), 810.
69. <http://colaboracion.uv.mx/insting/Tesis/2013-Corrosion-%20DavidCabreradelaCruz.pdf>

70. Konečná, Radomila, and Stanislava Fintová. "Copper and copper alloys: casting, classification and characteristic microstructures." *Copp. Alloy.-Early Appl. Curr. Perform.-Enhancing Process* (2012): 3-30

71. M.A. Migahed, M.M. El-Rabiei, H. Nady, M. Fathy, Synthesis, characterization of some ethoxylated tolyltriazole derivatives and evaluation of their performance as corrosion inhibitors for Cu-10Al alloy in seawater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 3741–3752

72. H. Nady, M.M. El-Rabiei, G.M. Abd El-Hafez, Electrochemical Stability of Cu–10Al–10Zn, Cu–10Al–10Ni, and Cu–10Ni–10Zn Ternary Alloys in Simulated Physiological Solutions, *J Bio Tribo Corros*, (2016) 2:28, DOI 10.1007/s40735-016-0058-8.

73. M.A. Migahed, M.M. El-Rabiei, H. Nady, M. Fathy, Synthesis, characterization of some ethoxylated tolyltriazole derivatives and evaluation of their performance as corrosion inhibitors for Cu-10Al alloy in seawater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 3741–3752., H. Nady, M.M. El-Rabiei, G.M. Abd El-Hafez, Electrochemical Stability of Cu–10Al–10Zn, Cu–10Al–10Ni, and Cu–10Ni–10Zn Ternary Alloys in Simulated Physiological Solutions, *J Bio Tribo Corros*, (2016) 2:28, DOI 10.1007/s40735-016-0058-8., M.A. Migahed, M.M. El-Rabiei, H. Nady, M. Fathy, Synthesis, characterization of some ethoxylated tolyltriazole derivatives and evaluation of their performance as corrosion inhibitors for Cu-10Al alloy in seawater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 3741–3752.

74. M.A. Migahed, M.M. El-Rabiei, H. Nady, M. Fathy, Synthesis, characterization of some ethoxylated tolyltriazole derivatives and evaluation of their performance as corrosion inhibitors for Cu-10Al alloy in seawater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2016) 3741–3752., H. Nady, M.M. El-Rabiei, G.M. Abd El-Hafez, Electrochemical Stability of Cu–10Al–10Zn, Cu–10Al–10Ni, and Cu–10Ni–10Zn Ternary Alloys in Simulated

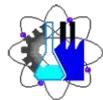
Physiological Solutions, *J Bio Tribo Corros*, (2016) 2:28, DOI 10.1007/s40735-016-0058-8.

75. A.M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Materials and Design*, 30 (2009) pp. 2425–2430.

76. A.M. Alfantazi, T.M. Ahmed, D. Tromans, Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Materials and Design*, 30 (2009) pp. 2425–2430.

77. Effect of Ag Addition on the Electrochemical Performance of Cu₁₀Al in Artificial Saliva”, R.J. Salgado-Salgado, J. Porcayo-Calderon, O. Sotelo-Mazon, R.A. Rodriguez-Diaz, G. Salinas-Solano, V.M. Salinas-Bravo, L. Martinez-Gomez, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Vol 2016, Article ID 4792583, 11 pages, DOI: 10.1155/2016/4792583.

78. K. Endo, H. Ohno, S. Asakura, Microstructure and anodic polarization behavior of experimental Ag-18Cu-15Pd-12Au alloy in aqueous sulfide solution, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14 (2003) pp. 427- 434.



Cuernavaca, Mor., a 24 de agosto de 2020

DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA
DRA. MAURA CASALES DÍAZ
DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ
DRA. YOLANDA FLORES VELÁZQUEZ
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

Comportamiento electroquímico de aleaciones Cu₁₀Al dopadas con elementos de tierras raras para aplicaciones odontológicas.

Que presenta (el) o (la) **C. ESMERALDA GABRIELA BELTRÁN CHAVEZ**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

ATENTAMENTE
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

| VOTO | NOMBRE | FIRMA |
|------|-------------------------------|-------|
| | DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ | |
| | DR. HORACIO MARTÍNEZ VALENCIA | |
| | DRA. MAURA CASALES DÍAZ | |
| | DRA. JOSEFINA VERGARA SÁNCHEZ | |
| | DRA. YOLANDA FLORES VELÁZQUEZ | |

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2020-08-24 19:20:31 | Firmante

qOERTXAhtbtxxW4TkeuBzvDj3OIDT7sBH8Y5URgNrn+D/CFYKY3MjYZRULhUWwbWBGocVYXMue1EFOKfwkjoUsMTGzr1ANWb1Ipy/pj8CUhpGkrUAPEt7OTgAYe6pwSL0+br8d6ppqEmh595H13ztGeFNiB9OY2nKU8NMViP4CKJcPIJPTOpzz9TtrduixrAmmU2+xjUh6h69Q937ro+r7xnF6EHi7aTxd4QX7RXrk+c0UrnVyfn79KB3ApxU/dz+gULi46t02zhfxWGrjn9S3f4xgWqy4mY7/+qdwGzM69+x0c/3bv0NDfc7vTsoEQB00pN3kTJfKDPI5x5MjcTgA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



d0ORm8

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/DyMsiTIsPfwGFg1t3tREQ36hekQlsgnl>





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

HORACIO MARTINEZ VALENCIA | Fecha:2020-08-25 18:07:24 | Firmante

A6+wQZAapPWellwLqUF6p9Q5jRMOqWieb3W32AuRjYBfmk39GOWq860MVNKAcbmjbFnO1c0L37YSfWkbW000Z5dYjW8O/emORlpcWHDcye4+/8Q2j6Lyuyjh6FM687OI5M1MD2uO2fyCRysOFvcVqLfb1Fq0wWlnbbbrWfVZe3ckaliEpVf+P8KDoYzs6NueFMgO6zOjPyqcg+K9An5pzc3/zv/sbUfufaOZ3kH3B+29axjnH1JlIvsaGkfyG2z5+kA65nZbUPO1wi+NUJTpRpM5zyuDeNrkegP32oHzGTixFL39dfmySipTk0ZDnTycTr4fE7h38n5e7XNQLGwQ==

MAURA CASALES DÍAZ | Fecha:2020-08-26 09:01:47 | Firmante

Y1rpezLVEao8+H9QNmAUCstd1qEQyEhdNZG8g0QbHNgsAJKWwayyJzMBnDd7HZiQzYLgxxKcvm0clm8uPYzNLM6H7R6amdRLG8Uo7g+9BMHx35SkO/CSMapgg4ICUTFkWSkR6iOplsEPi4emoGj1S/ExrJ8B80hGA5ECM1dFGn8MwxqTVvfy9BrwX4ra996owJBi+v553TAAyWznLYgJ+E/fH2ofBJPT8/NyW9LDDFTGcFiBD7YpAQoFRDrtcau6hqa+vsudxBzs5zxo5oWvenZxZ9dEhOLFwJu8fbkjQzAbPLX3Aj5HwpCnmr5aNBgJvLDUqrKMLI2mxEX9DA==

ROBERTO FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2020-08-27 21:03:43 | Firmante

pY2zdQX9jKmfyzyZk4ii90RYmDI9l+9tZbAZr3bK9GewHrjQsVYowlf9QxOly7MwueORyyL5T0ea4RN4orl+6wAGK28/G8lh/DekHzOhMFEHm3LJQqW+tyl/hQ0BbynYqkwrlYNh4YwTEMKZot8tMzyL0hLZPKChWILDxQIRrfQQ36A3E/cJecqbQ8aBCMq/e42dKwixAgEy46698+MKQLLq/bYRNxD9pYzO7pny5oDzgaVIZajWQJa2RxnltA+NMW6LTrWA3Nk73m/XSP7CjW4V73ZN6LpWBZ8CZTm24Zj1kuSkjiuceiAAzL3wvDzEMauWLvW4ZD/d2FdXLaf5w==

YOLANDA FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2020-08-31 22:40:27 | Firmante

U9h9RSZmmJkJot5BhtxDU6BzmISiXEC9AMNymP4kyU1cQRig4bWdcGvnc7vkcZPS717mwaNv7hK/kiUUH6I5LwrelKJbVvkBvbFai7EBXG1FtK5bBSowqIG4EhVizpNF+Mwj2QEeZg58/KPpQ0xKm9/TxW5zMv3D0d8wFK2XR8GhQzFFzxh4Tw6SvVeHdePQzBKsulfNiQnzK5d+WMqpDKkrkgYY5mclLz6lvdqY9HP02aUYEmHHqB7WqAdZ4WypACIx75/kuv eZIHAcQXkytJ2X/HvhJpKt+hvBzthoYZZwKJMO2N5WZ8C3TpBUZM1eKxhcPpZn6TRg+OyttA==

JOSEFINA VERGARA SANCHEZ | Fecha:2020-09-01 20:19:38 | Firmante

T3lfJ4AmgtsRih0BQRHiQbeNbrJ6P+IlE2Dewxp1b05phxMBNGkAJ4+cJnYVvVrE/ueEtHid0VPOvjabXbBmwWk01nSydqleu7Zs/2CPEgZm46DXWse9AcZbo0/n9sc1MPrUlyperDbv1QQWT8/j4UDg6tLwZAEef800rWwNsc8OSpLYfAV/hnHX5cylXZyj82IEvd9VW0xWVtGBU42c00kqMEerGTPPLPXjM7y8HW3BbuQyq7pmy17G5NxeaxbtZhtJtGLr0SWroYRZLuOY2nmY2KJzifOSHqOTqExJLv1YWHs11v5fBcjCuTBUoltw8Fhm+vs/A/KOMKlRynz+Vw==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



OryH0s

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/CmbYfeoX15SLy0Mv2VBA3CwRE5I2qabx>

